

УДК 539.2

## КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ

Л.И. ГУРСКИЙ, Г.В. ГРУШЕВСКАЯ

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
П. Бровка, 6, Минск, 220013, Беларусь*

*Белорусский государственный университет  
Минск, Беларусь*

*Поступила в редакцию 19 ноября 2003*

Рассмотрены квантово-механические методы расчета релятивистских корреляционных поправок на несферичность атомного потенциала в кристаллах при условии, что несферичность обусловлена квадрупольной деформацией кристаллическим полем с использованием метода температурных функций Грина. Показана их применимость к расчету электрофизических свойств наноструктурированных систем пониженной размерности.

*Ключевые слова:* поляризация, кристалл, несферичность атомного потенциала, корреляционный потенциал.

### Введение

Современные нанoeлектронные устройства конструируются на основе наноструктурированных материалов. К наноструктурированным материалам относятся материалы, состоящие или из квазиточечных систем типа наноразмерных пузырьков [1–3], представляющих собой одиночные электроны или отдельные парамагнитные атомы в диамагнитной матрице, или из квазиодномерных систем типа полимеров и углеродных нанотрубок [4–8], или из квазидвумерных систем, каковыми являются монослои графитоподобных композитов [9–12].

Теоретическое и численное описание электронных свойств таких материалов сталкивается при решении задачи рассеяния электрона на атомном потенциале с трудностями, обусловленными отсутствием удовлетворительных методов самосогласования потенциала, а также неоднозначностью выбора ячеек потенциалов в атомных областях кристалла. Поэтому в численных расчетах не оправдано использование приближения атомной сферы. Как следствие, процедура сшивания волновых функций внутри и вне атомных сфер становится непреодолимо громоздкой.

Отсутствие удовлетворительных методов самосогласования потенциала связано с тем, что в сильных электромагнитных локальных полях наноструктурированных материалов проявляется мультипольный характер взаимодействия света с веществом. Это значит, что электрон атома движется в самосогласованных вектор- и скалярном потенциалах, возникающих во время перераспределения электронной плотности по всем орбиталам. Отсюда следует, что мультипольные эффекты будут не пренебрежимо малы при расчете электрофизических свойств не-

плотнупакованных анизотропных систем, где необходим учет перераспределения зарядовой плотности и приближение атомной сферы [13] не будет удовлетворительным.

Поэтому при рассмотрении анизотропных, чаще всего неплотнупакованных кристаллов важен учет несферичности атомного потенциала, обусловленной деформацией кристаллическим полем электронных орбиталей для исходного сферически симметричного атомного потенциала. Возникающее при этом перераспределение электронной плотности в твердых телах не является пренебрежимо малым. Вариационные методы в приближении локальной плотности, равно как и в обобщенном градиентном приближении, не дают корректного описания возбужденных состояний [14, 15]. Недостатки этих теорий можно преодолеть с помощью метода функций Грина, учитывающего квазичастичные возбуждения [15]. В [16–19] нами предложен нерелятивистский метод расчета поправок на несферичность потенциала электронной подсистемы кристалла с использованием температурных функций Грина ферми-систем. Это позволило применить метод рассеянных волн [20] для расчета энергетических характеристик твердых тел в модифицированном виде, в котором электронное рассеяние происходит на потенциале маффин-тин (МТ) эллипсоидов [21].

При проведении *ab initio* расчетов зонной структуры в физике твердого тела в настоящее время общепринятым является использование уравнения Дирака (см. например, [20]). Однако симметрия уравнения Дирака, используемого в этих расчетах из "первых принципов", отвечает случаю сферически симметричного атомного потенциала, поскольку соответствующие кристаллические области моделируются МТ-сферами. Поэтому представляет интерес расчет релятивистских поправок к функции Грина, обусловленных несферичностью атомного потенциала кристаллов.

