

31. *Матковський А.О., Сугак Д.Ю., Болеста И.М. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. – 1989. – 51. – С. 542–545.*
32. *Рейви К. Дефекты и примеси в полупроводниках. – М., 1984. – 475 с.*
33. *Baryshevski V., Korzhyk M., Minkov B. et al. // J. Phys.: Cond. Matter. – 1993. – 5. – P. 7893–7897.*
34. *Matkovskii A., Durygin A., Suchocki A. et al. // Rad. Eff. and Def. in Sol. – 1999. – 150. – P. 199–203.*
35. *Potera P., Grigorjeva L., Matkovskii A. et. al. // Europhysical conference on defects in insulating materials. – Wroclaw, Poland, July 1–5, 2002. Abstract. – P. Tu-P97.*
36. *Mori K. // Phys. Stat. Sol. (A). – 1977. – 42. – P. 375–384.*
37. *Константинов Н.Ю., Карасева Л.Г., Громов В.В. // Докл. АН СССР. – 1980. – 253. – С. 909–912.*
38. *E. Kotomin et al., J. Phys.: Cond. Matter. – 1997. – 9. – P. 965–970.*
39. *Бедилов М.Р., Эгамов У. // Журн. техн. физики. – 1981. – 8. – С. 1603–1605.*
40. *Sugak D., Matkovskii A., Grabovskii V. et. al. // Acta Physica Polonica (A). – 1998. – 93. – P. 643–648.*

УДК 537.311.322

С.В. Сиротюк, І.С. Собчук, Ю.Є. Кинаш
 Національний університет “Львівська політехніка”,
 кафедра напівпровідникової електроніки

**АПРІОРНІ МЕТОДИ РОЗРАХУНКУ
 ЕЛЕКТРОННОЇ ЕНЕРГЕТИЧНОЇ СТРУКТУРИ
 НАПІВПРОВІДНИКІВ І ДІЕЛЕКТРИКІВ**

© Сиротюк С.В., Собчук І.С., Кинаш Ю.Є., 2002

S.V. Syrotyuk, I.S. Sobchuk, Yu.E. Kynash

**AB INITIO APPROACHES FOR ENERGY
 BAND STRUCTURE EVALUATION
 IN SEMICONDUCTORS AND DIELECTRICS**

© Syrotyuk S.V., Sobchuk I.S., Kynash Yu.E., 2002

Аналізуються сучасні апріорні методи розрахунку електронного енергетичного спектра напівпровідників і діелектриків. Порівняні можливості різних підходів щодо точності отримання зонних енергій, можливостей застосування їх до складних кристалів. Зроблений висновок про перспективність змішаного базису для застосування в розрахунках енергетичних зон напівпровідників і діелек-

триків на основі порівняння результатів розрахунку з отриманими за іншими методиками та експериментом.

The contemporary *ab initio* approaches for energy band structure evaluation in semiconductors and dielectrics have been analyzed. The comparison of possibilities of different methods from point of view of calculating the reliable band energies and of application them to complex crystals is made. The conclusion about prospective of the mixed basis approach for energy band evaluation in semiconductors and dielectrics has been made on base of comparison of obtained results with those evaluated by another approaches and experiment.

Вступ

Електронний енергетичний спектр кристала є важливим аргументом функції розподілу носіїв струму. Він необхідний для розрахунку густини електронних станів [1], повної енергії зв'язку [2], пружних констант [3], кінетичних коефіцієнтів [4], оптичних констант [5] тощо.

Електронний енергетичний спектр $E_{k\alpha}$ є розв'язком рівняння Шредингера для кристала

$$(T + V(\mathbf{r}))\Psi_{k\alpha}(\mathbf{r}) = E_{k\alpha}\Psi_{k\alpha}(\mathbf{r}), \quad (1)$$

де $H = T + V$ – оператор Гамільтона; $T = -\nabla^2/2$ – оператор кінетичної; V – потенціальної енергії; $\Psi_{k\alpha}$ – невідома хвильова функція електрона в кристалі, в зоні номер α з квазі-імпульсом \mathbf{k} у першій зоні Бриллюена.

Методи розв'язання рівняння (1) відрізняються способами формування хвильової функції Ψ та кристалічного потенціалу $V(\vec{r})$.

Більшість підходів розв'язання (1) – це так звані базисні методи. Серед них методи плоских хвиль (PW-ПХ) [6], ортогоналізованих плоских хвиль (OPW-ОПХ) [7], приєднаних плоских хвиль (APW-ППХ) [8], Кона-Коррінга-Ростоккера (KKR-ККР) [5], лінеаризований метод muffin-tin орбіталей (LMTO-ЛМТО) [9], метод лінійної комбінації атомних орбіталей (LCAO-ЛКАО) [10], метод повністю ортогоналізованих плоских хвиль (COPW-ПОПХ) [2, 11], нелінійний метод модифікованих плоских хвиль [12], методи апріорних атомних псевдопотенціалів [13–16] та обґрунтованих на базисах OPW [7] і COPW [2] псевдопотенціалів.

Перелічені методи базуються на побудові кристалічного потенціалу $V(\vec{r})$ у наближенні “замороженого” остова, тобто на хартрі-фоковських хвильових функціях глибоких електронів, що не включаються до базисних одночастинкових станів. Обмінно-кореляційний потенціал представляється в них у формі функціоналу локальної електронної густини. Представлення повної енергії кристала функціоналом повної локальної електронної густини зумовило спільну для цих методів назву наближення локальної густини (НЛГ-local density approximation – LDA) [17].

Методи, що ґрунтуються на підході LDA, добре описують рівноважні характеристики кристалів: повну енергію зв'язку, рівноважні атомні об'єми, модулі пружності та всебічного стискання [18]. Однак величини міжзонних щілин отримуються дуже заниженими [19], що ілюструє табл. 1.

З таблиці видно, що E_g в GaAs, отримана у підході LDA, становить приблизно лише четвертину вимірюного значення, кристали GaSb, InAs та InSb є металами, що суперечить експерименту.

На відміну наближенню LDA метод лінійної комбінації атомних орбіталей з використанням обмінного потенціалу за точною формулою Хартрі-Фока (ХФ-ЛКАО, HF-LCAO) [20] приводить до завищених у кілька разів значень міжзонних щілин, серед них і E_g , порівняно з експериментом.

Таблиця 1

**Порівняння міжзонних щілин E_g ,
отриманих у наближенні LDA, з експериментом (eВ)**

Рівень	LDA	Експеримент	Рівень	LDA	Експеримент
Si	0,54	1,17	GaAs	0,37	1,52
LiCl	6,07	9,40	GaSb	-0,10	0,80
AlP	1,52	2,50	InP	0,57	1,42
AlAs	1,25	2,23	InAs; InSb	-0,39; -0,51	0,41; 0,23
AlSb	0,99	1,68	Al _{0,5} Ga _{0,5} As	1,12	2,09
GaP	1,82	2,39	In _{0,53} Ga _{0,47} As	0,02	0,81

Раніше ми запропонували змішаний базис, який включає функції Блоха серцевини атома і плоскі хвилі (ФБПХ). Результати, отримані нами для алмазу [21], AlP [22] і GaP [23] виявились суттєво кращими від аналогічних, знайдених у традиційних підходах LDA, хоч формально ми не виходили за межі наближення локальної електронної густини (LDA). Далі коротко викладемо суть методу ФБПХ.

