

На правах рукопису

Б Р И К Тарас Михайлович

УДК 538.9; 537.311.31

**НОВИЙ МЕТОД ДОСЛІДЖЕННЯ  
ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ МЕТАЛІВ,  
ЩО ГРУНТУЄТЬСЯ НА ФОРМАЛІЗМІ  
ПОВНІСТЮ ОРТОГОНАЛІЗОВАНИХ  
ПЛОСКИХ ХВИЛЬ**

01.04.02 — теоретична фізика

**Автореферат**  
дисертації на здобуття вченого ступеня  
кандидата фізико-математичних наук



Ав. 29.961

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті фізики конденсованих систем  
АН України.

Науковий керівник — доктор фізико-математичних наук  
**ГУРСЬКИЙ Зіновій Олександрович**

Офіційні опоненти — доктор фізико-математичних наук,  
професор  
**АНТОНОВ Віктор Миколайович**

— доктор фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник  
**КІТИК Іван Васильович**

Провідна установа — Чернівецький державний університет

Захист відбудеться « 1 » червня 1994 р.  
о 15 год. на засіданні спеціалізованої ради Д.068.26.05  
при Львівському державному університеті ім. І. Франка за  
адресою: 290005, м. Львів-5, вул. Кирила і Мефодія, 8а, Вели-  
ка фізична аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці  
Львівського державного університету ім. І. Франка, м. Львів,  
вул. Драгоманова, 5.

Автореферат розіслано « 27 » квітня 1994 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої ради  
доктор фіз.-мат. наук  
професор

**А. Є. НОСЕНКО**

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Однією з основних проблем квантової теорії твердого тіла є розрахунок електронної структури, яка у кінцевому рахунку визначає всі властивості металів, сплавів, напівпровідників і діелектриків. На протязі кількох десятиріч було розвинуто багато способів обчислення електронного спектру та розроблено схеми їх практичного застосування. Але усім підходам, за винятком методу плоских хвиль, властивий принциповий недолік, пов'язаний із повнотою системи базисних функцій, на якій шукаються невідомі хвильові функції електронів. Ця система є або неповною, як у методі лінійних комбінацій атомних орбіталей (ЛКАО), або переповненою, як у методах ортогоналізованих плоских хвиль (ОПХ) та приєднаних плоских хвиль (ППХ). Переповненість базису зумовнює лінійну залежність функцій розкладу і як наслідок - неможливість досягнення стабільної обіжності розв'язків секулярної задачі, явну залежність її матричних елементів від шуканої енергії.

У 70-80 роках інтенсивно розвивалась концепція псевдопотенціалів із перших принципів. Вона виявилася дуже плідною для становлення кількісної теорії рівновалентних фізичних властивостей металів, їх сплавів, напівпровідників. Проте, її застосування в теорії зонної структури виявилось не таким успішним. Це пояснюється тим, що клас псевдопотенціалів, отриманий на базисі ОПХ, оберігає всі недоліки властиві цьому базису. Ця обставина ініціювала пошук нових видів псевдопотенціалів, серед яких найбільшого поширення набули псевдопотенціали, що оберігають норму (Hamann D.R., Schluter M., Chiang C. Phys.Rev.Lett.- 1979.- 43, pp.1494-1497). Однак, метод оберігаючих норму псевдопотенціалів має своє обмеження. У рамках цього підходу знаходить не істинну (реальну) густину валентних електронів, а "псевдогустину", тобто не існує способу відтворення істинних хвильових функцій за обчисленими псевдохвильовими функціями електронів.

Ще в 1971 році Жігардо (Girardeau M.D. J.Math.Phys.-1971.- 12, pp. 165-167) вказав, як можна позбутися переповненості системи базисних

функцій у методі ОПХ і запропонував формалізм повністю ортогоналізованих плоских хвиль (ПОПХ). Ідеї Жілардо були розвинені потім у роботах З. Гурського (Юхновский И.Р., Гурский З.А. Квантово-статистическая теория неупорядоченных систем. К.: "Наукова думка", 1991). У формалізмі ПОПХ система базисних функцій є повною, а псевдопотенціали не залежать від шуканих енергій валентних електронів, інакше кажучи, він не має недоліків, властивих ОПХ та ППХ методам.

До теперішнього часу формалізм ПОПХ розглядався лише як спосіб отримання нового класу псевдопотенціалів і жодного разу не був застосований до обчислень електронної структури твердих тіл. Тому, невідомо наскільки обіжність самоузгоджених розрахунків методом ПОПХ буде кращою у порівнянні з методом ОПХ. Дотепер було проведено аналітичним способом, з використанням певних наближень, лише аналіз загальних властивостей ПОПХ-псевдопотенціалів. Розрахунки ПОПХ-псевдопотенціалів із перших принципів для різних типів металів (простих, перехідних, рідкісноземельних) - відсутні. У методі ПОПХ залишається нев'язаним принципове питання які плоскі хвилі треба ставити у відповідність блоківським сумах хвильових функцій електронів іонних остовів.

Мета роботи - розробка та апробація нового методу дослідження електронного спектру твердих тіл, який ґрунтується на формалізмі повністю ортогоналізованих плоских хвиль.

