

УДК 538.224

© 1993

СПИН-ПОЛЯРИЗОВАННОЕ И СПИН-ОРБИТАЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МЕТОДЕ ЛППВ: ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ОПИСАНИЯ 3d-МЕТАЛЛОВ

А. В. Николаев, И. Т. Зураева, Г. В. Ионова, Б. В. Андреев

Предлагаются выражения для спин-поляризованного и спин-орбитального взаимодействия в методе линейных присоединенных плоских волн (ЛППВ), а также для оператора орбитального момента. Оба эффекта учитываются в одном базисе на одном уровне точности. Это позволяет проводить расчеты металлов с зонным магнетизмом и получить спиновый и орбитальный вклады в полный магнитный момент. Обсуждаются результаты расчетов 3d-металлов от ванадия до меди в ферромагнитном и парамагнитном состоянии.

С момента своего возникновения зонные методы расчета совершенствуются, с тем чтобы наилучшим образом описывать сложное электронное строение твердых тел. В настоящей статье предлагаются выражения для спин-поляризованного и спин-орбитального взаимодействия в методе линейных присоединенных плоских волн (ЛППВ) с учетом последних работ в данном направлении [1, 2].

Наиболее прямой способ учета спин-поляризованного взаимодействия заключается во введении двух потенциалов $V^\uparrow(x)$ и $V^\downarrow(x)$, отвечающих направлениям спина вверх и вниз. Поскольку в методе ЛППВ базисная функция зависит от формы потенциала, два типа потенциала для разных направлений спина приводят к удвоению базисного набора и, следовательно, к удвоению длительности счета. Далее в каждом базисном наборе можно учесть спин-орбитальное взаимодействие, но это будет соответствовать традиционной схеме учета двух взаимодействий в частном случае, когда спин-орбитальное спаривание меньше спин-поляризованного взаимодействия (3d-металлы).

Существуют, однако, интерметаллические соединения актинидов, для которых одинаково важны оба этих взаимодействия [3, 4]. На первый взгляд кажется, что спин-поляризацию и релятивистские эффекты нельзя учесть одновременно. В самом деле, для релятивистского описания требуется релятивистское квантовое число k и собственная функция уравнения Дирака представляет собой сложную комбинацию волновых функций, отвечающих определенному спину и орбитальному числу l . В то же время спин-поляризованное взаимодействие, которое описывает ферромагнитные и антиферромагнитные эффекты, исходит из состояний с определенным спином. Но тем не менее оба эффекта можно учесть одновременно на одном уровне точности и в одном базисе. Простое объяснение тому, почему это возможно, заключается в следующем: Релятивистские эффекты в твердых телах связаны с большим зарядом и глубоким потенциалом (именно поэтому они наиболее важны для актинидов, которые расположены в конце Периодической таблицы), и поэтому область, где их учет необходим, ограничивается в пространстве областью внутри МТ-сферы. В межсферной области, где потенциал равен нулю или варьируется вблизи нуля (в случае учета полного потенциала метода ЛППВ), зонная волновая функция представляет собой линей-

ную комбинацию плоских волн, которые характеризуются определенным значением спина.

Таким образом, представляется целесообразным и при учете релятивистских эффектов сохранить спин в качестве «хорошего» квантового числа. При этом релятивистские эффекты разбиваются на две группы. Первая группа учитывается на этапе решения модифицированного уравнения Дирака в эффективном потенциале [5-7], а второе взаимодействие — это спин-орбитальное спаривание, которое учитывается в нерелятивистском базисе [5, 7].

