

## Перекрытие локализованных орбиталей и зоны изоляторов под давлением

© В.Г. Барьяхтар\*, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая, Ю.В. Еремейченкова

\* Институт магнетизма Академии наук Украины,  
252142 Киев, Украина  
Донецкий физико-технический институт Академии наук Украины,  
340114 Донецк, Украина

(Поступила в Редакцию 8 января 1998 г.)

Предлагается реализация нового, основанного на кластерном разложении по группам атомов, метода расчета энергетических спектров сильно сжатых изоляторов. Зависимости от сжатия спектров как зоны проводимости, так и валентных зон однозначно определяются только величинами интегралов перекрытия орбиталей пары изолированных атомов. Интегралы перекрытия и определяемые ими матрицы рассчитаны численно для кристаллов инертных газов, анализируются их свойства и величины при различных постоянных решетки. На примере неона проведены и обсуждаются численные расчеты зон сжатого кристалла в различных предлагаемых моделях.

Современные теоретические исследования свойств изоляторов под давлением ведутся в двух направлениях. В первом, квантово-химическом (см., например, [1] для кристаллов инертных газов), рассматривается отдельный атом в кристалле и рассчитывается полная энергия кристалла. Второе направление посвящено расчету зонной структуры. Сюда относятся расчеты в рамках теории функционала плотности [2–4], метода функций Грина [5,6], а также методов использующих muffin-tin (MT) приближение (ППВ, ККР, ЛМТО и т.д.) [7,8]. Общей чертой вышеперечисленных методов является использование специфических приближений для кристаллического потенциала, применимость которых к сжатым кристаллам неясна.

Чтобы избежать неконтролируемых приближений, для расчета зон под давлением нужно выполнить несколько условий: 1) для расчета энергетического спектра занятых состояний могут быть использованы методы, опирающиеся на базисы локализованных орбиталей (ЛО), а для расчета зон проводимости наиболее приемлем модифицированный [9–11] метод ОПВ [12]; 2) в методе ОПВ состояния заполненных зон необходимо описывать функциями Ванье кристалла; 3) необходима достаточно точная ортогонализация базисных локализованных орбиталей друг к другу и к ОПВ.

Второе и третье требования в [9–11] были выполнены приближенно — в первом порядке по интегралам перекрытия (ИП)

$$S_{\alpha\beta}^{\text{lm}} = \langle l\alpha | m\beta \rangle \quad (1)$$

атомных орбиталей  $\varphi_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{l}) = |l\alpha\rangle$ . Валентные зоны рассчитывались в [9] довольно грубо. Хотя нужно заметить, что их зависимость от давления [9–11], по видимому, воспроизведена верно. Это связано в первую очередь с тем, что в [9–11] была построена теория без подгоночных параметров и без традиционных приближений ( $X_{\alpha}$ -приближение, приближение локальных псевдопотенциалов и т.д.). В рамках этой

теории был предсказан переход изолятор–металл при  $\Delta V/V_0 = 0.77 \pm 0.02$ .

Дальнейшим развитием теории, удовлетворяющим вышеперечисленным положениям, является применение точной ортогонализации по Левдину [13–15] базисных ЛО и кластерного разложения (СЕ) [14–16]. Необходимость применения кластерного разложения (вместо первого порядка по ИП) вызвана тем, что при больших сжатиях ИП становятся достаточно большими. Даже в самом нижнем порядке СЕ содержится суммирование определенной подпоследовательности ряда по ИП [16,17] и тем самым снимается ограничение  $|S| \ll 1$ , являющееся основным в теории [9–11,18].

В настоящей работе мы ограничимся только рассмотрением идеальных кристаллов инертных газов (КИГ) при больших сжатиях. В КИГ был предсказан, обнаружен и исследован переход изолятор–металл (металлизация), а также структурные фазовые переходы [19–21]. Наиболее доступным для эксперимента оказался Хе. Металлизация Хе происходит в ГПУ-фазе при 1.5 Mbar (молярный объем  $\nu_{\mu} = 10.2 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ) [20]. Согласно [21], Хе переходит в металлическое состояние также в ГПУ-структуре при 1.32 Mbar ( $\nu_{\mu} = 10.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ).

Для расчета зон проводимости диэлектрика под давлением в настоящей работе предлагается метод СЕОРВ. Однако в отличие от [9–11] функции Ванье занятых состояний аппроксимируются линейными комбинациями ортогонализированных по Левдину [13] атомных орбиталей с применением кластерного разложения для их вычисления.

Основная идея настоящей работы заключается в том, что эффективный потенциал, необходимый для расчета зонных и термодинамических характеристик, определяется только интегралами перекрытия  $S$  орбиталей изолированного атома. Мы исследуем также поведение  $S$  и зон с уменьшением межатомного расстояния  $d$  (на примере КИГ).

## 1. Базис и кластерное разложение

Начнем с рассмотрения заполненных состояний в кристалле [16,17]. Для системы невзаимодействующих атомов естественным набором одноэлектронных волновых функций являются функции заполненных хартри-фоковских состояний электронов в атоме  $|\mathbf{l}\alpha\rangle$ . Здесь  $\mathbf{l}$  пренебрегает все узлы (ячейки) кристалла от единицы до  $N$ . Номер орбитали  $\alpha$  меняется от единицы до  $Z/2$  ( $Z$  — число электронов в атоме кристалла; для простоты рассматриваем только монокристаллы), т. е.  $\alpha$  — это фактически набор  $nl$  главного и орбитального квантовых чисел.

Введем атомные орбитали  $|\mathbf{l}\alpha\rangle_{\text{СЕ}}$ , ортогонализированные друг другу по Левдину [13], и матрицы  $\mathcal{P}$  и  $P$ , которые понадобятся нам для дальнейшего рассмотрения,

$$|\mathbf{l}\alpha\rangle_{\text{СЕ}} = \sum_{\mathbf{m}\beta} (T^{-1/2})_{\beta\alpha}^{\mathbf{m}\mathbf{l}} |\mathbf{m}\beta\rangle = |\mathbf{l}\alpha\rangle - \sum_{\mathbf{m}\beta} \mathcal{P}_{\beta\alpha}^{\mathbf{m}\mathbf{l}} |\mathbf{m}\beta\rangle,$$

$$\mathcal{P} = I - T^{-1/2}, \quad P = I - T^{-1} \quad (2)$$

(через  $P$  выражается одночастичная матрица плотности кристалла). Метрическая матрица  $T_{\beta\alpha}^{\mathbf{m}\mathbf{l}}$ , по определению, равна

$$T_{\beta\alpha}^{\mathbf{m}\mathbf{l}} = \begin{cases} \langle \mathbf{l}\alpha | \mathbf{m}\beta \rangle, & \mathbf{l} \neq \mathbf{m}, \\ \delta_{\mathbf{l}\mathbf{m}} \delta_{\alpha\beta}, & \mathbf{l} = \mathbf{m}, \end{cases} \quad T = I + S, \quad S = S^+. \quad (3)$$

Матрица  $T$  определена в пространстве атомных орбиталей, центрированных на узлах решетки [14,15,22],  $I$  — единичная матрица.