Хвильову функцію електрона в кристалі шукаємо в змішаному базисі

$$\Psi_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_t \sum_{\mathbf{d}} a_{\mathbf{k}t\mathbf{d},\alpha} |\mathbf{k}t\mathbf{d}\rangle + \sum_{\mathbf{G}} a_{\alpha}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle, \quad (2)$$

де a – варіаційні коефіцієнти розкладу за блоківськими станами серцевини

$$|\mathbf{k}t\mathbf{d}\rangle = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{D}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{d}+\mathbf{D})} \varphi_t(\mathbf{r} - \mathbf{d} - \mathbf{D}), \quad (3)$$

та плоскими хвилями

$$|\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle = \Omega^{-1/2} \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}), \quad (4)$$

Тут $t = \{nlm\}$ є квантовими числами станів серцевини; \mathbf{d} – координати атома в елементарній коміріці; \mathbf{G} – вектор оберненої ґратки, N – число елементарних комірок у кристалі; \mathbf{D} – вектори ґратки Браве; φ – хвильові функції електронів серцевини атома [24]; Ω – об'єм кристала.

Підставивши (2) в (1), отримаємо систему лінійних рівнянь блокової форми [11]

$$\begin{pmatrix} H_{\mathbf{k}t\mathbf{d},\mathbf{k}'\mathbf{d}'} - ES_{\mathbf{k}t\mathbf{d},\mathbf{k}'\mathbf{d}'} & H_{\mathbf{k}t\mathbf{d},\mathbf{k}+\mathbf{G}'} - ES_{\mathbf{k}t\mathbf{d},\mathbf{k}+\mathbf{G}'} \\ H_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}'\mathbf{d}'} - ES_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}'\mathbf{d}'} & H_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}+\mathbf{G}'} - ES_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}+\mathbf{G}'} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} a_{\mathbf{k}t\mathbf{d},\alpha} \\ a_{\alpha}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \end{pmatrix} = 0, \quad (5)$$

у якій H – матриця гамільтоніана, а S – матриця перекривання у змішаному базисі.

Елементи матриць H і S розраховували за допомогою декартових гауссіанів аналітично [25].

Найбільшою проблемою змішаного базису є розрахунок матриці гамільтоніана $\langle \beta | H | \beta' \rangle$ на станах серцевини $\beta \equiv | \mathbf{k} t d \rangle$. Ми вважаємо, що вони є власними функціями гамільтоніана кристала і тому $\langle \beta | H | \beta' \rangle = E_{\beta} \delta_{\beta\beta'}$. Це суттєво скорочує обсяг розрахунків. Інтеграли перекривання між хвильовими функціями серцевини є малими величинами $\sim 10^{-6}$. Отже, у блохівському блоці гамільтоніана необхідно розрахувати лише кілька діагональних матричних елементів. Не можна приймати $E_{\beta} = E_{\beta}^{\text{HF}}$ атомними рівнями енергії, оскільки це призводить до сильного розбалансування матриці гамільтоніана, і в результаті спектр $E_{\alpha}(\mathbf{k})$ виходить дуже спотвореним.

Матриця системи рівнянь (5) у змішаному базисі має загальну форму. Блок її коефіцієнтів на локалізованих станах Блоха (3) серцевин складових атомів позначимо ВВ, на змішаних станах Блоха (3) і плоских хвилях (4) ВР, на плоских хвилях РР. Якщо у матриці коефіцієнтів (5) нехтуємо блоками ВВ і ВР, то отримуємо систему рівнянь відносно невідомих зонних енергій у базисі ПХ. Подібну форму мають системи рівнянь, що отримуються з використанням локальних і нелокальних модельних псевдопотенціалів [7, 26] та апріорних атомних псевдопотенціалів [15, 16], а також апріорних псевдопотенціалів, виведених на модифікованих плоских хвилях: ОПХ [7], ПОПХ [2], та отриманих за допомогою нелінійного оператора [12]. Якщо ненульовим у (5) є тільки блок коефіцієнтів ВВ, то це відповідає методам ЛКАО і Хартрі-Фока [20].

1. Застосування методу Хартрі-Фока для розрахунку електронного енергетичного спектра атомів, молекул і кластерів

Протягом останніх 30 років метод Хартрі-Фока став одним з найпоширеніших інструментів дослідження електронної структури. На початку 70-х років були створені кілька комп'ютерних програм розв'язання рівняння Шредингера, основними особливостями яких є такі: 1) лінеаризовані рівняння Хартрі-Фока-Рутаана (RHF-ХФР) розв'язуються в базисі, в який включаються кілька атомних орбіталей (АО) на атом; 2) АО виражаються через функції гауссівського типу (ГТО-ФГТ); 3) розв'язками рівнянь ХФР є рівні енергії електронів і молекулярні орбіталі (МО).

Розглянемо основи методу Хартрі-Фока у нерелятивістському наближенні [20], у якому гамільтоніан Борна-Опенгеймера для скінченного кластера з N ядер і m електронів записується так:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^m \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{A}|} + \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{i-1} |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^{-1} + E_{mm}, \quad (6)$$

де $\nabla^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$ – оператор Лапласа; Z_A – номер A -го ядра; \mathbf{r}_i – координати i -го електрона; $E_{mm} = \sum_{A=1}^N \sum_{B=1}^{A-1} \frac{Z_A Z_B}{(A-B)}$ – енергія відштовхування ядер.

Рівні електронів кластера E і МО Ψ отримаємо, розв'язавши рівняння Шредингера:

$$\hat{H} \Psi = E \Psi, \quad (7)$$

Пробну хвильову функцію вибираємо у формі антисиметризованого добутку

$$\Psi = \hat{A} \left[\prod_{i=1}^m (\Psi_s(\mathbf{r}_s) X_s) \right], \quad (8)$$

де Ψ і X – відповідно орбітальна і спінова функції; \hat{A} – оператор антисиметризації.

Спочатку розглянемо обмежений метод Хартрі – Фока для замкнених електронних оболонок (CS-3O). У методі 3O для визначення α - і β -спін-орбіталей використовується одна МО. Хвильова функція будується з m_d ($m_d = m/2$) орбіталей, кожна з яких заселена двома електронами (double) з протилежними спінами

$$\Psi_{CS} = \hat{A} \left[\sum_i^{m_d} (\Psi_i(\mathbf{r}_{2i-1}\alpha) \Psi_i(\mathbf{r}_{2i}\beta)) \right]. \quad (9)$$

Математичне сподівання оператора Гамільтона (6), засередненого на функції (9), набирає такої форми:

$$\begin{aligned} E_{CS} = \langle \Psi_{CS} | H | \Psi_{CS} \rangle = & 2 \sum_{i=1}^{m_d} \int \mathbf{r} \left\{ \Psi_i^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{\nabla^2}{2} + v(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) \right\} + \\ & + \sum_{ij}^{m_d} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \left[\Psi_i^*(\mathbf{r}) \Psi_i(\mathbf{r}) \left[\Psi_j^*(\mathbf{r}') \Psi_j(\mathbf{r}') \right] / |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| - \right. \\ & \left. \frac{1}{2} \sum_{ij}^{m_d} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \left[\Psi_i^*(\mathbf{r}) \Psi_j(\mathbf{r}) \left[\Psi_j^*(\mathbf{r}') \Psi_i(\mathbf{r}') \right] / |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \right] \right. \end{aligned} \quad (10)$$

Отриману повну енергію електронів необхідно мінімізувати в просторі орбіталей, враховуючи умову ортонормованості останніх

$$\int \Psi_i^*(\mathbf{r}) \Psi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij}. \quad (11)$$

Результатом мінімізації повної енергії електронів є рівняння ХФ [20]

$$\hat{f} \Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}), \quad (12)$$

де оператор Фока

$$\begin{aligned} \hat{f} = & \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') / |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \right] \Psi_i(\mathbf{r}) - \\ & \sum_j^{m_d} \int d\mathbf{r}' \left[\Psi_j^*(\mathbf{r}') \Psi_i(\mathbf{r}') / |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \right] \Psi_i(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (13)$$

у якому густина електронів ρ визначається так:

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_j^{m_d} |\Psi_j(\mathbf{r})|^2, \quad (14)$$

а множник 2 зумовлений присутністю двох електронів на орбіталі.