У зв'язку із цим завданнями даної дисертаційної роботи було:

- отримати вирази для матричних елементів секулярної задачі без використання традиційного наближення "small core";
- дослідити вплив співставлень між функціями іонного остова та "особливими" векторами зворотної гратки на базис ПОПХ та матричні елементи;
- дослідити обіжність при розв'язуванні секулярної задачі методом ПОПХ і порівняти її обіжність у інших методах;
- обчислити із перших принципів ПОПХ-псевдопотенціали і визначити межі застосування теорії збурень та псевдопотенціалом;

- проаналізувати особливості ПОПХ-псевдопотенціалів у порівнянні з ОПХ-псевдопотенціалами;
- розробити теорію екранування псевдопотенціалів у методі ПОПХ;
- знайти клас оптимізованих ПОПХ-псевдопотенціалів;
- узагальнити метод ПОПХ на випадок перехідних та рідкісноземельних металів;
- застосувати метод неперервних операторних дробів для скорочення високої розмірності секулярної задачі.

**Наукова новизна.** У дисертаційній роботі вперше метод ПОПХ застосований для дослідження електронної структури простих, перехідних та рідкісноземельних металів. За допомогою унітарного перетворення одноелектронного рівняння самоузгодженого поля отримано клас псевдопотенціалів на базі ПОПХ.

У дисертації вперше:

виконані обчислення із перших принципів ПОПХ-псевдопотенціалів простих металів та проаналізовані їх властивості;

розроблено спосіб самоузгоджених розрахунків екранованих псевдопотенціалів у рамках методу ПОПХ;

запропоновано використовувати симетричні аспекти при побудові базису ПОПХ. Показано, що тільки при співставленнях блохівським сумах хвильових функцій електронів іонних остовів  $|\alpha_f\rangle$  симетризованих комбінацій плоских хвиль із певними ("виділеними") хвильовими векторами  $|\vec{k} + \vec{G}_\alpha\rangle$  ПОПХ-псевдопотенціал буде інваріантним відносно операцій точкової групи симетрії кристалу.

Вперше показано, як у методі ПОПХ в залежності від вибору "виділених" векторів зворотньої ґратки  $\vec{G}_\alpha$  можна отримати слабкі псевдопотенціали і скористатися теорією збурень і коли цього не вдається зробити. Отримано нерівності, які обмежують модуль тих векторів  $\vec{G}_\alpha$ , при виборі яких існує клас слабких ПОПХ-псевдопотенціалів.

Вперше вказано на можливість побудови нееквівалентних базисів ПОПХ шляхом врахування фаз  $\phi_\alpha$  функцій  $|\alpha_f\rangle$  у співставленнях між

блоківськими сумами та плоскими хвилями з "виділеними" хвильовими векторами.

Запропоновано оптимізаційну процедуру для покращення збіжності рядів теорії збурень за ПОПХ-псевдопотенціалом.

Виконано дослідження збіжності розв'язків секулярної задачі в методі ПОПХ. Показано, що на відміну від ОПХ та ППХ методів цей процес є рівномірно збіжним, так що електронний спектр можна знайти з наперед заданою точністю.

Вперше розроблено та реалізовано процедуру самоузгодженого розрахунку електронної структури методом ПОПХ.

Метод ПОПХ поширений на перехідні та рідкісноземельні метали, проведені розрахунки методом ПОПХ для алюмінію, міді та лантану. Всі результати знаходяться у доброму узгодженні з даними, відомими в науковій літературі.

Запропоновано при розрахунках електронної структури перехідних та рідкісноземельних металів поєднувати метод ПОПХ з формалізмом неперервних операторних дробів, що дозволяє істотно зменшити розмірність секулярної задачі.

**Практична цінність.** В дисертаційній роботі описано новий метод у теорії електронної структури твердих тіл, що ґрунтується на формалізмі ПОПХ. Детально описані алгоритми чисельної реалізації методу, розписані всі формули необхідні для виконання розрахунків. Метод ПОПХ, на відміну від інших методів може бути застосованим для дослідження металів ію широкими та вузькими зонами, а також коли має місце їх сильна гібридизація.

В методі ПОПХ є можливість математично строго, шляхом унітарного перетворення, отримати оператор ПОПХ-псевдопотенціалу і скористатися теорією збурень за псевдопотенціалом для знаходження електронної структури.

Описано метод неперервних операторних дробів, який зручно використовувати в розрахунках з високою розмірністю секулярної задачі для її істотного зменшення.

В рамках методу ПОПХ алгоритм самоузгодження є набагато легшим

для реалізації, ніж в методах, що використовують МТ-форму потенціалу (лівійні методи МТ-орбіталей, ППХ, Корінги-Кона-Ростокера).

На відміну від методу оберігаючих норму псевдопотенціалів метод ПОПХ дозволяє знаходити як власні псевдохвильові функції, так і істинні хвильові функції, що є важливо при розрахунках оптичних та рентгенівських спектрів.

Методом ПОПХ можна отримати в єдиній енергетичній шкалі електронний спектр станів від  $1s, 2s, \dots$  до рівнів високих незаповнених зон, що є необхідно при дослідженні та інтерпретації рентгенівських спектрів.

Розвинутий в дисертаційній роботі метод ПОПХ може бути застосований для дослідження електронної структури як металів, так і напівпровідників та діелектриків.