Для нахождения матриц  $\mathcal{P}$  и  $P$  целесообразно использовать кластерное разложение. Такое разложение для матрицы плотности (т. е. для  $P$ ) было предложено в [14] (см. также [15,22]), а для матрицы  $\mathcal{P}$  — в [16,17]. Смысл СЕ удобно пояснить на примере нескольких его самых нижних порядков (подробности общей теории см. в [16,17]). Первый порядок для величины  $A$  содержит двухчастичные кластеры (2С-приближение)

$$A^{(2)} = \sum_{\mathbf{l} < \mathbf{m}} A[\mathbf{l}, \mathbf{m}], \quad (4)$$

где  $A[\mathbf{l}, \mathbf{m}]$  — двухчастичный кластер. Каждое слагаемое в (4) точно учитывает перекрытие орбиталей внутри соответствующего двухчастичного кластера. Один набор таких кластеров перебирает весь кристалл. Второй порядок (приближение трехчастичных кластеров) имеет вид

$$A^{(3)} = \sum_{\mathbf{l} < \mathbf{m} < \mathbf{n}} \{ A[\mathbf{l}, \mathbf{m}, \mathbf{n}] - A[\mathbf{l}, \mathbf{m}] - A[\mathbf{m}, \mathbf{n}] - A[\mathbf{l}, \mathbf{n}] \}. \quad (5)$$

Каждое из слагаемых (5) содержит точный вклад парного перекрытия внутри трехчастичного кластера за вычетом всевозможных точных вкладов двухчастичных кластеров, содержащихся в данном трехчастичном. Аналогичную

структуру имеют члены всех последующих порядков СЕ, так что

$$A = A^{(2)} + A^{(3)} + \dots + A^{(N)},$$

причем все слагаемые, кроме  $A^{(N)} A[\mathbf{l}_1 \dots \mathbf{l}_N]$ , взаимно уничтожаются и останется  $A = A^{(N)}$  (см. подробнее [14,22]). Преимущество СЕ состоит в том, что его можно оборвать при малом числе членов, избежав тем самым вычислений с матрицей  $T$  порядка  $L \times L$  ( $L$  — размер кристалла).

В данной работе мы ограничимся приближением двухчастичных кластеров. В интересующем нас случае расчета зонной структуры

$$A = \begin{cases} \mathcal{P}; & A[\mathbf{m}, \mathbf{n}] = I - T[\mathbf{m}, \mathbf{n}]^{-1/2}, \\ P; & A[\mathbf{m}, \mathbf{n}] = I - T[\mathbf{m}, \mathbf{n}]^{-1}, \end{cases} \quad (6)$$

$$T[\mathbf{m}, \mathbf{n}]_{\alpha\beta}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'} = \begin{cases} S_{\alpha\beta}^{\mathbf{l}\mathbf{l}'}; & \mathbf{l} \text{ и } \mathbf{l}' [\mathbf{m}, \mathbf{n}], \\ \delta_{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \delta_{\alpha\beta}; & \mathbf{l} \text{ и/или } \mathbf{l}' [\mathbf{m}, \mathbf{n}]. \end{cases} \quad (7)$$

Таким образом, при использовании приближения двухчастичных кластеров задача ортогонализации по Левдину атомных орбиталей всего кристалла сводится к аналогичной задаче для соответствующих двухатомных кластеров.

## 2. Зонная структура

Одночастичное уравнение Шредингера (уравнение Хартри–Фока) зонного электрона с блоховской функцией  $\psi_{\mathbf{k}}$  есть

$$\left[ \hat{T} + \sum_{\mathbf{l}} V_{ne}^{\mathbf{l}} + 2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}'|\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right] \Psi_{\mathbf{k}\nu}(\mathbf{r}) - \int \frac{\rho(\mathbf{r}'|\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \varepsilon_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}\nu}. \quad (8)$$

В методе Хартри–Фока матрица плотности  $\rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}')$  в (8) сама зависит от искомым функций  $\psi_{\mathbf{k}\nu}$ . Однако обычно (см. [12]) все слагаемые в левой части, кроме оператора кинетической энергии  $\hat{T} = (\hbar^2/2m)\nabla^2$ , обозначаются как потенциал  $V^{\mathbf{l}}$ , действующий одинаково на любой электрон и удовлетворяющий основному допущению зонных расчетов,

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{l}} V(\mathbf{r} - \mathbf{l}). \quad (9)$$

Этот подход используется в методе СЕЛО [16], обсуждаемом далее. Более гибкой является схема, в которой одоэлектронный потенциал  $V(\mathbf{r})$  строится различным образом для занятых (валентных зон) и свободных (зоны проводимости) состояний. Рассмотрим именно эту ситуацию, считая, что в изоляторе занятые состояния описываются в базисе локализованных орбиталей  $|\mathbf{l}\alpha\rangle_{\text{СЕ}}$ , а зону проводимости можно описать в рамках метода ОПВ.

Волновая функция заполненных состояний электронов в кристалле в одночастичном подходе есть слэтеровский детерминант [15] со столбцами (строками) из одноэлектронных функций: блоховских или Ванье. Координатная часть этого детерминанта образуется в нашем случае из блоховских функций валентных электронов  $|\mathbf{k}\nu\rangle$  ( $\mathbf{k}$  — волновой вектор,  $\nu$  — номер заполненной зоны), построенных по обычным [12] правилам из ортогонального базиса  $|\alpha\rangle_{\text{СЕ}}$ , т. е.

$$|\mathbf{k}\nu\rangle = N^{-1/2} \sum_{\alpha} C_{\alpha\nu} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{l}) |\alpha\rangle_{\text{СЕ}}, \quad (10)$$

где  $C_{\alpha\nu}$  — вариационные параметры, подлежащие определению.

Гамильтониан  $H$  задачи есть

$$H = \sum_i h_i + \sum_{i<j} v_C(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j), \quad h_i = T_i + V_i, \quad (11)$$

где  $T_i$  и  $V_i$  — оператор кинетической энергии и одноэлектронный потенциал, действующий на  $i$ -й электрон со стороны ядер,  $v_C(r) = e^2/r$ .