Перший доданок в операторі Фока (13) відповідає кінетичній енергії електрона, другий зумовлений притяганням електрона до ядер у кластері, а третій описує кулонівське відштовхування між електронами. Отже, перші три складові оператора Фока (13) збігаються з аналогічними доданками у рівнянні Кона і Шема (Kohn, Sham), КШ (KS) [17], яке отримується в теорії функціонала локальної електронної густини (ТФГ-DFT). Останній доданок у (13) є точним нелокальним обмінним оператором, який у рівнянні КШ замінюється ефективним обмінно-кореляційним потенціалом $\mu_{xc}(r; [\rho])$.

Як і рівняння КШ, рівняння ХФ необхідно розв'язувати самоузгоджено, оскільки

кулонівський і обмінний оператори залежать від базисних функцій $\Psi_i(\mathbf{r})$.

Якщо молекулярні орбіталі Ψ_i замінити лінійними комбінаціями локалізованих атомних функцій

$$\Psi_i = \sum_{\mu}^{n_b} c_{\mu i} \varphi_{\mu}, \quad (15)$$

то система рівнянь (12) набуде такого вигляду:

$$FC = SCE, \quad (16)$$

де F і S є матриці Фока і перекривання, а C і E є відповідно власні вектори і власні значення енергії електронів.

Матричні елементи оператора Фока є, згідно з (13), сумою чотирьох доданків:

$$F_{\mu\nu} = T_{\mu\nu} + Z_{\mu\nu} + B_{\mu\nu} + X_{\mu\nu}, \quad (17)$$

де

$$T_{\mu\nu} = -\frac{1}{2} \int \varphi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{r}}^2 \varphi_{\nu}(\mathbf{r}) \quad (18)$$

– матриця кінетичної енергії,

$$Z_{\mu\nu} = \sum_{A=1}^N \int \varphi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \frac{Z_A}{|\mathbf{r}-\mathbf{A}|} \varphi_{\nu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (19)$$

– матриця енергії електронів у полі ядер,

$$B_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\rho}^{n_b} P_{\lambda\rho}(\mu\nu|\lambda\rho) \quad (20)$$

– матриця енергії електрон-електронної кулонівської взаємодії,

$$X_{\mu\nu} = -\frac{1}{2} \sum_{\lambda\rho}^{n_b} P_{\lambda\rho}(\mu\lambda|\nu\rho) \quad (21)$$

– матриця обмінної електрон-електронної взаємодії.

У рівняннях (20) і (21)

$$(\mu\nu|\lambda\rho) = \iint \varphi_{\mu}(\mathbf{r}) \varphi_{\nu}(\mathbf{r}) |\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^{-1} \varphi_{\lambda}(\mathbf{r}') \varphi_{\rho}(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (22)$$

– кулонівська енергія взаємодії електронів,

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i c_{\mu i}^* c_{\nu i} \quad (23)$$

– матриця заселеності орбіталей,

$$E_{cs} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu}^{n_b} P_{\mu\nu} (F_{\mu\nu} + T_{\mu\nu} + Z_{\mu\nu}) \quad (24)$$

– повна енергія електронів у наближенні 3О.

Обмежений метод ХФ для 3О непридатний для опису атомів, молекул і радикалів з непарним числом електронів. Отже, для таких систем єдиний детермінант Слетера (10) не утворює більше базису для розкладу пробної хвильової функції Ψ . Остання повинна будуватись як лінійна комбінація детермінантів Слетера.

Для опису систем з непарним числом електронів, тобто систем з незамкненими оболонками (НЗО) застосовуються необмежений метод (НОХФ-UHF, Unrestricted HF) і обмежений метод ХФ для напівзамкнених оболонок (ОНЗО, RHF). У методі ОНЗО пробна хвильова функція Ψ – це єдиний детермінант Слетера, побудований з m_d орбіталей, заселених парами електронів, причому одна і та ж МО визначає α - і β -спін-орбіталі, а

також із m_s МО, заселених одним електроном кожна. Числа електронів системи $m = 2m_d + m_s$ (s- single). У методі НОХФ спін-орбіталі вибираються так:

$$\Psi(\mathbf{r}, \sigma) = \Psi^\alpha(\mathbf{r})\alpha(\sigma) \text{ або } \Psi(\mathbf{r}, \sigma) = \Psi^\beta(\mathbf{r})\beta(\sigma) . \quad (25)$$

У методі ОНЗО власні функції гамільтоніана є також власними функціями спінового оператора \hat{S}^2 , тоді як розв'язки методу НОХФ є власними функціями спінового оператора \hat{S}_z . Більший варіаційний простір базису НОХФ дозволяє отримувати енергетично стійкіші розв'язки порівняно з підходом ОНЗО. Іншою перевагою НОХФ є можливість розв'язків з локально від'ємною спін-густиною (антиферомагнетики), що є недосяжним у методі ОНЗО.

2. Теорія Хартрі-Фока для кристалів

Щоб отримати рівняння Хартрі-Фока-Рутаана (ХФР) для кристала, необхідно в (16)–(24) замість локалізованих атомних орбіталей $\varphi_\mu(\mathbf{r})$ підставити блохівські функції

$$\Phi_\mu(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{A}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{A}} \varphi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{A}), \quad (26)$$

де \mathbf{k} – квазіхвильовий вектор з першої зони Бриллюена (ЗБ); \mathbf{A} – координати атома в кристалі, на якому центровані атомні орбіталі.

Тоді матриця Фока

$$F_{\mu\nu}(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{A}} \sum_{\mathbf{B}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{A}-\mathbf{B})} F_{\mu\nu}(\mathbf{A} - \mathbf{B}), \quad (27)$$

де $F_{\mu\nu}(\mathbf{A} - \mathbf{B})$ є матричними елементами оператора Фока між АО з квантовими числами μ , центрованою у комірці з координатами \mathbf{A} , та АО з квантовими числами ν , центрованою в комірці з координатами \mathbf{B} . Враховуючи трансляційну інваріантність кристала, отримуємо такий вираз для матричного елемента оператора Фока:

$$F_{\mu\nu}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{A}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{A}} F_{\mu\nu}(\mathbf{A}). \quad (28)$$

Матриці на блохівських функціях набувають блокової діагональної форми, оскільки функції Блоха є базисом незвідних зображень групи трансляцій кристала. Кожен блок має розміри, які дорівнюють кількості базисних АО в елементарній комірці n_b .