Как известно, волновая функция в ЛППВ представляет собой плоскую волну в межсферной области, к которой гладким образом (т. е. исходя из условий непрерывности волновой функции и ее первой производной) на маффин-тин (МТ) сфере присоединяется линейная комбинация решения уравнения Шредингера или Дирака в центрально-симметричном поле и его производной по энергии [8, 7]

$$|j\rangle = \begin{cases} \Omega_0^{-1/2} \exp(i\bar{\mathbf{k}}_j \bar{\mathbf{r}}), \\ \sum_l C_0 l^i (a_l u_l(E_l, r) + b_l \dot{u}_l(E_l, r)) Y_l(\hat{\mathbf{k}}_j) Y_l(\hat{\mathbf{r}}), \end{cases}$$

где Ω_0 — объем элементарной ячейки, $\bar{\mathbf{k}}_j = \bar{\mathbf{k}} + \bar{\mathbf{G}}_j$, $\bar{\mathbf{k}}$ — волновой вектор, \mathbf{G}_j — вектор обратной решетки, $u_l(E_l, r)$ — решение радиального уравнения Дирака (большая компонента) для энергии E_l , $\dot{u}_l(E_l, r)$ — производная по энергии, $C_0 = 4\pi R_{\text{МТ}}^2 \Omega_0^{-1/2}$.

Рассмотрим матричные элементы оператора орбитального момента \hat{L} . Так как (см. [9])

$$4\pi \sum m Y_{lm}(\hat{\mathbf{k}}_j) Y_{lm}(\hat{\mathbf{k}}_j) = (2l+1) L_z^l P_l(\hat{\mathbf{k}}_j \hat{\mathbf{k}}_j) = -(2l+1) i [\mathbf{k}_i \times \mathbf{k}_j]_z P_l'(\hat{\mathbf{k}}_j \hat{\mathbf{k}}_j),$$

то

$$\langle j | L_z | i \rangle = CZ, \quad (1)$$

где

$$C = C_1 \sum_l (A_l + B_l N_l) (2l+1) P_l'(\mathbf{k}_i \mathbf{k}_j) Z,$$

$$C_1 = C_0^2 / 4\pi,$$

$$A_l = a_l(\mathbf{k}_i) a_l(\mathbf{k}_j),$$

$$B_l = b_l(\mathbf{k}_i) b_l(\mathbf{k}_j),$$

$$N_l = \int dr r^2 |\dot{u}_l(E_l, r)|^2,$$

$Z = [\mathbf{k}_i \times \mathbf{k}_j]_z$, $P_l(x)$, $P_l'(x)$ — полиномы Лежандра и их производные.

Аналогично, учитывая, что [9]

$$L_z^l P_l(\hat{\mathbf{k}}_i \hat{\mathbf{k}}_j) = -i P_l'(\hat{\mathbf{k}}_i \hat{\mathbf{k}}_j) \{ [\mathbf{k}_i \times \mathbf{k}_j]_x - i [\mathbf{k}_i \times \mathbf{k}_j]_y \},$$

получаем, что матричные элементы $\langle j | L_x | i \rangle$ будут иметь вид (1) с заменой Z на $Z^- = -[\mathbf{k}_i \times \mathbf{k}_j]_y + i [\mathbf{k}_i \times \mathbf{k}_j]_x$.

Отсюда легко получить выражения для $\langle j | L_x | i \rangle$, а также $\langle j | L_x | i \rangle = CX$ и $\langle j | L_y | i \rangle = CY$, где $X = i [\mathbf{k}_i \times \mathbf{k}_j]_x$, $Y = i [\mathbf{k}_i \times \mathbf{k}_j]_y$.

Теперь получим выражение для матричных элементов оператора спин-орбитального взаимодействия. Так как [5, 7]

$$\hat{H}_{SO} = \frac{V'(r)}{r} \frac{u_l}{(2Mc)^2} \bar{\sigma} \bar{L} \sim \begin{bmatrix} L_z & L^+ \\ L^- & -L_z \end{bmatrix},$$

то

$$\langle j_m | H_{SO} | i_n \rangle = \sum_l (2l+1) R_{ij}^l P_l'(k_i k_j) D_{mn}^{lj}, \quad (2)$$