Проведя ряд очевидных преобразований, приводим секулярное уравнение для нахождения энергии  $E_{\mathbf{k}\nu}$  и волновых функций  $C_{\alpha\nu}$  валентных зон к следующему виду:

$$\sum_{\beta} [V_{\alpha\beta}(\mathbf{k}; \{C\}) + \delta_{\alpha\beta}(\varepsilon_{\beta} - E_{\mathbf{k}\nu})] C_{\beta\nu} = 0; \quad (12)$$

это уравнение при  $V_{\alpha\beta} = 0$  дает уровни энергии изолированного атома  $\varepsilon_{\beta}$ . В (12) одноэлектронный потенциал  $V_{\alpha\beta}$  обращается в нуль при  $S_{\alpha\beta}^{\text{lm}} = 0$ . Система уравнений (12) одинаково пригодна для любого метода, базис которого представляет собой набор локализованных орбиталей. Она пригодна для подходов Хартри–Фока (HF), дырочных зон или LCAO (см. [23]). В подходе СЕНФ потенциал  $V_{\alpha\beta}$  имеет вид

$$\begin{aligned} V_{\alpha\beta}(\mathbf{k}; C) = & \varepsilon_{\alpha} S_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) + N^{-1} \sum_{\mathbf{l}, \mathbf{n}} \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{l} - \mathbf{n})] \\ & \times \left\{ \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{n}} \langle \alpha | v_a^{\mathbf{m}} | \mathbf{n} \beta \rangle + (V^{(1)}[\mathcal{P}])_{\alpha\beta}^{\text{ln}} \right. \\ & \left. + (V^{(2)}[\mathcal{P}; C])_{\alpha\beta}^{\text{ln}} \right\}, \quad (13) \end{aligned}$$

где

$$S_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{h} \neq 0} S_{\alpha\beta}^{\text{h0}} \exp[i\mathbf{k}\mathbf{h}], \quad (14)$$

$v_a$  — самосогласованный потенциал нейтрального атома,  $S_{\alpha\beta}^{\text{h0}}$  дается формулой (1). Слагаемые кристаллического потенциала  $V_{\alpha\beta}(\mathbf{k}; C)$  в (12) приведены в Приложении. При вычислении дырочных зон [18] нужно положить в (13)  $V^{(2)} = 0$ , а в методах СЕЛО и LCAO — кроме этого часть слагаемых из  $V^{(1)}$  (см. Приложение). Потенциал  $V^{(1)}$  является функцией от матрицы  $\mathcal{P}$  и обращается в нуль при  $\mathcal{P} = 0$  (или  $S = 0$ ). Он имеет вид

$$V^{(1)}[\mathcal{P}] = V_h^{(1)}[\mathcal{P}] + V_{ee}^{(1)}[\mathcal{P}]. \quad (15)$$

Выражения для  $V_h^{(1)}$  и  $V_{ee}^{(1)}$  приведены в Приложении. Потенциал  $V^{(2)}$  зависит от перекрытия базисных функций непосредственно через  $\mathcal{P}$  и неявно через вариационные параметры  $C_{\alpha\nu}$  (см. Приложение). Потенциал  $V^{(2)}$  является прямым следствием нелинейности уравнений Хартри–Фока.

Теперь рассмотрим зоны проводимости и кратко опишем метод СЕОРW [16,17]. Пробные функции зон проводимости  $|k\rangle$  строятся из ортогонализированных волн

$$|k\rangle_{\text{СЕОРW}} = \left( 1 - \sum_{\mathbf{k}'\nu} |\mathbf{k}'\nu\rangle \langle \mathbf{k}'\nu| \right) |k\rangle \quad (16)$$

как

$$|k\rangle = \sum_{\mathbf{g}} a_{\mathbf{g}}(\mathbf{k}) |\mathbf{k} + \mathbf{g}\rangle_{\text{СЕОРW}}, \quad (17)$$

где  $a_{\mathbf{g}}(\mathbf{k})$  — вариационные параметры,  $|\mathbf{k}\nu\rangle$  — функции заполненных зон (10).

Секулярное уравнение для нахождения спектра  $E_{\mathbf{k}c}$  и функций  $a_{\mathbf{g}}(\mathbf{k})$  имеет вид

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{g}'} \left\{ \left[ \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{g}')^2 - E_{\mathbf{k}c} \right] \delta_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} + V_C(\mathbf{g}' - \mathbf{g}) \right. \\ \left. + V_{\text{ex}}(\mathbf{k} + \mathbf{g}', \mathbf{k} + \mathbf{g}) \right. \\ \left. + V_{\text{PK}}(\mathbf{k} + \mathbf{g}'; \mathbf{k} + \mathbf{g}) \right\} a_{\mathbf{g}'}(\mathbf{k}) = 0. \quad (18) \end{aligned}$$

Здесь  $V_C$ ,  $V_{\text{ex}}$ ,  $V_{\text{PK}}$  — формфакторы кулоновского, обменного потенциалов и потенциала Филлипса–Клеймана. Выражения для этих величин в кластерном подходе приведены и подробно обсуждаются в [16]. В настоящей работе мы лишь обсудим их зависимость от ИП.

Коэффициенты уравнения (18) зависят от ИП через так называемый решеточный Фурье-образ матриц  $\mathcal{P}$  и  $\mathcal{P}$ . В общем виде

$$A_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{h}} A_{\alpha\beta}^{\text{h0}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{h}), \quad (19)$$

$A = S, \mathcal{P}, P$ ,  $\alpha, \beta = 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$  для Ne, обсуждаемого далее. Матрицы  $A_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  можно выразить через базовые ИП  $A_{\alpha\beta}^{\text{h0}}$  ( $\mathbf{h} = \sqrt{2}(0, 0, 1)$ )

$$A_{\alpha\beta}^{\text{h0}} \begin{Bmatrix} S_{\alpha\beta} \\ \mathcal{P}_{\alpha\beta} \\ P_{\alpha\beta} \end{Bmatrix} = A_{\sigma}, A_{\pi}, A_{ns,2p}, A_{ns,ms},$$

где  $n = 1, 2$ ,  $A_{\sigma} = A_{2p_z, 2p_z}$ ,  $A_{\pi} = A_{2p_x, 2p_x}$ ,  $A_{ns,2p} = -A_{2p, ns}$ . Величины  $A_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  (19) в приближении ближайших соседей равны:

