

Бабаев В.Г., Савченко Н.Ф. Расчет электронной структуры углерода методом линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО)¹.

Введение

Современное состояние квантовой механики позволяет весьма точно предсказывать физические свойства твердых тел, исходя из *первых принципов*, т.е. пользуясь только фундаментальными константами, такими как заряд электрона и постоянная Планка (например, метод псевдопотенциала, развитый У. Харрисоном [1]).

Это было продемонстрировано квантовомеханическими теоретическими расчетами параметров кристаллических решеток, физических свойств, таких как жесткость кристаллов, их электронная структура, фоновый спектр и т.д.

Такой успех позволяет говорить о возможности конструировать твердые тела путем теоретических расчетов, чего не удавалось в полной мере достичь в течение целых десятилетий после создания квантовой механики.

Наиболее простое описание электронной структуры твердых тел достигается методом ЛКАО [2], где в качестве базиса используются локализованные волновые функции изолированных атомов, которые ближе всего приближаются к реальным волновым функциям кристалла с ковалентными связями. Этот эффективный метод дает удивительно хорошее согласие с экспериментом в отношении электронной структуры и энергии притяжения атомов в кристаллической решетке.

I. Метод ЛКАО

Сущность метода ЛКАО состоит в следующем. Валентные электроны кристалла образуются из атомных орбиталей Ψ_i . Из них составляется линейная комбинация:

$$\psi(r) = \sum_i c_i \Psi_i(r) \quad (1)$$

которая называется линейной комбинацией атомных орбиталей (ЛКАО). Движение валентных электронов описывается уравнением Шредингера, которое приводится к системе линейных уравнений для коэффициентов c_i

¹ © В.Г. Бабаев, Н.Ф. Савченко, 2012
© Физический факультет МГУ, 2012

$$Ec_i = \sum_j H_{ij}c_j, \quad (2)$$

где H_{ii} равны электронным энергиям изолированных томов, H_{ij} - интеграл перескока с i -й орбитали на j -ю орбиталь. Все эти коэффициенты табулированы для всех элементов таблица Менделеева [2].

Условие равенства нулю детерминанта этой системы:

$$\det(E\delta_{ij} - H_{ij}) = 0 \quad (3)$$

определяет собственные значения энергии электронов E^α кристалла, где индекс α нумерует собственные значения энергии.

В практических расчетах, однако, поступают иначе. Дело в том, что собственные значения энергии E^α можно получить по-другому. Для этого производят диагонализацию матрицы гамильтониана путем вращения N -мерной системы координат в пространстве волновых функций до совпадения их с *главными осями* матрицы H_{ij} гамильтониана. При этом в новой системе координат матрица гамильтониана становится диагональной, а диагональные элементы матрицы гамильтониана $H_{\alpha\alpha}$ равны собственным значениям энергии E^α . Направления же главных осей координат образуют N -мерные векторы c_i^α , которые определяют волновые функции, соответствующие собственным значениям энергии E^α (собственные вектора). В этом состоит суть *метода Якоби*, реализуемого в настоящей задаче.

Каждому собственному значению энергии соответствует определенное количество электронных состояний N . Разбивая значения энергии на интервалы dE и находя, сколько собственных значений энергий E^α попадает в этот интервал, можно определить функцию $N(E)$. Зависимость $N(E)$ называется *плотностью электронных состояний*. Заполнение электронами разрешенных квантовых состояний начинается с состояний с большей энергией связи. Заполненные состояния образуют валентную зону, незаполненные – зону проводимости. В диэлектриках зона проводимости отделена от валентной запрещенной зоной. Интегрируя произведение плотности валентных состояний на их энергию и нормируя на число электронов одного атома, можно получить полную энергию связи в расчете на один атом:

$$E_{el} = \int EN(E)dE / \int N(E)dE . \quad (4)$$

Отличие метода ЛКАО от метода псевдопотенциала заключается в том, что в методе ЛКАО учитываются только энергии притяжения и не учитывается отталкивающий потенциал, который входит одним из пара-

метров в метод псевдопотенциала. Без учета потенциала отталкивания невозможно вычислить равновесное расстояние между атомами и жесткость кристаллической решетки.