Система рівнянь у базисі блохівських станів аналогічна за формою до (16)

$$F(\mathbf{k})C(\mathbf{k}) = S(\mathbf{k})C(\mathbf{k})E(\mathbf{k}). \quad (29)$$

Такі рівняння є аналогами своїх молекулярних відповідників (17)–(24):

$$F_{\mu\nu}(\mathbf{A}) = T_{\mu\nu}(\mathbf{A}) + Z_{\mu\nu}(\mathbf{A}) + B_{\mu\nu}(\mathbf{A}) + X_{\mu\nu}(\mathbf{A}), \quad (30)$$

$$T_{\mu\nu}(\mathbf{A}) = \int \varphi_\mu(\mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{r}}^2 \varphi_\nu(\mathbf{r} - \mathbf{A}) d\mathbf{r}, \quad (31)$$

$$Z_{\mu\nu}(\mathbf{A}) = \sum_{D=1}^N \sum_{\mathbf{M}} \int \varphi_\mu(\mathbf{r}) \frac{Z_D}{|\mathbf{r} - \mathbf{D} - \mathbf{M}|} \varphi_\nu(\mathbf{r} - \mathbf{A}) d\mathbf{r}, \quad (32)$$

$$B_{\mu\nu}(\mathbf{A}) = \sum_{\lambda_\rho}^{n_b} \sum_{\mathbf{A}'} P_{\lambda_\rho}(\mathbf{A}') \sum_{\mathbf{M}} (\mu \mathbf{O} \nu \mathbf{A} | \lambda \mathbf{M} \rho (\mathbf{M} + \mathbf{A}')), \quad (33)$$

$$X_{\mu\nu}(\mathbf{A}) = -\frac{1}{2} \sum_{\lambda_\rho}^{n_b} \sum_{\mathbf{A}'} P_{\lambda_\rho}(\mathbf{A}') \sum_{\mathbf{M}} (\mu \mathbf{O} \lambda \mathbf{M} | \nu \mathbf{A} \rho (\mathbf{M} + \mathbf{A}')), \quad (34)$$

$$P_{\lambda\rho}(\mathbf{A}') = 2 \int d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\mathbf{A}'} \sum_j^{n_b} c_{\lambda j}^*(\mathbf{k}) c_{\rho j}(\mathbf{k}) \theta(\varepsilon_F - \varepsilon_j(\mathbf{k})), \quad (35)$$

$$E_{cs} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu}^{n_b} \sum_{\mathbf{A}} P_{\mu\nu}(\mathbf{A}) (F_{\mu\nu}(\mathbf{A}) + T_{\mu\nu}(\mathbf{A}) + Z_{\mu\nu}(\mathbf{A})), \quad (36)$$

де ε_F – енергія Фермі, $c_j(\mathbf{k})$ і $\varepsilon_j(\mathbf{k})$ є власними векторами і власними значеннями енергії матриці Фока $F(\mathbf{k})$.

У методі НОХФ система рівнянь (29) розпадається на дві системи рівнянь для спінових функцій α і β :

$$F^\alpha(\mathbf{k})C^\alpha(\mathbf{k}) = S(\mathbf{k})C^\alpha(\mathbf{k})E^\alpha(\mathbf{k}), \quad (37)$$

$$F^\beta(\mathbf{k})C^\beta(\mathbf{k}) = S(\mathbf{k})C^\beta(\mathbf{k})E^\beta(\mathbf{k}). \quad (38)$$

Повна густина P і спінова густина P^{spin} визначаються матрицями

$$P(\mathbf{A}) = P^\alpha(\mathbf{A}) + P^\beta(\mathbf{A}), \quad (39)$$

$$P^{spin}(\mathbf{A}) = P^\alpha(\mathbf{A}) - P^\beta(\mathbf{A}), \quad (40)$$

де $P^\alpha(\mathbf{A})$ і $P^\beta(\mathbf{A})$ отримуються з рівняння (35) за допомогою власних векторів з систем рівнянь відповідно (36) і (38). Матриці $F^\alpha(\mathbf{A})$ і $F^\beta(\mathbf{A})$ визначаються так:

$$F_{\mu\nu}^\alpha(\mathbf{A}) = F_{\mu\nu}(\mathbf{A}) - X_{\mu\nu}^{spin}(\mathbf{A}), \quad (41)$$

$$F_{\mu\nu}^\beta(\mathbf{A}) = F_{\mu\nu}(\mathbf{A}) + X_{\mu\nu}^{spin}(\mathbf{A}). \quad (42)$$

Матриця $F(\mathbf{A})$ визначається з рівняння (30), у якому повна матриця густини $P(\mathbf{A})$, визначена рівнянням (39), використовується в кулонівському (33) і обмінному (34) доданках. Матриця $X_{\mu\nu}^{spin}(\mathbf{A})$ визначається як $X_{\mu\nu}(\mathbf{A})$ (34), де замість матриці густини $P(\mathbf{A})$ підставляється матриця спінової густини $P^{spin}(\mathbf{A})$. Заселеність P^{spin} (40) має безпосередній зв'язок зі спіноюю поляризацією.

Методом ХФР були отримані дуже важливі результати для атомів і молекул. Особливо слід виділити аналітичні атомні хвильові функції у формі лінійних комбінацій орбіталей Слетера для ($3 \leq Z \leq 55$) [27] атомів. Їхні аналоги у формі гауссіанів [28] набули широкого застосування в розрахунках електронних властивостей молекул.

Однак за досить тривалу історію застосування методу ХФ до кристалів виявились його недоліки, а саме: 1) метод ХФ не враховує міжелектронних кореляцій, важливих у кристалах; 2) нелокальність обмінного потенціалу (34) спричинює гостру потребу значних комп'ютерних ресурсів, тобто пам'яті і швидкодії; 3) міжзонні щілини, отримані методом ХФ, перевищують експериментальні у 1,5–2 рази для гексагонального графіту, і в більш ніж у 2 рази – для гексагонального BN [20]; 4) повна енергія зв'язку, навпаки, майже у два рази менша від спостережуваної з дослідів [20]; 5) поки що методом ХФ розраховували енергетичні зони кристалів, які складаються з легких атомів: алмаз, графіт, LiF, MgO та інші [20].

Метод ХФ був втілений у програмі CRYSTAL. Лише недавно її автори розраховували енергетичні електронні зони кристала NiO [20]. Вони модифікували програму так, що вона виконує розрахунки за методом ХФ, а також за теорією функціонала густини (ТФГ-LDA) і може комбінувати обидва названі підходи.

3. Рівняння Кона – Шема

Оскільки у методі ХФ міжзонні щілини у напівпровідниках і діелектриках отримуються зі значними відхиленнями від експерименту, необхідно провадити розрахунки електронного енергетичного спектра цих кристалів за допомогою методів, що враховують міжелектронні кореляції. Розрахунковий алгоритм, що ґрунтується на застосуванні точного обмінного потенціала, має два найголовніші недоліки, а саме: потребує колосальних комп'ютерних ресурсів і не забезпечує необхідної точності параметрів енергетичних зон. Усі методи, що базуються на теорії функціонала густини, не включають точної формули ХФ обмінного потенціала (21).