где

$$D^{lj} = \begin{bmatrix} Zi & Y + Xi \\ -Y + Xi & -Zi \end{bmatrix},$$

m, n — спиновые индексы,

$$R_{ij}^l = C_1 (A \zeta^l + AB \dot{\zeta}^l + B \dot{\zeta}^l),$$

$$AB_l = a_l(k_i) b_l(k_j) + b_l(k_i) a_l(k_j),$$

$$\zeta^l = \int_0^{R_{MT}} dr P_l^2 \left(\frac{1}{2Mc} \right)^2 \frac{1}{r} V'(r),$$

$$\dot{\zeta}^l = \int_0^{R_{MT}} dr P_l \dot{P}_l \left(\frac{1}{2Mc} \right)^2 \frac{1}{r} V'(r),$$

$$\dot{\zeta}^l = \int_0^{R_{MT}} dr \dot{P}_l^2 \left(\frac{1}{2Mc} \right)^2 \frac{1}{r} V'(r),$$

$P_l = ru_l(E_l, r)$, \dot{P}_l — производная по энергии от волновой функции.

Данная методика была апробирована при расчетах парамагнитных актинидных металлов от тория до протактиния и хорошо себя зарекомендовала [10].

Оказалось, что в том же базисе, в котором получено выражение для спин-орбитального взаимодействия, можно описывать и зонные магнитные эффекты, обусловленные спин-поляризованным взаимодействием. Для этого вместо двух потенциалов в каждой МТ-сфере $V^\uparrow(x)$ и $V^\downarrow(x)$ нужно ввести один $V_0(x) = 1/2 (V^\uparrow(x) + V^\downarrow(x))$, а спин-поляризационные эффекты описывать с помощью гамильтониана

$$H_{sp} = \sigma H(x), \quad (3)$$

где $H(x) = 1/2n (V^\uparrow(x) - V^\downarrow(x))$, $n = (n_x, n_y, n_z)$ — направление намагниченности [1, 11].

По форме выражение (3) напоминает взаимодействие магнитного момента с внешним магнитным полем $\vec{B} = \vec{H}(x)/\mu_B$. \vec{B} можно трактовать как внутреннее магнитное поле, обусловленное несовпадением электронной плотности со спином вверх $\rho_\uparrow(x)$ и вниз $\rho_\downarrow(x)$. Базисные функции ЛППВ вычисляются в потенциале $V_0(x)$, а матричные элементы спин-поляризованного взаимодействия в этом базисе будут такими:

$$\langle j_m | H_{sp} | i_n \rangle = \sum_l (2l + 1) S'_{lj} P_l(k_i k_j) M_{mn} + H_{out} F(k_i - k_j), \quad (4)$$

$$M = \begin{bmatrix} n_z & n_x - in_y \\ n_x + in_y & -n_z \end{bmatrix},$$

$$S'_{ij} = C_1 (A_l h^l + AB_l \dot{h}^l + B \ddot{h}^l),$$

$$h^l = \int_0^{R_{MT}} dr P_l^2 H(r),$$

$$\dot{h}^l = \int_0^{R_{MT}} dr P_l \dot{P}_l H(r), \quad \ddot{h}^l = \int_0^{R_{MT}} dr P_l^2 \ddot{H}(r).$$

Второе слагаемое выражения (4) соответствует интегрированию в межсферной области: H_{out} — полуразность потенциалов в этой области, а $F(k_i - k_j)$ — стандартный интеграл перекрытия [7].

Чем больше выбирается базис, тем точнее описываются как спин-орбитальное, так и спин-поляризованное взаимодействия. Важно при этом отметить, что оба взаимодействия описываются одновременно на одном уровне точности.

При одновременном учете обоих взаимодействий возникает несколько важных эффектов.

1) Появление магнитной анизотропии. Как спин-орбитальное, так и спин-поляризованное взаимодействия по отдельности не зависят от выбора координатных осей. В обоих случаях энергетический спектр и парциальные заряды l -типа будут одни и те же. Однако при одновременном учете этих взаимодействий инвариантность по отношению к выбору оси намагничивания Z' нарушается. Связано это с тем обстоятельством, что матричные элементы этих взаимодействий при повороте в трехмерном пространстве преобразуются существенно различным образом.