Метод ЛКАО можно усовершенствовать, введя дополнительную энергию отталкивания коровских (глубоко лежащих) электронов атомов в феноменологическом виде как функцию межатомного расстояния R :

$$E_{omn}(R) = A/R^3, \quad (5)$$

которая получается из первых принципов путем учета отталкивания глубоких оболочек атома, не участвующих в образовании химических связей, что дает недостающий отталкивательный вклад в полную энергию, приходящуюся на один атом. В качестве потенциала отталкивания обычно используют потенциал Борна-Майера [2], поскольку потенциал Борна-Майера хорошо описывает низкоэнергетические межатомные взаимодействия.

Так как в ЛКАО энергия связи электронов оказывается приближенно пропорциональной $1/R^2$, а энергия отталкивания $1/R^3$, то полная энергия кристалла в приближении ЛКАО с учетом отталкивания будет иметь вид:

$$E(R) = A/R^3 - B/R^2, \quad (6)$$

что обеспечивает минимум энергии при некотором равновесном значении $R=R_0$.

В точке минимума E можно вычислить модуль всестороннего сжатия вещества K :

$$K = V(d^2 E/dV^2) n_{яч}, \quad (7)$$

где $n_{яч}$ – число атомов в элементарной ячейке, E – полная энергия на атом, V – объем элементарной ячейки, а также жесткость связей μ , необходимую для расчета фононного спектра кристалла:

$$\mu = \sqrt{\frac{d^2 E / dR^2}{n_{св}}}, \quad (8)$$

где $n_{св}$ – число связей, приходящихся на один атом. Зная μ , можно вычислить частоту фундаментальных колебаний решетки:

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{\mu}{M}} \quad (9)$$

и собственные частоты колебаний кристалла в гармоническом приближении (M – масса атома в кристалле).

Для кристалла алмаза $V = R^3(4/\sqrt{3})^3$. При расчете кристалла алмаза формула (7) имеет вид:

$$K = \frac{d^2 E / dR^2}{R} 11.55 \text{ (ГПа)}, \quad (10)$$

R – (в ангстремах), E – (в электрон-вольтах),
а формула (9):

$$\omega_o = 530.52 \sqrt{\frac{d^2 E / dR^2}{n_{cv} M}} \text{ (см}^{-1}\text{)}. \quad (11)$$

Число связей в кристалле алмаза – 4, атомная масса углерода – 12. Для расчета второй производной $d^2 E / dR^2$ можно использовать формулы численного дифференцирования $d^2 E / dR^2 \cong \{E(R_{+1}) - 2E(R_0) + E(R_{-1})\} / \Delta R^2$, где $\Delta R = R_{+1} - R_0 = R_0 - R_{-1}$, R_{+1} , R_0 , R_{-1} – расстояния вблизи точки 1.54 Å, для которых проводился расчет. Можно также аппроксимировать зависимость энергии связи и отталкивания электронов формулой (6) (коэффициент B определяется, например, с помощью программы Excel) и рассчитать производную по формуле $d^2 E / dR^2 = 12A / R^5 - 6B / R^4$.

Порядок выполнения работы:

Упражнение 1.

Рассчитать с помощью программы LCAO1.exe плотность электронных состояний в валентной зоне алмаза для интервала длин связей и шага, указанных преподавателем. Результаты расчета записываются в файл (имя файла вводить через дефис, например, 1–5 для связи длиной 1.5).

С помощью электронных таблиц (ORIGINE или EXEL) построить зависимость числа электронных состояний от энергии связи (плотность состояний). Определить ширину запрещенной зоны и положение потолка валентной зоны. По формуле (4) определить полную энергию кристалла в расчете на один атом углерода (нормируя половину рассчитанных электронных состояний на 4 валентных электрона).

Упражнение 2.

Построить зависимость полной энергии кристалла, ширины запрещенной зоны и уровня Ферми от длины связи. Рассчитать энергию отталкивания как A/R^3 для различных значений A , и определить значение, обеспечивающее минимум суммарной энергии (6) при равновесном для алмаза значении $R=1.54$ Å.

Упражнение 3.

По формулам (10), (11) вычислить модуль всестороннего сжатия и фундаментальную частоту фононных колебаний алмаза.

Литература:

1. Harrison W. A. Elementary Electronic Structure. – World Scientific, 1999, 835 с.
2. Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. Т. 1. – Москва «Мир», 1983, , 381 с.