На захист виводяться такі положення:

1. Метод розрахунку електронного спектру простих, перехідних та рідкісноземельних металів, який базується на формалізмі повністю ортогоналізованих плоских хвиль.
2. Побудова, розрахунок та симетрійний аналіз ab initio ПОПХ-псевдопотенціалів.
3. Процедура оптимізації в методі ПОПХ.
4. Аналіз збіжності розв'язків секулярної задачі при дослідженні електронного спектру методом ПОПХ.
5. Розробка схеми самоузгодження в методі ПОПХ.
6. Застосування методу неперервних операторних дробів у задачах на власні значення високої розмірності.

Апробація роботи. Основні результати дисертації доповідалися і обговорювалися на XI конференції молодих вчених ІТФ АН України, Київ, 15-17 листопада 1988 р., Школі-семінарі молодих вчених із статистичної фізики, Львів, 12-15 жовтня 1988 р., VII Всесоюзній конференції по будові та властивостях металічних та шлакових розплавів.

Челябінськ, 9-11 жовтня 1990 р., Регіональній конференції молодих вчених "Фізика конденсованого стану", Львів, 18-19 квітня 1990 р., VII Всесоюзній школі "Актуальні проблеми фізики та хімії рідкісноземельних сполук", Апатити, 14-17 травня 1991 р., Міжнародній школі молодих вчених "Актуальні проблеми статистичної фізики", Славськ, 12-19 вересня 1991 р., Міжреспубліканській нараді "Методи розрахунку електронної структури і фізичних властивостей кристалів", Київ, 10-12 грудня 1991 р., Українсько-Французькому Симпозіумі "Конденсована речовина - наука та промисловість", Львів, 20-27 лютого 1993 р.

Публікації За матеріалами дисертації опубліковано 10 робіт, перелік яких подано в кінці автореферату.

Структура і об'єм дисертації. Дисертація складається із вступу, трьох глав, висновків та додатку. Список літератури, що цитується, вміщає 99 найменувань вітчизняних та зарубіжних джерел. Загальний об'єм дисертації 124 сторінок.

## ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обгрунтовано актуальність теми, проаналізовано особливості та недоліки методів ОПХ та псевдопотенціалів, вказано мету роботи, кор до яко викладено зміст дисертації по главах і перераховано основні положення, що висувуються на захист.

В першому розділі детально досліджуються базисний набір функцій методу та матричні елементи секулярної задачі. В пункті 1.1 описано базис ПОПХ, який являє собою пряму суму двох взаємно ортогональних підпросторів функцій

$$\{a\} \oplus \{COPW\}, \quad (1)$$

компонентами яких є:

- а)  $|a_F\rangle$  - блохівські суми хвильових функцій електронів іонних остовів;
- б)  $|COPW_F\rangle$  - функції, які можна представити як результат трансфор-

має відповідної плоскої хвилі  $|\vec{k}\rangle$  деяким лінійним оператором  $\hat{L}$ , явний вигляд якого подано у роботі. Функції  $|COPW_{\vec{k}}\rangle$  на великих відстанях від іонних остовів нагадують плоскі хвилі  $|\vec{k}\rangle$ , а поблизу ядер поведуться, як атомні функції збуджених рівнів атома, забезпечуючи ортогональність до всіх хвильових функцій іонних остовів:

$$\langle COPW_{\vec{k}} | \alpha_{\vec{k}} \rangle \equiv 0. \quad (2)$$

Крім того,  $|COPW_{\vec{k}}\rangle$  функції взаємно ортогональні, тобто

$$\langle COPW_{\vec{k}} | COPW_{\vec{k}'} \rangle = \delta_{\vec{k}, \vec{k}'}. \quad (3)$$

Базис методу (1) можна отримати з базису плоских хвиль за допомогою лінійного оператора  $\hat{L}$ . Оператор  $\hat{L}$  діє по-різному на підпростори базису плоских хвиль

$$\{PW\} = \{k_{\alpha}\} \oplus \{k\}, \quad (4)$$

де підмножина  $\{k_{\alpha}\}$  містить таку ж кількість функцій, що і підмножина  $\{k\}$  в (1), а між елементами цих підмножин існують співставлення:

$$|\alpha_{\vec{k}}\rangle \leftrightarrow |\vec{k} + \vec{G}_{\alpha}\rangle, \quad \vec{k} \in BZ. \quad (5)$$

Базис плоских хвиль (4) в результаті дії оператора  $\hat{L}$  трансформується у базис методу ПОПХ:

$$\hat{L} |\vec{k}\rangle = \begin{cases} |COPW_{\vec{k}}\rangle & \text{якщо } \vec{k} \in \{k\} \\ |\alpha_{\vec{k}}\rangle & \text{якщо } \vec{k} \in \{k_{\alpha}\} \end{cases} \quad (6)$$