1)  $s$ – $s$ -перекрытия

$$A_{ns,ms}(\mathbf{k}) = \gamma^{ss}(\mathbf{k}) A_{ns,ms}, \quad (20a)$$

2)  $s$ – $p$ -перекрытия,  $n = 1, 2$ ,  $\alpha = x, y, z$ ,

$$A_{ns,2p_{\alpha}}(\mathbf{k}) = -A_{2p_{\alpha}, ns}(\mathbf{k}) = \gamma_{\alpha}^{sp}(\mathbf{k}) A_{ns,2p}, \quad (20b)$$

3)  $p-p$ -перекрытие

$$A_{2p_\alpha, 2p_\beta}(\mathbf{k}) = A_{2p_\beta, 2p_\alpha}(\mathbf{k}) = \gamma_{\alpha\beta}^\sigma(\mathbf{k})A_\sigma + \gamma_{\alpha\beta}^\pi(\mathbf{k})A_\pi. \quad (20c)$$

Величины  $\gamma^{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  зависят только от структуры кристалла и орбитального квантового числа

$$\gamma^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{h}} n(\alpha\beta) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{h}). \quad (21)$$

Здесь  $n(\alpha\beta) = 1, -1, 0$  в зависимости от конкретного  $\mathbf{h}$ . Мы не будем приводить конкретных выражений для  $\gamma^{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ .

### 3. Перекрытие атомных орбиталей

Из (13) (см. также Приложение) следует, что кристаллический потенциал  $V_{\alpha\beta}(\mathbf{k}; \{C\})$ , действующий на валентный электрон, определяется перекрытием электронных волновых функций атомов кристалла. Кластерное разложение (в любом порядке) оперирует только парными ИП, через которые вводится одночастичный базис (2). Кулоновский и обменный потенциалы в (13) тоже зависят от перекрытия орбиталей соседних атомов и также могут быть записаны через  $S_{\alpha\beta}^{\text{lm}}$  [8,22]. Что касается потенциала, действующего на избыточный электрон (в зоне проводимости), то зависимость всех его слагаемых от  $S_{\alpha\beta}^{\text{lm}}$  явная [16]. В этом разделе мы рассмотрим поведение  $S_{\alpha\beta}^{\text{lm}}$ , а также матриц  $\mathcal{P}$  и  $P$  в

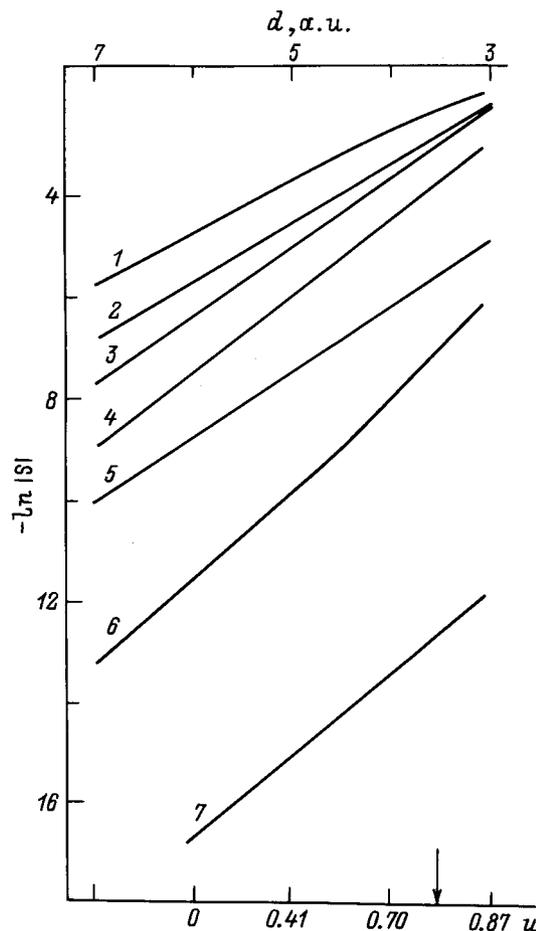


Рис. 1. Зависимость интегралов перекрытия ближайших соседей Ne от сжатия  $u = \Delta V/V_0$  и расстояния  $d$  ( $d_0 = 5.96230$  а.у. [24]). Цифрами обозначены ИП орбиталей: 1 —  $2p2p(\sigma)$ , 2 —  $2s2p$ , 3 —  $2p2p(\pi)$ , 4 —  $2s2s$ , 5 —  $1s2p$ , 6 —  $1s2s$ , 7 —  $1s1s$ . Здесь и далее стрелкой обозначена расчетная величина сжатия металлизации [1], а числа у делений нижней шкалы абсцисс — значения сжатия  $u$ , соответствующие данному  $d$ .

Таблица 1. Зоны проводимости сжатого неона вблизи фундаментальной щели в различных моделях