Появление анизотропии приводит к значительному увеличению неприводимой части зоны Бриллюэна (НЧЗБ), поскольку с нарушением симметрии изменяется точечная группа кристалла. К примеру, НЧЗБ, которая для ГЦК и ОЦК структур составляет 1/48 часть зоны Бриллюэна, в общем случае произвольного направления намагниченности Z' увеличивается в 24 раза в составит 1/2 часть (ЗБ). Множитель 1/2 связан с симметрией по отношению к изменению направления спина на противоположное. Однако если ось намагничивания Z' совпадает с осью Z , то НЧЗБ увеличивается всего в 3 раза.

2) Второй эффект связан с появлением орбитального момента вдоль оси Z' , что является следствием появления анизотропии [1, 12]. Орбитальный момент индуцируется через спин-орбитальное взаимодействие.

Результаты расчетов $3d$ -металлов по предложенной схеме приведены в таблице. Основные технические параметры расчетов описаны в работе [10].

Как и следовало ожидать, предложенная схема хорошо работает для таких металлов, как Fe, Co, Ni, т. е. для элементов, которые являются зонными ферромагнетиками. Когда в начале итерационного процесса был задан ненулевой магнитный момент на меди, в результате процедуры самосогласования в конце концов получилось $V^l(x) = V_l(x)$ и $H \equiv 0$ с относительной точностью, лучшей, чем 10^{-3} . Таким образом, медь является парамагнитным металлом. Сравнивая результаты для плотности электронных состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ для парамагнитного (обычного) и ферромагнитного (спин-поляризованного) состояния, убеждаемся, что у железа и никеля эта величина уменьшается в несколько раз. Если сравнить эту же величину $N(E_F)$ для ферромагнитного состояния в

Основные результаты расчетов

Здесь A — постоянная решетки в Å; $N(E_F)_п$ и $N(E_F)_ф$ — плотности состояний в парамагнитном и ферромагнитном состояниях в эл. сост./эВ · атом; M_S и M_L — спиновый и орбитальный моменты в μ_B , $E_ф - E_п$ — разница между полными энергиями в ферромагнитном и парамагнитном состояниях в эВ

Металл	Тип решетки	A	$N(E_F)_п$	$N(E_F)_ф$	M_S	M_L	$E_ф - E_п$
V	ОЦК	3.0282	1.88	1.94	0.27	0.01	-0.02
Cr	ОЦК	2.884	0.71	0.705	0.17	0.001	0.17
δ -Mn	ОЦК	2.9322	2.96	2.44	0.96	-0.03	-0.08
Fe	ОЦК	2.86645	4.35	1.17	2.15	0.06	-0.14
β -Co	ГЦК	3.5442	2.37	2.01	1.46	0.09	-0.10
Ni	ГЦК	3.52387	4.49	1.96	0.65	0.08	-0.003
Cu	ГЦК	3.6182	0.31	0.31	0.00	0.03	-0.00

соответствующих единицах измерения — мДж/(K² · моль), которую будем обозначать как γ^* , с экспериментальным значением электронной теплоемкости γ для этих элементов, то получим $\gamma/\gamma^* = 1.8$ (Fe), 0.99 (Co), 1.54 (Ni), 0.95 (Cu). Таким образом, наибольшее увеличение эффективной массы за счет корреляционных эффектов и электрон-фононного взаимодействия наблюдается для Fe и Ni, что, вероятно, связано с большими значениями $N(E_F)$ для этих элементов в парамагнитном состоянии.

Гораздо больше трудностей возникло при расчетах первой половины металлов 3d-серии (от Ti до Mn). Так, в отличие от меди основное состояние ванадия оказалось ферромагнитным с небольшим, но отличным от нуля магнитным моментом (см. таблицу). Отношение γ/γ^* у ванадия также необычно велико: 2.0 для парамагнитной и 1.94 для ферромагнитной фазы. Видимо, на формирование зонной структуры ванадия оказывают влияние многочастичные эффекты, которые приводят к разупорядочению магнитных моментов.

У следующего за ванадием в 3d-ряду хрома магнитный момент оказался еще меньше, чем у ванадия, а полная энергия с учетом релаксации остова для ферромагнитного состояния оказалась больше полной энергии парамагнитного состояния (см. таблицу). Это связано с тем, что в основном состоянии хром является антиферромагнитным металлом. У марганца, единственного из рассчитанных 3d-металлов, орбитальный момент направлен противоположно спиновому. В целом тем не менее электронная структура основного состояния V, Cr и Mn требует дополнительного изучения.