Розглянемо гамільтоніан кристала

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V_{ion}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) + V_{I-I}, \quad (43)$$

де перший доданок є оператором кінетичної енергії, другий є потенціалом електрон-іонної взаємодії, третій описує електрон-електронну, а четвертий – іон-іонну взаємодію в кристалі. Електрон-іонний потенціал є суперпозицією одновузлових внесків

$$V_{ion}(\mathbf{r}) = \sum_{m,s} V_{ion}^{(s)}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m - \boldsymbol{\tau}_s), \quad (44)$$

де \mathbf{R} – координати елементарних комірок; $\boldsymbol{\tau}$ – координати атомів у комірниці. Енергія іон-іонного відштовхування задається формулою

$$V_{I-I} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{mm' \\ ss'}} \frac{Z_s Z_{s'} e^2}{|\mathbf{R}_m + \boldsymbol{\tau}_s - \mathbf{R}_{m'} - \boldsymbol{\tau}_{s'}|} \quad (45)$$

у якій під час підсумовування $m \neq m'$, $s \neq s'$. Перші три доданки рівняння (38) часто об'єднують разом і називають оператором енергії електронів H^{el} .

Теорія функціонала густини ґрунтується на представленні електронної енергії системи в основному стані таким рівнянням:

$$E^{el} = T_0[n] + \int V_{ion}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_h[n] + E_{xc}[n], \quad (46)$$

де T – кінетична енергія системи невзаємодіючих електронів густини n , E є енергією кулонівської взаємодії електронів

$$E_h[n] = \frac{1}{2} \iint n(\mathbf{r}) v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (47)$$

а E_{xc} – обмінно-кореляційна енергія, яка є функціоналом тільки електронної густини. Далі в теорії функціонала густини енергія електронної системи (46) мінімізується:

$$\delta \{E^{el}[n] - \mu \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}\} = 0, \quad (48.1)$$

$$\frac{\delta E^{el}}{\delta n(\mathbf{r})}_{n=n_0} = \mu, \quad (48.2)$$

де μ – хімічний потенціал електронів. Умови (48.1) і (48.2) виконуються, якщо система рівнянь Кона-Шема розв'язується самоузгоджено

$$h\Psi_i(\mathbf{r}) = \left\{ -\frac{1}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}; n) \right\} \Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}), \quad (49)$$

$$V_{eff}(\mathbf{r}; n) = V_{ion}(\mathbf{r}) + V_h(\mathbf{r}; n) + V_{xc}(\mathbf{r}; n), \quad (50)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (51)$$

Тут ψ_i є ортонормованими власними функціями, а ε_i власними енергіями одночастинкового гамільтоніана h (49). Підсумовування в (51) провадиться за заселеними рівнями. Потенціал Хартрі V_h та обмінно-кореляційний потенціал (xc) задаються так:

$$V_h(\mathbf{r}; n) = \int v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (52)$$

$$V_{xc}(\mathbf{r}; n) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (53)$$

У процедурі Кона – Шема розглядається одночастинковий гамільтоніан, який описує рух електрона в полі ефективного потенціала V_{eff} . Оскільки у рівнянні (46) функціонал T представляє кінетичну енергію невзаємодіючих електронів, то в рівнянні Кона – Шема (49) оператор кінетичної енергії також одночастинковий.

4. Обґрунтування псевдопотенціала в базисі ортогоналізованих плоских хвиль

Присутність у базисі одночастинкових станів локалізованих хвильових функцій значно ускладнює розрахунок енергетичних зон на основі системи рівнянь (5), тому зрозумілим є бажання виключити блохівські функції (3) з явного розгляду. Вперше цієї мети вдалося досягнути після введення ортогоналізованих плоских хвиль [7]

$$|OPW, \mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle = (I - P)|\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle, \quad (54)$$

де I – одиничний оператор, а P – проєкційний оператор, який будується на блохівських станах глибоких електронів $|c \gg |\mathbf{k}\mathbf{d}\rangle$

$$P = \sum_c |c \gg c| \equiv |c \gg c|. \quad (55)$$

Ортогоналізовані плоскі хвилі ортогональні до хвильових функцій глибоких електронів.

Легко перевірити, що

$$\langle c | OPW \rangle = 0. \quad (56)$$

Підставивши у рівняння Шредингера (1) розклад хвильової функції Ψ за OPW – станами отримаємо так зване псевдохвильове рівняння [7]

$$(T + W)\varphi_{\mathbf{k}\alpha} = E_{\mathbf{k}\alpha}\varphi_{\mathbf{k}\alpha}, \quad (57)$$

у якому W – ефективний потенціал електрон-іонної взаємодії (псевдопотенціал), а φ – псевдохвильова функція, зв'язана з хвильовою (істинною) функцією таким рівнянням:

$$\varphi = (I - P)\Psi. \quad (58)$$

Псевдопотенціал W , на відміну від потенціала V , є нелокальним оператором:

$$W = V + \sum_c (E_{\mathbf{k}\alpha} - E_c)P. \quad (59)$$

Другий операторний доданок у (58) має відштовхувальний характер, тобто він компенсує частково сильний потенціал V . Отже, у рівнянні (56) W є малим параметром, і тому його можна розв'язувати за теорією збурення, яка незастосовна у рівнянні (1).

Система рівнянь (5) тепер міститиме тільки два блоки відмінних від нуля коефіцієнтів: BB і PP , тоді як гібридні блоки BP і PB будуть нульовими внаслідок ортогональності базисних функцій (56). Отже, у такій системі рівнянь спектр у блоках BB і PP шукається незалежно. Якщо ж нас цікавить енергетичний спектр тільки валентних електронів, то

знаходимо його з блока PP .

Застосування OPW – станів для розв’язання зонної задачі скорочує базис на два порядки. Псевдопотенціал W (59) залежить від кристалічного потенціала V , на відміну від атомних апіорних псевдопотенціалів [13–16], які формуються тільки на основі даних вільного атома.

Недоліками базису OPW є його переповненість [2, 7] і залежність псевдопотенціалу W (59) від шуканого енергетичного спектра. Крім того, оператор, обернений до $(I - P)$, не існує, тому істинна хвильова функція Ψ не може бути виражена з (58) через знайдені псевдохвильові стани ϕ . Отже, в методі OPW ми маємо справу з псевдогустиною електронів, що є додатковим джерелом помилок. Проте лінійне перетворення $(I - P)$ залишає інваріантним шуканий спектр $E_{\kappa\alpha}$, і тому диференціальні та інтегральні характеристики спектра можна розрахувати строго.

5. Атомні апіорні псевдопотенціали

Спроби побудови псевдопотенціалів, незалежних від експериментальних даних, привели до апіорних (*ab initio*) псевдопотенціалів [13]. Суть підходу можна проілюструвати за допомогою рівнянням Хартрі – Фока для одновалентних атомів

$$h_v^{HF} \Phi_v = \left[-\frac{1}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{\mathbf{r}} + V_{core}^{HF} \right] \Phi_v = \epsilon_v \Phi_v, \quad (60)$$

у якому Φ_v – хвильова функція валентного електрона; V_{core}^{HF} – сума кулонівського і нелокального обмінного потенціалів, створених електронами глибоких оболонок, у полі яких рухається валентний електрон.