Показано, що для випадку простих металів оператор  $\hat{L}$  є унітарним, тобто виконується рівність  $\hat{L}^{\dagger} = \hat{L}^{-1}$ . В пункті 1.2 отримані формули для матричних елементів секулярної задачі без використання наближення компактного остова ("small core") та описані способи їх обчислення. Застосування наближення "small core" дозволяє спростити вирази для матричних елементів. Показано, що всі матричні елементи секулярної задачі можна виразити через матричні елементи ПОПХ-псевдопотенціалу

$$W_{COPW} = \hat{L}^{\dagger} H \hat{L} - T, \quad (7)$$

у виразі для якого не фігурує шукана енергія  $E_F$ . Тут  $H$ - гамільтоніан кристала, а  $T$ - оператор кінетичної енергії. В пункті 1.3 досліджується питання побудови кристалічного потенціалу у локальному наближенні теорії функціоналу густини. Показано, що густину валентних електронів у методі ПОПХ в одноквільвовому наближенні можна представити у вигляді:

$$\rho_{val}(\vec{r}) \approx \sum_{|\vec{k}| \leq k_F} \Psi_{\vec{k}}^{0*} \Psi_{\vec{k}}^0 = \sum_{|\vec{k}| \leq k_F} \hat{L}|\vec{k}\rangle \langle \vec{k}|\hat{L}^+ = \rho_{unif} + \rho_{ort}(\vec{r}), \quad (8)$$

де  $\rho_{unif}$  - однорідний розподіл густини,  $\rho_{ort}(\vec{r})$ - перерозподіл густини валентних електронів зумовлений як ортогональністю хвильових функцій  $\Psi_{\vec{k}}^0$  до хвильових функцій станів іонних остовів, так і взаємною ортогональністю  $\Psi_{\vec{k}}^0$  з різними  $\vec{k}$ ,  $k_F$ - імпульс Фермі. На відміну від методу ОПХ тотожність

$$\int_{\Omega} \rho_{ort}(\vec{r}) d\vec{r} \equiv 0, \quad (9)$$

отримується без введення додаткових нормуючих множників, що свідчать про адекватний опис ортогоналізаційних ефектів у методі ПОПХ. Потенціал, що породжується густиною (8), враховується при побудові кристалічного потенціалу на нульовій ітерації самоузгодження. Описано процедуру самоузгодженого розрахунку потенціалу кристала за допомогою алгоритму швидкого перетворення Фур'є. В пункті 1.4 досліджуються способи задання співставлень між блоківськими сумами  $|\alpha_{\vec{k}}\rangle$  та плоскими хвилями (1). Показано, що для використання теорії збурень за ПОПХ-псевдопотенціалом, необхідно використовувати для вибору векторів  $\vec{G}_{\alpha}$  у (1) наступні нерівності:

$$\frac{|\vec{k} + \vec{G}_{\alpha}|^2}{2} > E_F, \quad \forall \vec{k} \in BZ, \quad (10)$$

$$\frac{\vec{G}_{\alpha}^2}{2} \leq -E_{\alpha} + \frac{2}{3}E_F, \quad (11)$$

де  $E_F$ - рівень Фермі,  $E_{\alpha}$ - енергія електрона іонного остова у стані  $\alpha = i, l, m$ . У випадках, коли нерівність (11) не виконується, матричні елементи ПОПХ-псевдопотенціалу вже не будуть малими величинами у по-

дівляни з енергією Фермі, а тому електронну структуру можна обчислювати лише шляхом розв'язування секулярної задачі без використання теорії збурень. За рахунок наявності в операторі  $\hat{L}$  членів, у які функції  $|\alpha_F\rangle$  входять лінійно, можна здійснювати побудову у принципі безмежної кількості базисів ПОПХ за рахунок співставлень

$$e^{i\phi_\alpha} |\alpha_F\rangle \leftrightarrow |\vec{k} + \vec{G}_\alpha\rangle, \quad (12)$$

де  $\phi_\alpha$  - фаза функції  $|\alpha_F\rangle$ . Дійсні матричні елементи секулярної задачі отримуються, якщо  $\phi_\alpha = 0$  або  $\phi_\alpha = \pi$ , тобто для співставлень:

$$\pm |\alpha_F\rangle \leftrightarrow |\vec{k} + \vec{G}_\alpha\rangle. \quad (13)$$

Можливість співставлень (12) дозволяє сформулювати оптимізаційну процедуру для знаходження з усіх можливих базисів ПОПХ такого, в якому збіжність при розрахунках електронної структури буде найкращою.

В другому розділі досліджуються псевдопотенціали, отримані із перших принципів на базисі ПОПХ. Показано, що використання співставлень (5) приводить до ПОПХ-псевдопотенціалу  $W_{COPW}$  (7), який є інваріантним відносно операцій точкової групи симетрії кристала. Це зумовлено наявністю в  $W_{COPW}$  проєкційних операторів, що містять плоскі хвилі  $|\vec{k} + \vec{G}_\alpha\rangle$ , які виділяють у кристалі деякий напрям. Щоб усунути цей недолік, запропоновано для співставлень між блохівськими сумами  $|\alpha_F\rangle$  та плоскими хвилями використовувати не окремі функції  $|\vec{k} + \vec{G}_\alpha\rangle$ , а ті їх симетризовані лінійні комбінації, які відповідають симетрії  $|\alpha_F\rangle$ -функцій:

$$|\alpha_F\rangle \leftrightarrow |\vec{k} + \vec{G}_\alpha\rangle. \quad (14)$$

Показано, що при таких співставленнях оператор  $W_{COPW}$  володіє точковою симетрією кристала. Співставлення (14) приводять до наступної модифікації базису ПОПХ:

$$\{\alpha\} \oplus \{COPW^n\} \oplus \{COPW\}, \quad (15)$$

де до підпростору функцій  $\{COPW^n\}$  належать симетризовані  $\{COPW_F^n\}$ -функції, які утворюються в результаті дії оператора  $\hat{L}$  на