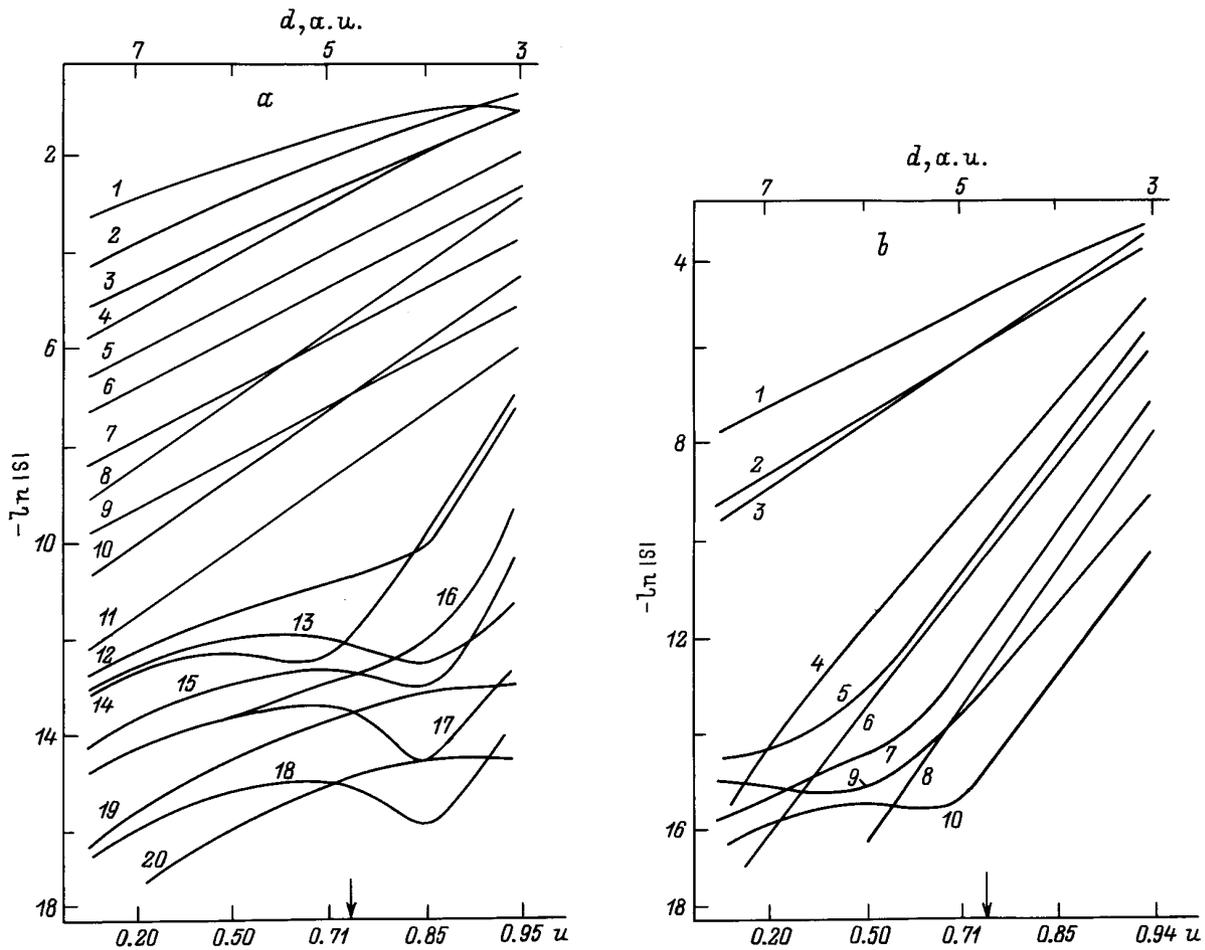
Точка ЗБ	Модель	$\Delta V/V_0$				
		0.0	0.6	0.7	0.75	0.8
$\Gamma_1$	1	2.55	9.31	14.09	18.86	24.66
	2	2.56	9.49	14.34	18.49	25.02
	3	2.56	9.55	14.42	18.55	25.07
	4	2.54	7.31	14.61	18.69	25.53
	5	2.54	8.30	16.38	18.96	25.44
$L_n$	1	8.35	17.57	20.99	21.46	-5.35
	2	8.16	17.80	20.44	17.15	-5.82
	3	8.13	16.50	15.02	7.11	-9.50
	4	8.13	16.89	16.81	11.77	1.33
	5	8.13	17.32	19.24	17.36	8.22
$X_n$	1	9.25	15.94	15.47	3.36	-8.90
	2	9.25	16.06	13.48	1.08	-9.02
	3	9.25	16.04	13.01	0.49	-9.33
	4	9.26	16.47	19.55	21.29	14.37
	5	9.26	16.32	19.16	21.10	21.16
2p-уровень, расчет		-23.13 [26]				
2p-уровень, эксперимент		-21.5 [28]				

Примечание. Энергии даны в eV.  $\Gamma_1$ ,  $L_n$  и  $X_n$  — самые нижние точки зоны проводимости в моделях: 1 — без ортогонализации атомных функций, 2 — с их ортогонализацией в первом порядке по  $S_\sigma$ , 3 — в первом порядке по  $S_\sigma$  и  $S_\pi$ , 4 — учтены все  $S$  в первом порядке, 5 — СЕОРW.

зависимости от межатомного расстояния (что имитирует внешнее давление в кубическом кристалле).

На рис. 1,2 показана зависимость базового (ось  $z$  направлена на ближайшего соседа) интеграла  $S$  от межатомного расстояния  $d$  (или сжатия  $u = \Delta V/V_0$ ,  $V$  — объем) для Ne и Kr (имеющих 10 и 36 электронов на один атом). Для расчетов использовались атомные функции из таблиц Клименти-Роэtti [26].

Общим свойством  $\ln|S|$  является, как и ожидалось, рост с уменьшением  $d$ . Линейность  $\ln|S| \sim (d_0 - d)$  выдерживается довольно хорошо, особенно для высокоэнергетических состояний и не слишком больших сжатий. Структура  $S(d)$  в неоне (рис. 1) чрезвычайно проста, тогда как в криптоне (рис. 2) зависимость  $\ln|S|$  при участии внутренних оболочек нелинейна и даже немонотонна. Отклонение кривой  $\ln|S| = f(d)$  от прямой обусловлено тем, что при значительных сжатиях

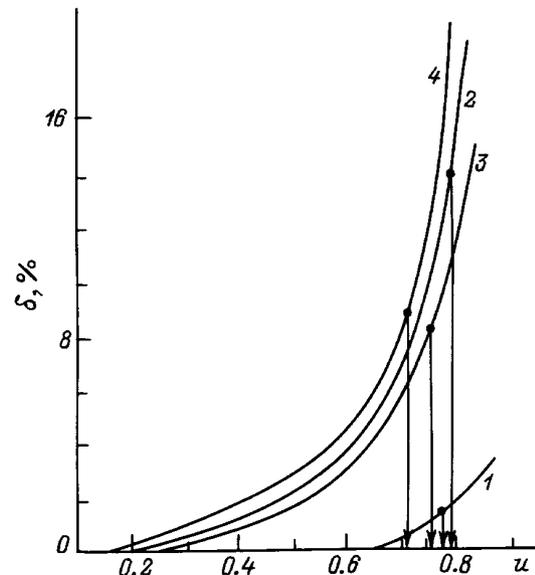


**Рис. 2.** Наибольшие интегралы перекрытия  $S$  в Kr ( $d_0 = 7.547080$  а.у. [25]). *a* — перекрытие  $s$ - и  $p$ -орбиталей: 1 —  $4p4p(\sigma)$ , 2 —  $4s4p$ , 3 —  $4p4p(\pi)$ , 4 —  $4s4s$ , 5 —  $3s4p$ , 6 —  $3p4p(\pi)$ , 7 —  $2s4p$ , 8 —  $3s4s$ , 9 —  $1s4p$ , 10 —  $2s4s$ , 11 —  $1s4s$ , 12 —  $3s3p$ , 13 —  $3s2p$ , 14 —  $3p3p(\sigma)$ , 15 —  $2s3p$ , 16 —  $3p3p(\pi)$ , 17 —  $2s4p$ , 18 —  $1s2p$ , 19 —  $2s2s$ , 20 —  $1s2s$ ; *b* — перекрытие  $d$ -орбиталей: 1 —  $3d_{z^2}4p$ , 2 —  $3d_{xz}4p$ , 3 —  $3d_{z^2}4s$ , 4 —  $3d_{z^2}3dz^2$ , 5 —  $3d_{z^2}3p$ , 6 —  $3d_{xz}3d_{xz}$ , 7 —  $3d_{xz}3p$ , 8 —  $3d_{xy}3d_{xy}$ , 9 —  $3d_{z^2}2p$ , 10 —  $3d_{xz}2p$ .