Известные методы описания мультипольного взаимодействия заключаются в учете определенного вида мультипольных моментов как ненулевых вкладов соответствующих сферических гармоник в разложение волновой функции атома в ряд по сферическим функциям [22]. В результате атом может иметь дипольный момент (р-состояние), квадрупольный момент (d-состояние) и т.д., мультипольный момент [22]. Так, например, квадрупольная деформация пузырьков с атомами Cs трактуется в работе [2, 3] как наличие квадрупольного момента у атома Cs в результат смещения s- и d-состояний. Однако произвол в выборе значимых мультипольных моментов настолько велик в сильных полях, что описанный метод расчета становится неоднозначным, поскольку скалярный потенциал теряет сферическую симметрию. Отсюда следует, что в сильных полях имеют смысл самосогласованные квантовомеханические расчеты с помощью мультипольного потенциала [22].

Целью данной работы является расчет релятивистских корреляционных поправок на несферичность атомного потенциала в кристаллах при условии, что несферичность обусловлена квадрупольной деформацией кристаллическим полем, методом температурных функций Грина.

## 2. Метод ячеистых потенциалов

В первопринципных расчетах зонной структуры кристаллов используются ячеистые потенциалы, определяемые на разбиении кристаллического пространства на области (ячейки). Введение ячеистого кристаллического поля базируется на свойстве аддитивности электрического заряда. Физический смысл разбиение приобретает, если его проводить так, чтобы в каждой ячейке сосредотачивался электрический заряд, равный электрическому заряду атомов, составляющих твердое тело. В этом смысле ячейки моделируют атом в твердом теле.

### 2.1. Вариационный принцип

Зонные расчеты твердых тел основываются на вариационном принципе. Вариационный принцип не является строго дефинитным для возбужденных состояний [23] вообще и для ячеистого потенциала кристалла произвольного вида в частности, так как класс собственных функций для одночастичной задачи неизвестен. Однако для плотнупакованных кристаллов эту трудность можно обойти, аппроксимируя ячеистый потенциал потенциалом плотнупакованных

атомных сфер (маффин-тин (МТ) потенциал в приближении атомной сферы), поскольку в случае плотной упаковки можно пренебречь вероятностью нахождения электронов в оставшейся малой части пространства элементарной кристаллической ячейки. Кристаллическое пространство между атомными сферами называется промежуточной МТ-областью. Так как промежуточная МТ-область в неплотнупакованных кристаллах значительна, то допущение, что вероятность нахождения электронов вне атомных сфер кристалла мала, не верно. Следовательно, разбиение кристаллического пространства на ячейки сферической формы теряет физический смысл. Таким образом, делаем вывод, что первопринципные зонные расчеты неплотнупакованных кристаллов сталкиваются со значительными трудностями из-за неизвестности класса ячеистых потенциалов – обобщений сильно связанных гамильтонианов (tight-binding Hamiltonians) [24] и, следовательно, класса собственных функций для одночастичной задачи рассеяния.

## 2.2. Модель

Введем понятие МТ-эллипсоидальных областей кристаллов, аналогичных МТ-сферам кристаллов. МТ-эллипсоид получается из МТ-сфер присоединением пустот (областей постоянного потенциала) кристаллического пространства так, чтобы, во-первых, получаемые замкнутые области имели форму эллипсоидов вращения и, во-вторых, МТ-эллипсоиды были плотноупакованы. Построенный МТ-эллипсоид является пузырьком, содержащим одиночную МТ-сферу. Благодаря пустотам, МТ-эллипсоид может произвольно ориентироваться в пространстве. Отсюда сразу следует, говоря на классическом языке, что атом в кристаллическом теле моделируется в нашей работе как волчок эллипсоидальной формы со сферической полостью, заполненной несжимаемой "электронной жидкостью", и симметрией задачи является группа  $SO(4)$  [25, 26].

Тогда атом участвует в квадрупольном взаимодействии, поскольку изоморфизм алгебр  $so(4) \sim so(3) \times so(3)$  означает, что атом имеет две дипольные деформации, т.е. квадрупольную деформацию. Отсюда следует предположение, что учет прецессии дипольно-деформированного атома можно осуществить в виде мультипольного разложения самосогласованного атомного потенциала  $V = V_s + V_{ns}$  :

$$V = V_s + V_{ns} = v \frac{r_0}{r} \left( 1 - \frac{4}{3} \frac{r_0}{r} e_c P_2 \right), \quad (1)$$

имеющего только два непренебрежимо малых члена: сферически симметричный кулоновский потенциал  $V_s$  и поправку  $V_{ns}$  к кулоновскому потенциалу, являющуюся потенциалом с симметрией эллипсоида вращения и описывающую квадрупольное взаимодействие [16, 27].