ті  $n$  комбінації симетризованих плоских хвиль, які не увійшли у співставлення (14):

$$|COPW_{\vec{k}}^n\rangle = \sum_{i=1}^m a_i^n \hat{L}|\vec{k} + \vec{G}_\alpha^i\rangle, \quad n = 1, \dots, (m-1), \quad (16)$$

де  $a_i^n$  - коефіцієнти розкладу. Симетризована комбінація із  $m$  плоских хвиль, яка ставиться в (14) у відповідність  $|\alpha_{\vec{k}}\rangle$  задається формулою

$$|\vec{k} + \vec{G}_\alpha\rangle = \sum_{i=1}^m a_i^\alpha |\vec{k} + \vec{G}_\alpha^i\rangle. \quad (17)$$

У дисертації подані таблиці коефіцієнтів  $a_i^n$  та  $a_i^\alpha$  для різних сімейств векторів оберненої ґратки. В пункті 2.2 досліджуються основні властивості першопринципних псевдопотенціалів. Показано, що ПОПХ-псевдопотенціал можна отримати внаслідок унітарного перетворення одноелектронного рівняння Шредінґера. Електронний спектр, отриманий з псевдохвильового рівняння

$$(T + W_{COPW})\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E_{\vec{k}}\phi_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad (18)$$

де  $\phi_{\vec{k}}(\vec{r})$  - псевдохвильова функція, з тотожним спектру  $E_{\vec{k}}$  одноелектронного рівняння Шредінґера. Це означає, що власними станами псевдогамільтоніана  $H^{ps} = T + W_{COPW}$  будуть стани як глибоких  $1s, 2s, \dots$  рівнів, так і зон валентних електронів. У цьому полягає суттєва відмінність методу Г-ПХ від усіх відомих модифікацій теорії псевдопотенціалів, у рамках яких можна отримати спектр зон лише валентних електронів. Показано, що за рахунок співставлень (14) та базисного набору симетризованих функцій (15) матричні елементи ПОПХ-псевдопотенціалу мають вигляд:

$$\langle \vec{k} | W_{COPW} | \vec{k} + \vec{G} \rangle = W^{dir}(\vec{k}, \vec{k} + \vec{G}) - \sum_{\alpha, i} a_i^\alpha W^{hyb}(\vec{k}, \alpha) \delta_{\vec{G}, \vec{G}_\alpha^i}, \quad (19)$$

де член  $W^{dir}$  названо прямим псевдопотенціалом, що описує розсіюючі властивості іонів, а  $W^{hyb}$  - член, пов'язаний з ефектами гібридизації між валентними електронами та локалізованими станами.

Цікавою особливістю ПОПХ-псевдопотенціалів є наявність щільної межі між двома зонами на межі зони Брілюєна ( $|\vec{k}| = |\vec{k} + \vec{q}|$ ) вже у першому порядку теорії збурень за псевдопотенціалом  $W_{COPW}$ :

$$\Delta = \langle \vec{k} + \vec{q} | W_{COPW} | \vec{k} + \vec{q} \rangle - \langle \vec{k} | W_{COPW} | \vec{k} \rangle \neq 0. \quad (20)$$

Це означає, що діагональні матричні елементи ПОПХ-псевдопотенціалу з  $|\vec{k}| = |\vec{k} + \vec{q}|$  можуть бути нерівними, що відрізняє їх від інших відомих псевдопотенціалів.

Виконані дослідження процедури факторизації ПОПХ-псевдопотенціалів. Показано, що матричні елементи  $\langle \vec{k} | W_{COPW} | \vec{k} + \vec{q} \rangle$  не можна записати у вигляді двох множників, один з яких - структурний фактор, що залежить лише від структури кристала, а другий - формфактор, що описує розсіюючі властивості іонів. Це пов'язано з тим, що в оператор  $\hat{L}$  входять як функції  $|\vec{k} + \vec{G}_\alpha\rangle$ , так і фур'є-компоненти блоківських сум  $\langle \alpha_F | \vec{k} + \vec{G}_\alpha \rangle$ , тобто він сам, а отже і псевдопотенціал залежать складним чином від структури кристала.

Розроблено теорію екранування в рамках методу ПОПХ. Показано, що особливістю методу є можливість отримувати вирази для флуктуацій як псевдогустини, так і дійсної густини електронів. Це пов'язано з унітарністю оператора  $\hat{L}$ . Запропоновано новий спосіб побудови екранованих псевдопотенціалів. Спочатку отримується вираз для повного потенціалу кристала з врахуванням екрануючих потенціалів, а потім здійснюється за допомогою виразу (7) обрахунок екранованого ПОПХ-псевдопотенціалу. Такий спосіб був використаний для побудови екранованих ПОПХ-псевдопотенціалів для  $Al$ . Використовувались симетризовані співставлення:

$$\pm |\alpha_F\rangle \leftrightarrow |\vec{k} + \vec{G}_\alpha\rangle, \alpha = 1s, 2s, 2p. \quad (21)$$

На рис. 1,2 показано, наскільки вибір знаку перед функціями  $|\alpha_F\rangle$  у співставленнях (21) впливає на форму першопринципних екранованих ПОПХ-псевдопотенціалів.