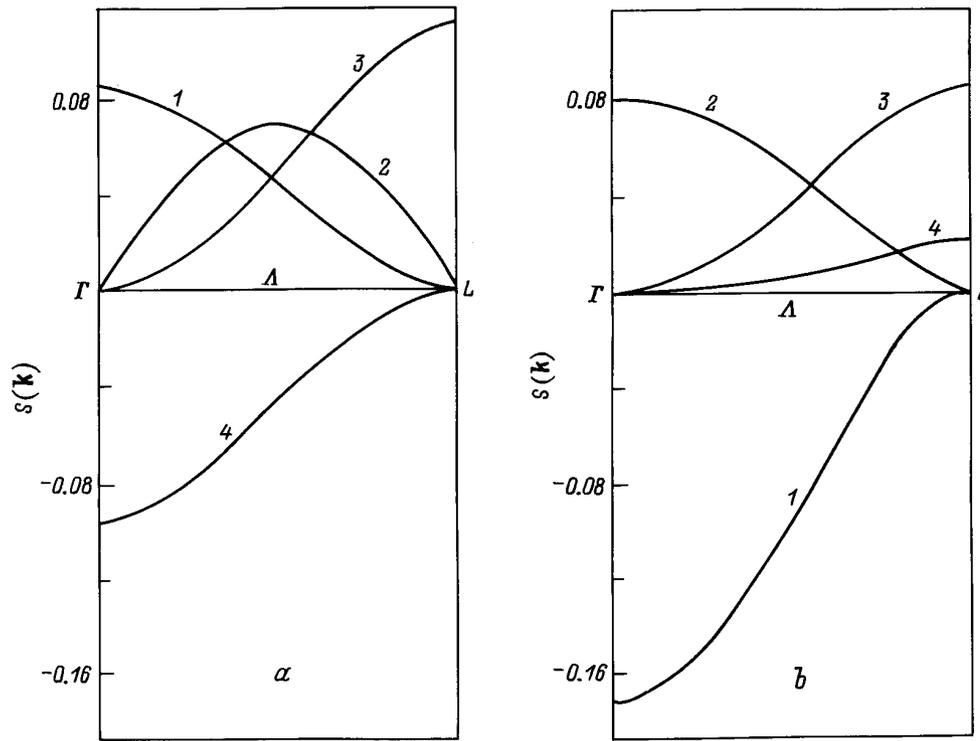
начинает сказываться немонотонность, а также наличием нулей радиальных атомных функций. Этим же объясняется и немонотонность самых больших  $S$  при  $d$  в районе металлизации ( $u \sim 0.7-0.8$ ). Другой особенностью является существенно большая скорость роста кривой  $\ln |S|$  при перекрытии  $d$ -состояний (рис. 2, *b*).

Из рис. 3 видно, что Ne выпадает из ряда КИГ. Для него отклонения  $\delta$  имеют величину  $\sim 1\%$ , тогда как для Ag, Kг и Хе эти величины группируются около  $10\%$ . Сжатия перехода изолятор–металл для четырех КИГ лежат в интервале  $u_c = 0.7-0.8$  (на рис. 3 приведены расчетные значения  $u_c$  из работы [1], для Ne  $u_c$  совпадает с нашим [9–11,27]).

Зависимости  $S_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  (19) приведены на рис. 4. Аналогичный вид имеют кривые для  $\mathcal{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  и  $P_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ . Видно (рис. 4, *a*), что все  $S_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  ( $\alpha, \beta = 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ ) имеют одинаковый порядок величины, хотя  $S_{\alpha\beta}^{h0}$  различаются между собой на порядок. Это происходит за счет умножения  $S_{\alpha\beta}^{h0}$  на  $\gamma$  (рис. 4), но вклад  $S_\sigma$  в  $S_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  в 2–4 раза больше, чем вклад  $S_\pi$  (рис. 4, *b*). Этим объясняется тот факт, что добавление  $S_\pi$  существенно



**Рис. 3.** Отличие  $\delta = |(P - 0.5S)/S| \cdot 100\%$  наибольших элементов  $\mathcal{P}_{np,np}^{(\sigma)}$  матрицы  $\mathcal{P}$  от их первого порядка по интегралам перекрытия в зависимости от межатомного расстояния  $d$  и сжатия  $u$  для Ne (1), Ag (2), Kг (3) и Хе (4).



**Рис. 4.** Решеточные Фурье-образы ИП ближайших соседей в ГЦК-неоне на линии  $\Gamma-L$ . Сжатие  $u = 0.6$ . *a* — максимальные отличные от нуля ИП ( $\alpha \neq \beta = x, y, z$ ): 1 —  $S_{2x;2x}$ , 2 —  $S_{2x;2p_x} = -S_{2p_x;2x}$ , 3 —  $S_{2p_x;2p_y} = S_{2p_y;2p_x}$ , 4 —  $S_{2p_x;2p_x}$ ; *b* — вклады  $S_\sigma$  и  $S_\pi$  в  $S_{2p_x;2p_x}$  (1 и 2) и в  $S_{2p_x;2p_y}$  (3 и 4).

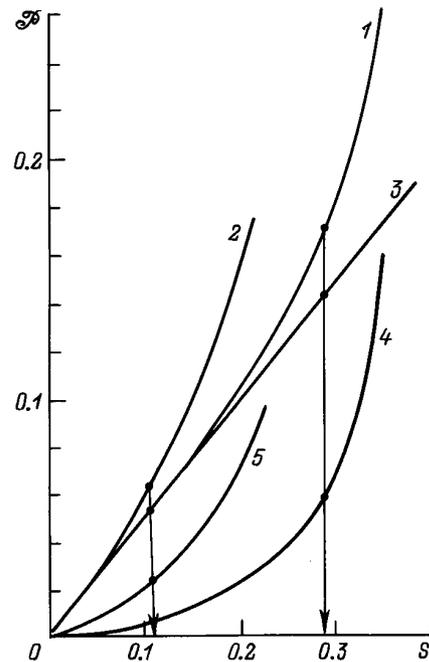
не влияет на результат для зон проводимости (табл. 1). В то же время добавление остальных ИП ( $s-s$ - и  $s-p$ -перекрытия) меняет зонную структуру.