Вважається, що при переході до молекул хвильові функції глибоких електронів є незмінними, і тоді на валентний електрон діє потенціал V_{core}^{HF} , нелокальність якого робить задачу пошуку енергетичного спектра складною, а спрощення у підході є недосяжними. Однак можна замінити V_{core}^{HF} еквівалентним локальним потенціалом

$$u_c^{HF}(\mathbf{r}) = V_{core}^{HF}(\mathbf{r}) / \Phi_v(\mathbf{r}), \quad (61)$$

що дозволяє розглядати простіше рівняння

$$\left[-\frac{1}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{\mathbf{r}} + u_c^{HF} \right] \Phi_v(\mathbf{r}) = \epsilon_v \Phi_v \quad (62)$$

відносно таких самих невідомих хвильових функцій Φ_v , що й рівняння (60). Потенціал (61) може бути корисним для практичного застосування, однак він має декілька небажаних властивостей. Валентна орбіталь Φ_v повинна бути ортогональною до станів серцевини тієї ж симетрії, тому повинна мати один або більше вузлів r_0 . Нелокальність V_{core}^{HF} забезпечує відмінність від нуля чисельника в (61) у вузлі r_0 , тобто u_c^{HF} має сингулярність типу $|r - r_0|^{-1}$, яка буде спричинювати вузли у всіх валентних орбіталях у точках $|\mathbf{r}| = r_0$. Ця властивість ілюструє характер аномальної поведінки, яких виникатиме внаслідок прямого інвертування рівняння Шредингера з метою конструювання псевдопотенціалу. Цей підхід

реалізований на основі LDA [13]. Він полягає на евристичному представленні рівняння (49)

$$\varepsilon_{nl} = \frac{\hbar \Psi_{nl}(\mathbf{r})}{\Psi_{nl}(\mathbf{r})}, \quad (63)$$

на основі якого постулюється аналогічна формула, у якій маємо ефективний псевдогамільтоніан h_l^{ps} , псевдохвильові функції $\Psi_{nl}^{ps}(\mathbf{r})$, та власні значення енергії, які збігаються з відповідними для одночастинкового гамільтоніана h , тобто $\varepsilon_{nl}^{ps} = \varepsilon_{nl}$:

$$\varepsilon_{nl}^{ps} = \frac{h_l^{ps} \Psi_{nl}^{ps}(\mathbf{r})}{\Psi_{nl}^{ps}(\mathbf{r})}. \quad (64)$$

Тут одночастинковий гамільтоніан h залежить від електронної густини n ,

$$h = -\frac{1}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\mathbf{r}) + V_{hxc}(\mathbf{r}; n), \quad (65)$$

$$h_l^{ps} = -\frac{1}{2m} \nabla^2 + V_{l,ion}^{ps}(\mathbf{r}) + V_{hxc}(\mathbf{r}; n^{ps}), \quad (66)$$

а псевдогамільтоніан h_l^{ps} залежить від орбітального квантового числа l та псевдогустини n^{ps} , а V_{hxc} є сумою потенціалів Хартрі (52) та обмінно-кореляційної взаємодії (53).

Псевдогустина n^{ps} задається суперпозицією одновузлових внесків від валентних псевдоорбіталей. Автори [13] визначили псевдоорбіталі як суми валентних орбіталей та лінійних комбінацій хвильових функцій глибоких електронів тієї ж симетрії (або квантового числа l) з коефіцієнтами, за яких отримані псевдоорбіталі не мають вузлів, тобто графіки їхніх радіальних частин не перетинають вісь r у точках $r \neq 0$. Такий вибір псевдоорбіталей призводить до несингулярного псевдопотенціалу (крім точки $r = 0$) і дозволяє отримувати в застосуваннях до атомів та молекул псевдохвильові функції, ортогональні до станів глибоких електронів, якщо це необхідно.

Цей псевдопотенціал був застосований до кристалів [14]. Результати розрахунку зонних енергій Si наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Порівняння власних значень енергії Si (в eV), отриманих на основі самоузгодженого методу OPW (SCOPW), напівемпіричного самоузгодженого локального псевдопотенціалу (SESCL), напівемпіричного самоузгодженого нелокального псевдопотенціалу (SESCNL), нелокального псевдопотенціалу (61) та експерименту

Рівень	SCOPW	SESCL	SESCNL	(61)	Експеримент
$\Gamma_{1,v}$	-12,04	-12,82	-12,36	-12,20	-12,4±0,6
$\Gamma_{25,v}$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$\Gamma_{2',c}$	3,31	3,38	4,10	2,50	4,15±0,05
$L_{2',v}$	-9,63	-10,41	-9,55	-9,92	-9,3±0,4
$L_{1,v}$	-7,14	-7,62	-6,96	-7,21	-6,4±0,4, -6,8±0,2
$L_{3',v}$	-1,26	-1,39	-1,23	-1,28	-1,2±0,2
$L_{1,c}$	1,39	1,45	2,23	1,13	-
$L_{3,c}$	3,12	3,48	4,34	3,36	3,9±0,1

З таблиці випливає, що найбільші труднощі мають усі перелічені методи щодо кількісного опису рівнів у зоні провідності (з індексом c). Особливо впадає в око значне відхилення від експерименту для рівня $\Gamma_{2,c}$, знайденого з рівняння (66). Отже, цей підхід не відрізняється серед перелічених в сенсі отримання точніших кількісних характеристик електронних енергетичних зон у напівпровідниках. Ці псевдопотенціали не набули поширення в теорії кристалів. Фізичною причиною цього є їхня сингулярність на ядрах (hard-core), а отже, й дуже повільно збіжні ряди Фур'є, що зумовлює необхідності оперування величезними матрицями псевдогамільтоніана на плоских хвилях.

Вбачаючи сингулярність виведених у [13] псевдопотенціалів головним недоліком щодо їхнього застосування в кристалах, автори [15] запровадили несингулярні (soft-core) зберігаючі норму апіорні атомні псевдопотенціали. Збереження норми, тобто заряду поза областю глибоких електронних оболонок, було однією з вимог, наслідком якої мала б бути краща застосовність псевдопотенціалів для опису молекул та кристалів.

Несингулярні, зберігаючі норму псевдопотенціали будуються на основі хвильових функцій глибоких електронів. Спочатку вибирається деяка атомна конфігурація, можливо й відмінна від основного стану, для якої розв'язується система рівнянь Дірака

$$\begin{aligned} \frac{dF_i(r)}{dr} - \frac{k}{r} F_i(r) + \alpha(\varepsilon_i - V(r))G_i(r) &= 0, \\ \frac{dG_i(r)}{dr} + \frac{k}{r} G_i(r) - \alpha(2/\alpha^2 + \varepsilon_i - V(r))F_i(r) &= 0, \end{aligned} \quad (67)$$

у якій F_i , G_i є малою й великою компонентами радіальної хвильової функції, і де $i = l$ для $j = l - 1/2$ та $i = -(l + 1)$ для $j = l + 1/2$.

Нерелятивістське наближення (67) отримується заміною $i = l$. Рівняння Дірака поза областю серцевини замінюються рівнянням Шредингера для валентних електронів:

$$\left\{ -\frac{1}{2m} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{k(k+1)}{2mr^2} + V_k(\mathbf{r}) \right\} G_k(\mathbf{r}) = \varepsilon_k G_k(\mathbf{r}). \quad (68)$$

Така заміна справедлива з точністю α^2 , де α – стала тонкої структури.