Процедура оптимізації базису ПОПХ описана в пункті 2.3. З рисунків 1, 2 видно, що форма ПОПХ-псевдопотенціалів у різних базисах, які

можли отримати за допомогою співставлень (12), є різною. А тому фази  $\phi_0$  вважаються вільними параметрами теорії, які визначаються шляхом накладання додаткових умов. Розглянуто три випадки оптимізації базисного набору ПОПХ для покращення збіжності рядів теорії збурень за  $W_{CORW}$ . Перший варіант оптимізації - пошук фаз  $\phi_0$ , при яких псевдовільова функція  $\phi_L(\vec{r})$  буде найгладшою з усіх можливих. З цією метою шукався мінімум функціоналу

$$\int |\nabla\phi|^2 d\vec{r} \rightarrow \min. \quad (22)$$

Другий варіант оптимізації - знаходження фаз  $\phi_0$ , для яких діагональний матричний елемент  $\langle \vec{k} | W_{CORW} | \vec{k} \rangle$ , є мінімальним. У випадках, коли різниця  $\Delta$  (20) між діагональними матричними елементами ПОПХ-псевдопотенціалу на якій об'її Бриллюена є великою і більшою за гібридаційну шліпну

$$\Delta > 2 | \langle \vec{k} | W_{CORW} | \vec{k} \rangle + \bar{q} |, \quad (23)$$

то процес збіжності розв'язків секулярної задачі до їх граничних значень є дуже повільним, що свідчить про невдало вибране співставлення (12).

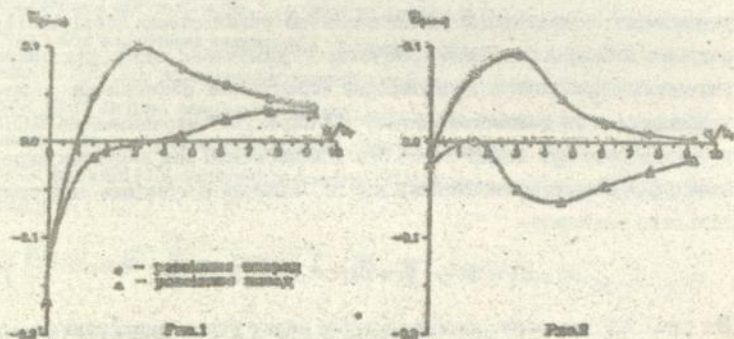


Рис. 1.2. Нееквівалентні ПОПХ-псевдопотенціали для  $A1$  при різних співставленнях (21). Символи (+—+) та (---) означають відповідні знаки при  $\alpha = 1s, 2s, 2p$  у (21).

Тому в якості третього способу оптимізації псевдопотенціалів використовувалась умова щоб вибирати фази у (12) таким чином, щоб вираз (20) для  $\Delta$  дорівнював нулеві.

В пункті 2.4 проведено дослідження збіжності при розрахунках електронної структури методом ПОПХ. На прикладі розрахунку електронного спектру  $Al$  показано, що на відміну від методу ОПХ в методі ПОПХ існує збіжність розв'язків  $E_{\sigma}$  секулярної задачі при збільшенні її розмірності. Проведено розрахунки з різними псевдопотенціалами (рис.1,2), які відрізняються співставленнями (21) і показано, що всі вони приводять до ідентичного електронного спектру. Збіжність досліджувалась при різних довжинах базису розкладу невідомих хвильових функцій електронів: починаючи з 60 аж до 300 базисних функцій. Виявилось, що розрахунки електронної структури з різними псевдопотенціалами, як дійсними так і комплексними, отриманими за допомогою різних оптимізаційних процедур, давали однакові результати при відповідній довжині базису розкладу. Одержані результати добре узгоджуються із відомими літературними даними. В таблиці наведено чотири найнижчі стани в точці  $L$  зони Брілюєна для  $Al$ . Дані в науковій літературі дають значення щільності між зонами  $L_2$  та  $L_1$   $0.01 - 0.02 Ry$ . Позначки (+++), (---) та (+-+) відповідають співставленням, що використовувались для псевдопотенціалів, зображених на рис.1,2 і їх сенс розшифрований у підписі до рисунків.

Таблиця. Власні значення енергії в точці  $L$  зони Брілюєна для  $Al$  (в  $Ry$ ).

	(+++)	(+-+)	(---)
$L_1$	2.0873	2.0716	2.0873
$L_2$	1.7057	1.7057	1.7057
$L_1$	0.7513	0.7429	0.7515
$L_2$	0.7372	0.7337	0.7477

Розроблено та реалізовано процедуру самоузгодженого розрахунку електронної структури в рамках методу ПОПХ. Використання алгорит-

мів швидкого перетворення Фур'є дозволяє значно зменшити час проведення ітераційної процедури самоузгодження. Порівнюються результати для самоузгодженої електронної густини та псевдогустини, отриманих методом ПОПХ з електронною псевдогустинною, обчисленою методом псевдопотенціалів Хаманна-Шпютера.