Среди всех базовых ИП наибольшим для всех кристаллов является интеграл  $S_\sigma$ . В [9,11] только он принимался во внимание. Однако малость остальных ИП относительно  $S_\sigma$  еще не позволяет делать вывод о том, что ими можно пренебречь. Величины  $\gamma^{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  (20) могут менять величины вкладов от  $S_{\alpha\beta}$ . Например,  $S_\pi$  заметно меньше  $S_\sigma$ , однако  $\gamma^\pi(\mathbf{k})$  в 2 раза больше  $\gamma^\sigma$  в точке  $\Gamma$ , так что вклады этих интегралов в  $S(\mathbf{k})$  оказываются одного порядка. Такая же ситуация и на линии  $\Gamma X$ , так что учет  $S_\pi$  заметно "сглаживает" ход кривой  $S_{2p_x;2p_y}(\mathbf{k})$  на этой линии и т.д. По этой причине мы рассчитали зоны с разными наборами  $S$  (табл. 1).

В предыдущих разделах мы показали, как учесть весь ряд по  $S$ , введя матрицы  $\mathcal{P}$  и  $P$ . Покажем, как количественно проявляется кластерное разложение на примере неона. Хотя в неоне недиагональные блоки, например матрицы  $P[\mathbf{01}]_{\alpha\beta}^{01}$  равны  $S_{\alpha\beta}^{01}$  ( $u = 0.75$ ) с хорошей точностью ( $\sim 1\%$ ) (рис. 3), вклады диагональных блоков оказываются  $\sim 25\%$ . По этой причине кривые  $P_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  сдвинуты относительно кривой  $S_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$  на постоянную величину, равную

$$P_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) - S_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{h}} P[\mathbf{h0}]_{\alpha\beta}^{00},$$

независимо от  $\mathbf{k}$ .



**Рис. 5.** Зависимость наибольших элементов недиагональных (1,2) и диагональных (4,5) блоков матрицы  $\mathcal{P}$  в Хе от соответствующих  $S$ . Кривая 3 — зависимость от  $S$  первого порядка разложения по степеням  $S$  элементов недиагональных блоков матрицы  $\mathcal{P}$ . 1 —  $|\mathcal{P}_{05p15p}^{(\sigma)}|$ , 2 —  $|\mathcal{P}_{05s15s}|$ , 4 —  $|\mathcal{P}_{15p15p}^{(\sigma)}|$ , 5 —  $|\mathcal{P}_{15s15s}|$ . Стрелками обозначены значения  $S$  в точке металлизации [1].

Таблица 2. Зонная структура сжатого неона вблизи фундаментальной щели в различных моделях

Зона	Точка ЗБ	Модель		$\Delta V/V_0$				
				0.0	0.6	0.7	0.75	0.8
$E_{kv}$	$\Gamma_{15}$	$a$		-23.00	-22.55	-22.24	-22.01	-21.78
		$b$		-22.99	-22.52	-22.26	-22.14	-22.22
		$c$		-20.43	-14.90	-7.70	3.64	
$E_{kc}$	$\Gamma_1$	2	$a$	2.56	9.54	14.38	18.51	25.04
			$b$	2.56	9.54	14.37	18.51	25.04
			$c$	2.56	9.49	14.34	18.49	
		5	$a$	2.54	8.79	12.86	20.93	25.46
			$b$	2.54	8.78	11.04	19.21	25.46
			$c$	2.54	8.30	16.38	18.96	
	$L_n$	2	$a$	8.16	17.81	20.78	18.63	2.58
			$b$	8.16	17.81	19.78	16.45	0.81
			$c$	7.63	12.82	-9.71	-88.89	
		5	$a$	8.13	17.38	19.54	18.17	10.43
			$b$	8.13	17.11	18.44	15.53	4.24
			$c$	7.60	12.25	-4.44	-58.80	
$X_n$	2	$a$	9.25	16.01	10.61	-3.37	13.50	
		$b$	9.25	16.10	16.28	8.25	1.35	
		$c$	9.25	15.01	-4.16	-40.18		
	5	$a$	9.26	16.31	19.15	21.08	23.56	
		$b$	9.26	16.33	19.18	21.12	23.63	
		$c$	9.26	16.31	3.83	-44.80		
$E(L_n) - E(\Gamma_{15})$	2	$c$	28.06	27.72	-2.01	-92.53		
			5	28.03	27.15	3.26	-62.64	
$E(X_n) - E(\Gamma_{15})$	2	$c$	29.68	29.91	4.16	-43.82		
			5	29.69	31.21	11.53	-48.44	

Примечание. Энергии даны в eV. Цифрами 2 и 5 обозначены модели для расчета зон проводимости  $E_{kc}$  (см. табл. 1), буквами — модели для расчета валентных зон  $E_{kv}$ :  $a$  — LCAO [12],  $b$  — CELO [16],  $c$  — [18] (дырочные зоны).

На рис. 5 показаны кластерные вклады, т.е. отличия элементов матрицы  $\mathcal{P}$  от соответствующих величин  $S$ . Качественным отличием матриц  $\mathcal{P}$  и  $P$  от  $S$  является неравенство нулю их диагональных элементов (рис. 5). Видно, что для неона эти отличия (как уже отмечалось) незначительны вплоть до давлений перехода, но для других, более тяжелых, кристаллов они важны.

#### 4. Обсуждение результатов

Из построенной теории зонной структуры (см. разделы 2, 3 и [16]) следует, что зоны изолятора определяются только величинами  $S_{\alpha\beta}^{lm}$  (1). Любые воздействия, не меняющие структуры волновых функций электрона в атоме, действуют на кристалл только через изменение расстояния  $l-m$  и перекрытие атомных орбиталей. В этом смысле величины  $S_{\alpha\beta}^{lm}$  являются единственными управляющими параметрами теории. Из них часто существенны только  $S_{\alpha\beta}^{lm}$  для ближайших соседей (например, в Ne) и только для верхних валентных зон. Таким образом, набор величин  $S_{\alpha\beta}^{lm}$  однозначно определяет все свойства

изоляторов: и электронные спектры (через матрицы  $\mathcal{P}$  и  $P$ ), и адиабатический потенциал (через матрицу  $P$  [15,29]). Задача о расчете свойства изоляторов разбивается на два этапа: вычисление набора  $S_{\alpha\beta}^{lm}$  и расчет при заданных  $S_{\alpha\beta}^{lm}$  спектров, термодинамики и кинетики.

В табл. 1 приведены результаты расчетов нижней зоны проводимости неона. Расчеты выполнены методом ОПВ в различных моделях. Во всех моделях в качестве энергий занятых состояний использовались энергии изолированных атомов [26]. Тем самым исключено влияние приближений для валентной зоны.