Что касается энергий когезии для этих элементов, то они оказались в несколько раз больше, чем полученные экспериментальным способом. Так, для ванадия рассчитанная энергия когезии 19.3 эВ более чем в три раза превышает экспериментальную — 5.3 эВ. Это расхождение, однако, связано с тем обстоятельством, что, во-первых, в методе ЛППВ полную энергию трудно вычислить, поскольку в отличие от других методов существует межзельная область и, кроме того, учитывается дальнедействующее кулоновское взаимодействие. Во-вторых, энергия когезии — это разница полной энергии кристалла и атома, т. е. двух очень больших величин существенно разных электронных систем, и поэтому даже небольшая относительная ошибка при их вычислении приводит к значительным погрешностям в энергии когезии. Тем не менее качественно изменение энергии когезии оказывается правильным.

В последнем столбце таблицы приведена разница в полных энергиях ферромагнитной и парамагнитной фаз 3d-металлов. Хотя это тоже маленькие величины, они, возможно, правильно описывают энергии, поскольку получены в одном и том же приближении, и поэтому систематические ошибки должны при вычитании компенсироваться.

И в заключение несколько замечаний по поводу самосогласованного внутреннего магнитного поля \bar{H} . Это поле, очевидно, обладает общими недостатками, связанными с концепцией самосогласованного взаимодействия. Зонные электроны, с одной стороны, испытывают на себе влияние поля \bar{H} , а с другой стороны, сами же его создают. Поэтому в данном взаимодействии присутствует элемент самодействия, т. е. действия на себя, который является нефизическим. Его, вероятно, можно исключить подобно тому, как сейчас делается поправка на самодействие электронов в самосогласованном потенциале $V(x)$ [12].

Эта работа является частью научных исследований, проводимых согласно постановлению Президиума АН СССР от 28.12.90 № 1335 (Проект № 26). Один из авторов (А. В. Н.) благодарит И. В. Соловьева за плодотворные дискуссии.

Список литературы

- [1] Соловьев И. В., Лихтенштейн А. И., Антропов В. П., Губанов В. А. // *Металлофизика*. 1990. Т. 12. № 2. С. 10—18.
- [2] Norman M. R., Koelling D. D. // *Phys. Rev. B*. 1986. V. 33. N 6. P. 3803—3809.
- [3] Brooks M. S. S., Kelly P. J. // *Phys. Rev. Lett.* 1983. V. 51. N 18. P. 1708—1711.
- [4] Brooks M. S. S., Johansson B., Skriver H. L. // *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides* / Ed. A. J. Freeman and G. H. Lander. North—Holland, Amsterdam, 1984. V. 1. P. 153—269.
- [5] Koelling D. D., Harmon B. N. // *J. Phys. C.: Solid State Phys.* 1977. V. 10. N 16. P. 3107—3114.
- [6] McDonald A. H., Pickett W. E., Koelling D. D. // *J. Phys. C.: Solid State Phys.* 1980. V. 13. N 14. P. 2675—2683.
- [7] Немошкаленко В. В., Антонов В. Н. *Методы вычислительной физики в теории твердого тела*. Киев: Наукова думка, 1985. 406 с.
- [8] Koelling D. D., Arbman G. O. // *J. Phys. F.: Metal Phys.* 1975. V. 5. N 11. P. 2041—2054.
- [9] Loucks T. L. *Augmented plane wave method*. New York: Benjamin, 1967. 155 p.
- [10] Nikolaev A. V., Ionova G. V. // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1991. V. 167. P. 613—623.
- [11] Соловьев И. В., Шик А. Б., Антропов В. П., Лихтенштейн А. И., Губанов В. А., Andersen O. K. // *ФТТ*. 1989. Т. 31. № 8. С. 13—19.
- [12] Perdew J. P., Zunger A. // *Phys. Rev. B*. 1981. V. 23. P. 5016.

Институт физической химии РАН
Москва

Поступило в Редакцию
18 сентября 1992 г.