В третьому розділі метод ПОПХ узагальнено на випадок перехідних та рідкісноземельних металів. В пункті 3.1 описано базис ПОПХ для перехідних металів, що містить блохівські суми, побудовані з  $d$ -орбіталей. Показано, що неортоговальність  $d$ -базисних функцій є причиною неортоговальності базисних функцій  $|SOPW'_{k+\sigma}\rangle$  та неунітарності оператора  $\hat{L}$  для випадку перехідних металів. В пункті 3.2 описано метод розрахунку матричних елементів  $\langle \alpha'_k | H | \alpha'_k \rangle$  для випадку, коли функції  $|\alpha'_k\rangle$  не задовольняють наближенню компактного остова, що є у випадку  $d$ -функцій перехідних металів. Запропоновано по аналогії з методом Евальда при розрахунку таких матричних елементів до потенціалу кристала додати і відняти деякий фіктивний потенціал з двома параметрами

$$\tilde{V}(r) = C \frac{e^{-br}}{r}. \quad (24)$$

Параметри  $C$  і  $b$  потенціалу  $\tilde{V}$  (24) підбирались таким чином, щоб фур'є-компоненти  $\tilde{V}(\vec{q})$  добре описували при великих  $|\vec{q}|$  сферично-симетричну частину фур'є-компонентів потенціалу кристала. Мета такої підстановки - обчислювати  $\langle \alpha'_k | H - \tilde{V} | \alpha'_k \rangle$  шляхом фур'є-розкладів, тоді як  $\langle \alpha'_k | \tilde{V} | \alpha'_k \rangle$  легко обчислюється в прямому просторі. В якості ілюстрації ефективності розвиненого підходу виконані обчислення електронної структури міді, результати яких добре узгоджуються із літературними даними.

В пункті 3.3 для розрахунку електронної структури металів використовується метод неперервних операторних дробів (НОД). У рамках методу НОД шукається не сама псевдохвильова функція, а її проекція  $\phi_k^E(\vec{r})$  на скінченно-вимірний підпростір плоских хвиль. Це дає змогу істотно зменшити розмірність секулярної задачі. У методі НОД замість рівнян-

ня (18) розв'язується рівняння

$$\hat{P}(T + W_{\text{COPW}})\Gamma\phi_k^P(\vec{r}) = E_k\phi_k^P(\vec{r}), \quad (25)$$

де  $\hat{P}$  - проєкційний оператор на підпростір  $n$  функцій, а  $\Gamma$  - оператор, який є розв'язком операторного рівняння

$$\Gamma = \sum_j \frac{1}{1 - \hat{R}_j W_{\text{COPW}} + \hat{R}_j \Gamma W_{\text{COPW}}} \hat{P}_j, \quad (26)$$

$\Gamma$  отримується у вигляді неперерваного операторного дробу. Резольвента  $R$  означена наступним чином:

$$\begin{aligned} \hat{R}_j(E_j^0 - T) &= \hat{1} - \hat{P}_j, \\ E_j^0 &= \frac{|\vec{k} + \vec{G}_j|^2}{2} + \langle \vec{k} + \vec{G}_j | W_{\text{COPW}} | \vec{k} + \vec{G}_j \rangle, \\ \hat{P}_j &= |\vec{k} + \vec{G}_j \rangle \langle \vec{k} + \vec{G}_j|. \end{aligned} \quad (27)$$

Секулярна задача (25) є малої розмірності, а її матричні елементи перетворені за рахунок високих незаповнених зон валентних електронів та глибоких вузьких зон  $1s, 2s, \dots$

В пункті 3.4 для розрахунку електронної структури рідкісноземельних металів запропоновано використовувати при обчисленні матричних елементів  $\langle \vec{k} + \vec{G} | W_{\text{COPW}} | \vec{k} + \vec{G} \rangle$  модельний псевдопотенціал (Краско Г.Л., Гурский З.А. Письма в ЖЕТФ.- 1969.- 9, с.596-599). Інші матричні елементи матриці секулярної задачі обраховувались із перших принципів. Такий спосіб дослідження електронної структури на основі методу НОД був застосований до лантану. Результати обчислень порівнювались в точках  $\Gamma$  та  $X$  зони Бріллюена з розрахунками, виконаними з використанням  $W_{\text{COPW}}$ . Вони знаходяться в доброму узгодженні. Значна економія обчислювального часу при використанні модельного псевдопотенціалу дозволяє використовувати його принаймні на нульовій ітерації самоузгодженого розрахунку електронної структури важких та рідкісноземельних металів, де обчислення матричних елементів ПОПХ-псевдопотенціалу із перших принципів є дуже громіздким.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

Таким чином, в дисертаційній роботі розроблено та вперше апробовано новий метод дослідження електронної структури твердих тіл, що ґрунтується на формалізмі повністю ортогоналізованих плоских хвиль. Основні результати:

1. Отримано вправи для матричних елементів секулярної задачі у методі ПОПХ. Показано, що їх можна виразити через матричні елементи ПОПХ-псевдопотенціалу.
2. Запропоновано використовувати симетризовані комбінації плоских хвиль для співставлення функціям іонного остова. Результатом такого співставлення є інваріантність ПОПХ-псевдопотенціалу відносно точкової групи симетрії кристала. При використанні симетризованого співставлення базисний набір методу ПОПХ необхідно конструювати з трьох взаємно-ортогональних підпросторів функцій, що приводить до блочної структури матричної задачі. Вперше обрховані *ab initio* екрановані ПОПХ-псевдопотенціали для алюмінію та показано, як відрізняються їхні матричні елементи при побудові псевдопотенціалів у різних ПОПХ-бааисах.
3. Запропоновано оптимізаційні процедури в рамках методу ПОПХ. Показано, що в ПОПХ-методі є можливість оперувати у принципі безмежним числом повних і ортонормованих базисних наборів функцій, що ріоняться між собою внаслідок використання різних співставлень між функціями іонного остова та "особливими" векторами обервеної гратки. Розглянуто три оптимізаційні процедури в ПОПХ-методі для пошуку "оптимального" базису.
4. Вперше застосовано метод ПОПХ до розрахунку електронної структури металів. Досліджено обіжність при розрахунках електронного спектру Al. Показано, що можна досягти точності  $\sim 0.01Ry$  при врахуванні  $\sim 250$  базисних функцій в розкладі хвильової функції валентного електрона. При такому числі базисних функцій всі можливі базиси ПОПХ, що побудовані при різних співставленнях між функціями іонного остова та симетризованими комбінаціями плоских хвиль, приводять до однакових значень енергій зон.

5. Розроблено процедуру самоузгодженого розрахунку електронної структури методом ПОПХ. Використано сучасні числові алгоритми швидкого перетворення Фур'є, що дозволяє проводити ітераційну процедуру самоузгодження без великих затрат комп'ютерного часу. Показано, що врахування ортогоналізаційних ефектів в густині валентних електронів при побудові кристалічного потенціалу є дуже добрим стартовим наближенням при самоузгоджених розрахунках електронної структури методом ПОПХ.
6. Метод ПОПХ узагальнено на випадок перехідних та рідкісноземельних металів.
7. Застосовано метод неперервних операторних дробів для скорочення розміру секулярної задачі. При цьому матричні елементи укороченої задачі ефективно враховують з точністю до другого порядку теорії збурень за  $W_{\text{СОР}}$  вплив високих незановнених зон та глибоких вузьких зон.
8. Запропоновано використовувати, принаймні на нульовій ітерації самоузгодження, в схемі методу ПОПХ модельний псевдопотенціал, що призводить до значного зменшення часу обчислення електронної структури важких та рідкісноземельних металів.

Результати дисертації опубліковані в таких основних роботах:

1. *Т.М.Брик, З.О.Гурський*. Розрахунок електронної структури рідкісноземельних металів на основі методів повністю ортогоналізованих плоских хвиль та неперервних операторних дробів. - Київ, 1990.- 24с.-(Препринт/АНУ. Ін-т теор. фізики, ІТФ-90-50У).
2. *Z.A.Gurskii, T.M.Bryk*. On numerical realization of the completely orthogonalized plane waves method. Simple metal case.- Київ, 1991.- 21с.-(Препринт/АНУ. Ін-т теор. фізики, ІТР-91-57Е).

3. *З.О.Гурський, Т.М.Брик.* Метод обрахунку електронної структури перехідних і рідкісноземельних металів на основі формалізмів повністю ортогоналізованих плоских хвиль та неперервних операторних дробів.// *УФЖ* - 1991,36, №11.- с.1720-1727.
4. *Т.М.Брик, З.О.Гурський.* Дослідження електронної структури лантану методом повністю ортогоналізованих плоских хвиль.// *УФЖ* - 1992,37, №1.- с.94-103.
5. *T.Bryk.* Ab Initio Pseudopotentials in the Method of Completely Orthogonalized Plane Waves.- Львів, 1993.- 24с.- (Препринт/АНУ. Ін-т фізики конд. систем, ІРСМ-93-3Е).
6. *T.Bryk, Z.Gurskii.* A new Completely Orthogonalized Plane Waves formalism in the pseudopotential theory.// *ТМФ* - 1993, 96, №3.- с.473-481.
7. *Т.М.Брик.* Применение формализма непрерывных операторных дробей к расчету электронного спектра РЗМ. // Тезисы докладов VII Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. Т.1, ч.1. - Челябинск, 1990.-с.40-42.
8. *Т.М.Брик.* Перераспределение плотности валентных электронов вблизи иона La.// Тезисы докладов VII Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. Т.1, ч.1. -Челябинск, 1990.-с.43-44.
9. *З.А.Гурський, Т.М.Брик.* Расчет электронной структуры редкоземельных металлов методом ПОПВ.// Тезисы докладов VII Всесоюзной школы по актуальным проблемам физики и химии редкоземельных соединений. -Апатиты, 1991.-с.51-52.
10. *Т.М.Брик.* Method of the COPW in the Electronic Structure Theory. //Abstracts, Information and Participants. Ukrainian-French Symposium "Condensed Matter: Science and Industry". - Lviv, February, 20-27, 1993.- Lviv, 1993.- P.138.





---

Підписано до друку 08. 04. 94. Формат паперу  $60 \times 84^{1/16}$ . Папір офсетний.  
Друк офсетний. Ум. др. арк. 1,0. Ум. фарбо-відб. 1,1. Тираж 100. Зам. 566.

---

Навчально-виробничі майстерні Львівського поліграфічного технікуму.  
290004, м. Львів, вул. Винниченка, 12.

Av 29.961

**Av 29.961**