В табл. 2 приведены верхние валентные и нижайшие зоны проводимости сжатого неона в различных моделях для валентных зон. Для расчета зон проводимости, как и в табл. 1, использовался метод ОПВ, а заполненные зоны рассчитывались нами в приближениях LCAO [12], CELO [16] и как дырочные (см. раздел 2 и Приложение).

Главный результат, следующий из табл. 1 и 2, заключается в том, что металлизация под давлением наступает в результате обращения в нуль непрямоугольной щели  $E(X_n) - E(\Gamma_{15})$  либо  $E(L_n) - E(\Gamma_{15})$ . Для несжатого



Здесь

$$U_{xyzs} \rightarrow \begin{cases} U_{\alpha\gamma\beta}^{lmn} & \text{— в кулоновском слагаемом,} \\ U_{\alpha\gamma\beta}^{lmn} & \text{— в обменном слагаемом.} \end{cases} \quad (\text{П7})$$

Выписать аналитическое выражение для  $V^{(1)}$  не представляется трудом.

Потенциал (П6) соответствует расчету валентных зон по методу Хартри–Фока. Приближение CELO [16] получится, если в (П6) оставить только диаграммы 3, 4 и 5. Учет только диаграмм 1 и 4 дает потенциал, используемый для дырочных зон [18].

Второе слагаемое в (13) представляет собой поправку на самосогласование и имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \{V^{(2)}[\mathcal{P}; \{C\}]\}_{l\alpha; n\beta} &= N^{-1} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{mj}} \sum_{\gamma\sigma} \exp[-i\mathbf{q}(\mathbf{m} - \mathbf{j})] \\ &\times \left[ \sum_v^{n_l} C_{\delta v}^*(\mathbf{q}) C_{\gamma v}(\mathbf{q}) - \delta_{\delta\gamma} \right] \left[ 2\tilde{U}_{\alpha\delta\gamma\beta}^{lmjn} - \tilde{U}_{\alpha\delta\beta\gamma}^{lmnj} \right], \end{aligned} \quad (\text{П8})$$

причем

$$\tilde{U}_{\alpha\delta\gamma\beta}^{lmjn} = \begin{array}{c} m\delta \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad j\gamma \\ \diagup \quad \diagdown \\ l\alpha \quad n\beta \end{array} + U_{\alpha\delta\gamma\beta}^{lmjn}, \quad (\text{П9})$$

а слагаемое  $U_{\alpha\delta\gamma\beta}^{lmjn}$  в (П9) справа дано диаграммами (П6), индекс  $v$  нумерует заполненные зоны.

## Список литературы

- [1] А.В. Тулуб, В.Ф. Братцев, М.В. Пак. *Опт. и спектр.* **74**, 3, 464 (1993).
- [2] Y. Li, J.B. Krieger, M.R. Norman, G.J. Iafrate. *Phys. Rev.* **B44**, 19, 10437 (1991).
- [3] Shindo Koichi, Nishikawa Astushi. *J. Phys. Soc. Jap.* **60**, 10, 3579 (1991).
- [4] I. Kwon, L.A. Collins, J.D. Kress. *Phys. Rev.* **B52**, 21, 15 165 (1995).
- [5] C. Helio, S.G. Louie. *Phys. Rev.* **B46**, 6688 (1992).
- [6] R.W. Godby, R.J. Needs. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 10, 1169 (1989).
- [7] A.K. McMahan. *Phys. Rev.* **B33**, 8, 5344 (1986).
- [8] Ю.Х. Векилов, Л.З. Кимлат. *ФТВД* **9**, 84 (1982).
- [9] Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая. *ФТТ* **27**, 11, 1212 (1985).
- [10] Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая. *ФТТ* **30**, 8, 2367 (1988).
- [11] E.V. Zarochentsev, K.B. Tolpygo, E.P. Troitskaya. *Phys. Stat. Sol. (b)* **127**, 1, 175 (1985).
- [12] Дж. Займан. *Вычисление блоховских функций.* Мир, М. (1973). 158 с.
- [13] P.O. Lövdin. *Theoretical investigation into some properties of ionic crystals.* Thesis. Uppsala (1948). 126 p.
- [14] И.В. Абаренков, И.М. Антонова. *ФТТ* **20**, 565 (1978).
- [15] И.В. Абаренков, И.М. Антонова, В.Г. Барьяхтар, В.Л. Булатов, Е.В. Зароченцев. *Методы вычислительной техники в теории твердого тела. Электронная структура идеальных и дефектных кристаллов.* Наук. думка, Киев (1991). 450 с.

- [16] Ю.В. Еремейченкова, Е.В. Зароченцев, Е.П. Троицкая. *ТМФ* **106**, 3, 498 (1996).
- [17] Е.П. Троицкая, Ю.В. Еремейченкова, Е.В. Зароченцев. *ФТВД* **4**, 3–4, 7(1994).
- [18] В.К. Срибная, К.Б. Толпыго. *ФНТ* **6**, 3, 366 (1980).
- [19] A.P. Jephcoat, H.K. Mao, L.M. Finger. D.F. Cox, R.J. Hemley, C.S. Zha. *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2, 2670 (1987).
- [20] R.Reichlin, K.I. Brister, A.K. McMahan, M. Ross, S. Martin, V.K. Vohra, A.L. Ruoff. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 6, 669 (1989).
- [21] K.A. Goettel, J.H. Eggert, J.F. Silvera, W.C. Moss. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 6, 665 (1989).
- [22] I.V. Abarenkov, I.M. Antonova. *Phys. Stat. Sol.* **38**, 2, 783 (1970).
- [23] Е.П. Троицкая, Е.В. Зароченцев, Ю.В. Еремейченкова. *ФТВД* **6**, 3, 31 (1996).
- [24] D.N. Batchelder, D.L. Losee, R.O. Simmons. *Phys. Rev.* **162**, 3, 767 (1967).
- [25] J.Jr. Skalyo, Y. Endoh. *Phys. Rev.* **B9**, 4, 1797 (1974).
- [26] E. Clementi, C. Roetti. *Atom. Data Nucl. Data Tabl.* **14**, 3–4, 177 (1974).
- [27] Е.П. Троицкая. Автореф. докт. дис. Киев (1987). 27 с.
- [28] В.В. Соколов. *Зоны и экситоны кристаллов.* Штиинца, Кишинев (1986). 204 с.
- [29] Е.П. Троицкая, Ю.В. Еремейченкова, Е.В. Зароченцев. *ФТВД* **5**, 4, 5 (1995).
- [30] N.E. Christensen, A.L. Ruoff, C.O. Rodridez. *Phys. Rev.* **B52**, 13, 9121 (1995).