Далі розраховується псевдопотенціал першого наближення, у якому усувається сингулярність на ядрі атома

$$V_k^{(1)}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r})[1 - f(r/r_{ck})] + c_k f(r/r_{ck}). \quad (69)$$

Тут r_{ck} є радіусом остова для квантового числа k . Плавна функція $f = 1$ на ядрі атома, набуває малих значень в околі точки $x = 1$ і швидко прямує до нуля при $x \rightarrow \infty$. Константа c_k визначається з умови, що найнижчий безвузловий розв'язок $W_k^{(1)}$ радіального рівняння з псевдопотенціалом $V_k^{(1)}$ має власне значення енергії $\varepsilon_k^{(1)} = \varepsilon_k$, тобто дорівнює розв'язкові системи рівнянь (67) зі звичайним потенціалом $V(r)$. Якщо радіальна функція $W_k^{(1)}$ нормована, то можна записати

$$\gamma_k W_k^{(1)}(r) \rightarrow G_k(r), \quad r > r_{ck}, \quad (70)$$

оскільки вони є розв'язками з радіального рівняння з однаковим потенціалом у цій області r . Функція f записується так:

$$f(x) = \exp(-x^\lambda), \quad \lambda = 3.5, \quad (71)$$

що дає оптимальні результати. Радіус атомного остова r_{ck} повинен бути більшим від найбільш віддаленого від ядра вузла хвильової функції валентного електрона, знайденої з системи рівнянь (67). За більших значень r_{ck} отримується найбільш плавний псевдопотенціал. Менші значення r_{ck} забезпечують точніше відтворення хвильової функції валентних електронів. Цей параметр вибирається в проміжку між положенням піка валентної хвильової функції $r_{max,k}$ та найдалшого вузла r_{ck} , тобто

$$r_{ck} = r_{max,k} / C, \quad 1,5 < C < 2. \quad (72)$$

Далі необхідно забезпечити умову збереження норми. Для цього псевдоорбіталь $W_k^{(1)}$ трансформується в $W_k^{(2)}$ додаванням поправки в області серцевини

$$W_k^{(2)}(r) = \gamma_k [W_k^{(1)}(r) + \delta_k g_k(r)], \quad (73)$$

де $g_k(r)$ повинна спадати трохи швидше ніж r^{l+1} при малих r , щоб забезпечити неперервність псевдопотенціалу на ядрі, і швидко спадати в області $r > r_{ck}$, оскільки $W_k^{(1)}$ є в ньому шуканим розв'язком. Автори (BHS) вибрали функцію g так:

$$g_k(r) = r^{l+1} f(r/r_{ck}). \quad (74)$$

Для виконання умови нормування $W_k^{(2)}$ множник за δ_k необхідно вибрати менший корінь квадратного рівняння

$$\gamma_k^2 \int |W_k^{(1)}(r) + \delta_k g_k(r)|^2 dr = 1. \quad (75)$$

Остаточна форма екранованого псевдопотенціалу $V_k^{(2)}$ отримується з умови, що він забезпечує існування безвузлової псевдоорбіталі $W_k^{(2)}$ з власним значенням енергії $\epsilon_k^{(2)} = \epsilon_k$, і виводиться інвертуванням радіального рівняння Шредингера. У результаті екранований атомний псевдопотенціал виражається формулою

$$V_k^{(2)}(r) = V_k^{(1)}(r) - [g_k^{-1}(r) D g_k(r) + V_k^{(1)}(r) - \epsilon_k] / \{1 + W_k^{(1)}(r) / [\delta_k g_k(r)]\}, \quad (76)$$

у якій оператор

$$D \equiv -\frac{1}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{k(k+1)}{2mr^2}. \quad (77)$$

З метою отримання іонного псевдопотенціалу V_k^{ion} , переносного на складні кристали, необхідно розекранувати псевдопотенціал $V_k^{(2)}$, використовуючи безвузлову псевдоорбіталь $W_k^{(2)}$. Процедура розекранування полягає у відніманні від псевдопотенціалу нейтрального атома $V_k^{(2)}$ кулонівського потенціалу V_h (Хартрі) та обмінно-кореляційного потенціалу V_{xc}

$$V_k^{ion}(\vec{r}) = V_k^{(2)}(\vec{r}) - \{V_h(\vec{r}; n_v^*) + V_{xc}(\vec{r}; n_v^*)\}, \quad (78)$$

які є функціями псевдогустини n_v^* заряду

$$n_v^*(r) = \sum_i^{occ\ val} |W_k^{(2)}(r)/r|^2. \quad (79)$$

Зауважимо, що під час процедури розекранування (78) була зроблена наближена лінеари-

зація обмінно-кореляційного потенціалу як функції повної густини $n = n_c + n_v$.

Корисно визначити l -залежні середні V_l^{ion} та потенціал спин-орбітальної взаємодії V_l^{so}

$$V_l^{ion} = \frac{1}{2l+1} [lV_{l-1/2}^{ion} + (l+1)V_{l+1/2}^{ion}], \quad (80)$$

$$V_l^{so} = \frac{2}{2l+1} [V_{l+1/2}^{ion} - V_{l-1/2}^{ion}], \quad (81)$$

через які представляється повний псевдопотенціал

$$V^{ion}(\mathbf{r}) = \sum_l P_l [V_l^{ion}(r) + V_l^{so}(r) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] P_l. \quad (82)$$

Тут P_l – проекційний оператор, аналогічний (55), \mathbf{L} – оператор орбітального моменту, \mathbf{S} – спіновий оператор.

Псевдопотенціали (82) отримали в літературі скорочену назву BHS (за прізвищами авторів). Вони представлені аналітичними наближеннями для елементів періодичної системи від H до Pu . Псевдопотенціал іона складається з двох доданків, тобто

$$V_l^{ion} = V_{core} + \Delta V_l^{ion}, \quad (83)$$

де локальна частина

$$V_{core}(r) = -\frac{Z_v e^2}{r} \sum_{i=1}^2 c_i^{core} \operatorname{erf}((\alpha_i^{core})^{1/2} r), \quad (84)$$

а Z_v є валентним зарядом. Нелокальна, тобто l - залежна частина псевдопотенціалу ΔV_l , представляється формулою

$$\Delta V_l^{ion}(r) = e^2 \sum_{i=1}^3 (A_i + r^2 A_{i+3}) e^{-\alpha_i r^2}. \quad (85)$$

Таке аналітичне представлення іонних псевдопотенціалів (84), (85) дозволяє аналітично розраховувати їхні матричні елементи на плоских хвилях, гауссіанах і на змішаних станах.

Табл. 3 ілюструє велику дисперсію результатів, отриманих в межах різних методів. Зокрема для енергії електрона в стані Γ_{15c} маємо інтервал від $-0,11$ до $1,00$ еВ. Наш результат становить $1,00$ еВ, а експеримент дає $0,9$ еВ. У стані X_{1c} діапазон значень простягається від $0,53$ до $1,21$ еВ. У змішаному базисі ми отримали $1,08$ еВ, що добре корелює з експериментальним значенням $1,2$ еВ. Для енергій у стані L_{1c} інтервал значень лежить у межах від $0,10$ до $0,81$ еВ. Наш результат становить $0,77$ еВ, експериментальне значення дорівнює $0,74$ еВ.

Таблиця 3

Значення зонних енергій германію, розраховані за допомогою псевдопотенціалу PP [29], який зберігає норму псевдопотенціалу на плоских хвилях PW та локалізованих орбіталях LO [30], з поправкою на самодію SIC-LDA [31], з екранованим обміном sX-LDA [32], псевдопотенціалу з розрахованим параметром ґратки LDA [33], за допомогою змішаного базису MB та експерименту [31]

Стан	PP	PW	LO	SIC-LDA	SX-LDA	LDA	MB	Експеримент
Γ_{1v}	-12,63	-12,70	-12,79	-12,76	-13,41	-13,04	-12,44	-13,0
Γ_{25v}	0	0	0	0	0	0	0	0
Γ_{15c}	1,00	0,09	-0,11	0,12	0,28	0,46	1,00	0,9
Γ_{2c}	3,24	2,57	2,50	2,31			2,77	3,0

				2,56				3,2
X _{1v}	-8,63	-8,84	-8,97	-8,93		-9,01	-8,51	-9,4
X _{4v}	-3,25	-3,05	-3,03	-3,20		-3,19	-3,02	-3,25
X _{1c}	1,21	0,70	1,01	0,53	1,45	0,66	1,08	1,2
X _{4c}	11,64	9,46	9,49	9,53			9,80	–
L _{2v}	-10,38	-10,62	-10,73	-10,70		-10,85	-10,30	-10,7
L _{1v}	-7,59	-7,56	-7,62	-7,70		-7,77	-7,32	-7,8
L _{3v}	-1,47	-1,38	-1,40	-1,41		-1,44	-1,38	-1,5
L _{1c}	0,81	0,19	0,24	0,10	0,66	0,32	0,77	0,74
L _{3c}	4,27	3,74	3,77	3,70			3,96	4,3

Висновки

Дані табл. 3 свідчать, що різні підходи розрахунку електронних енергетичних зон кристалів призводять практично до однакових результатів для рівнів валентної зони. Саме ці зони формують повну енергію зв'язку кристала, похідні від якої дають статичні, динамічні і термодинамічні властивості кристала [34], тобто рівноважний атомний об'єм, параметр ґратки, модулі і константи пружності, фононні спектри, діаграми стану. Однак результати для станів зони провідності виявляють значну дисперсію. Всі плоскохвильові методи потребують колосальних комп'ютерних ресурсів. Наприклад, розрахунки енергетичних зон за методом апіорних атомних псевдопотенціалів [13–15] кристала вимагають оперування з матрицями величезних розмірів (~140000 плоских хвиль у базисі). Найновіші псевдопотенціали [16] потребують на порядок меншої кількості плоских хвиль (~7000), однак матриці такого розміру можна обробляти лише на суперкомп'ютерах. Перші розрахунки енергетичних зон за допомогою вдосконаленого псевдопотенціального методу [16] не дали кращих результатів порівняно зі спорідненими підходами [13–15]. Базиси на локалізованих станах (LCAO), навпаки, дають значення міжзонних щілин, які у декілька разів перевищують експериментальні результати. Змішані базиси (3), (4) дозволяють суттєво знизити порядок матриці (~1000) і отримувати параметри зонного спектра напівпровідників, не гірші від тих, що розраховуються за допомогою суто локалізованих функцій чи делокалізованих плоских хвиль.

1. Немошкаленко В.В., Антонов В.Н. *Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Зонная теория металлов.* – К., 1985. – 296 с.

2. Юхновский И.Р., Гурский З.А. *Квантово-статистическая теория неупорядоченных систем.* – К., 1991. – 228 с.

3. Анималу А. *Квантовая теория кристаллических твердых тел.* – М., 1981. – 574 с.

4. Горлей П.Н., Шендеровский В.А. *Вариационный метод в кинетической теории.* – К., 1992. – 294 с.

5. Бассани Ф., Парравичини Дж.П. *Электронные состояния и оптические переходы в твердых телах.* – М., 1982. – 391 с.

6. Хейне В., Коэн М., Уэйр Д. *Теория псевдопотенциала.* – М., 1973. – 557 с.

7. Харрисон У. *Псевдопотенциалы в теории металлов.* – М., 1968. – 366 с.

8. Немошкаленко В.В., Алешин В.Г. *Теоретические основы рентгеновской эмиссионной спектроскопии.* – К., 1974. – 382 с.

9. Bachelet G.B., Christensen N.E. // *Phys. Rev. B.* – 1985. – 31, № 2. – P. 879–887.

10. Shukla A., Dolg M., Fulde P., Stoll H. // *Phys. Rev. B.* – 1998. – **57**, № 3. – P. 1471–1483.
11. Syrotyuk S.V., Kynash Yu.E., Sobchuk I.S. // *Phys. Stat. Sol. (b).* – 1997. – **200**, № 1. – P. 129–136.
12. Ваврух М.В., Соловьян В.Б. *Препринт № 85-55Р, Инст.теор.физики.*, – К., 1985. – 21 с.
13. Topiol S., Zunger A., Ratner M.A. // *Chem. Phys. Letters.* – 1977. – Vol. 49, № 7. – P. 367–373.
14. Zunger A., Cohen M.L. // *Phys. Rev.* – 1979. – Vol. B20, № 10. – P. 4082–4108.
15. Bachelet G.B., Hamann D.R., Schlüter M. // *Phys. Rev.* – 1982. – Vol. B 26, № 8. – P. 4199–4228.
16. Troullier N., Martins J.L. // *Phys. Rev. B.* – 1991. – **43**, № 3. – P. 1993–2006.
17. Pickett W.E. // *Computer Physics Reports.* – 1989. – **9**. – P. 115–198.
18. Martins J.L., Troullier N. // *Phys. Rev. B.* – 1991. – **43**, № 3. – P. 2213–2217.
19. Zhu X., Louie S.G. // *Phys. Rev. B.* – 1991. – **43**, № 12. – P. 14142–14156.
20. Dovesi R., Orlando R., Roetti C., Pisani C., Saunders V.R. // *Phys. Stat. Sol.* – 2000(b). – **217**. – P. 63–88.
21. Сиротюк С.В. // *Вісн. ДУ “Львівська політехніка”.* – 1998. – № 357. – С. 74–76.
22. Сиротюк С.В., Кинаш Ю.Є., Краєвський С.Н. // *Вісн. ДУ “Львівська політехніка”.* – 1999. – № 382. – С. 74–78.
23. Сиротюк С.В., Кинаш Ю.Є., Краєвський С.Н. // *Вісн. ДУ “Львівська політехніка”.* – 2000. – № 397. – С. 126–130.
24. Huzinaga S., Klobukowski M. // *J. Mol. Structures.* – 1988. – **167**. – P. 1–210.
25. Syrotyuk S.V., Kynash Yu.E. // *Phys. Stat. Sol.* – 1996 (b). – **196**, № 1. – P. 95–101.
26. Буджак Я.С., Сиротюк С.В., Собчук І.С. // *УФЖ.* – 1996. – **41**, № 2. – С. 208–211.
27. Clementi E., Roetti C. // *Atomic Data and Nuclear Data Tables.* – 1974. – **14**. – P. 177–478.
28. Huzinaga S. and Klobukowski M. // *J. Mol. Structures.* – 1988. – **167**. – P. 1–210.
29. Chelikowsky J.R., Wagoner T.J., Weaver J.H., Jin A. // *Phys. Rev. B.* – 1989. – **40**, № 14. – P. 9644–9651.
30. Holland B., Greenside H.S., Schluter M. // *Phys. Stat. Sol. (b).* – 1984. – **126**. – P. 511–515.
31. Rieger M. M., Vogl P. // *Phys. Rev. B.* – 1995. – **52**, № 23. – P. 16567–16574.
32. Seidl A., Gorling A., Vogl P., Majewski J.A. // *Phys. Rev. B.* – 1996. – **53**, № 7. – P. 3764–3774.
33. Fiorentini V., Baldereschi A. // *Phys. Rev. B.* – 1996. – **46**, № 4. – P. 2086–2091.
34. Барьяхтар В.Г., Зароченцев Е.В., Троицкая Е.П. *Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Атомные свойства металлов.* – К., 1990. – 376 с.