В выражении (1) обозначаем через:  $P_2$  — полином Лежандра;  $r_0 \left( 1 + \frac{1}{3} e_c \right)$  и  $r_0 \left( 1 - \frac{2}{3} e_c \right)$  — экваториальный и полярный радиусы МТ-эллипсоида соответственно;  $e_c$  — эксцентриситет.

## 3. Метод функций Грина

В данном параграфе обобщим предложенный нами ранее нерелятивистский подход [16–19].

### 3.1. Теоретический анализ модели

Введем одночастичную функцию Грина  $G_1(1,2)$ , описывающую распространение релятивистской квантовой дираковской частицы из точки 1 пространства–времени  $M$  в точку 2 данного пространства и задаваемую по определению соотношением

$$\left(i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}\right) G_1(1, 2) = \delta(1-2), \quad (2)$$

$$\hat{H} = c \sum_{i=1}^3 \alpha_i \pi^i + mc^2 \alpha_4 - eV. \quad (3)$$

Здесь  $\hat{H}$  — гамильтониан;  $t$  — время;  $x_i, i=1, 2, 3$  — пространственные координаты;  $\delta(1-2)$  —  $\delta$ -функция Дирака;  $\alpha_\mu, \mu=1, \dots, 4$  —  $\alpha$  — матрицы Дирака;  $m$  — масса электрона,  $c$  — скорость света;  $e$  — заряд электрона;  $\pi^i = -i \frac{\partial}{\partial x_i} + \frac{e}{c} A^i, i=1, 2, 3; \{A^\mu\} = \{A^i, V\}$  — 4-х мерный вектор-потенциал.

Для уравнения Дирака в качестве угловых частей спиновых волновых функции  $\chi_n$  используются обобщенные сферические функции  $Y_{lm}^k$ . Здесь  $k=l$  либо  $k=l+1$ . В данной работе мы воспользуемся обозначениями, принятыми в [28]. Тогда в качестве базиса в релятивистском случае будем использовать базисные векторы вида

$$Y_{lm}^J = N_2^{-1/2} d_{m0}^J(2\theta) \exp(im\phi), \quad (4)$$

которые, как легко показать, являются базисными векторами представлений с полуцелым индексом (квантовое число для полного углового момента)  $J$  группы  $SO(3)$  и которые одновременно являются базисными векторами вырожденных дискретных представлений группы  $SO(4)$ . В выражении (4)  $d_{m0}^J(2\theta)$  — функции угловых моментов обычной группы вращений  $SO(3)$ , выражающиеся через полиномы Якоби  $P_{J-m}^{0,2m}(\cos\theta)$  как

$$d_{m0}^J(2\theta) = \left(\frac{1+\cos\theta}{2}\right)^m P_{J-m}^{0,2m}(\cos\theta); \quad (5)$$

индексы  $J$  определяются как  $J = \frac{l}{2}$ . Здесь  $l$  — неотрицательные целые числа;  $m$  — целые числа, удовлетворяющие условию  $l-2s = 2|m|, s=0, 1, \dots, \left[\frac{l}{2}\right]$ . Следовательно,  $\hat{P}_m$  проектору ( $l=2, m=0$ ), входящему в нерелятивистский проекционный оператор  $V_{ns}$  для несферического потенциала эллипсоидов, соответствуют два проектора  $\hat{P}_{lm}^J, J=l \pm \frac{1}{2}, l=2, m=0$ . Здесь  $J$  — квантовое число полного момента количества движения. Следовательно, мы имеем две разные несферические поправки для электронов со спином "вниз"  $\downarrow$  и для электронов со спином "вверх"  $\uparrow$ . Таким образом, релятивистский оператор  $V_{ns}$ , действующий в гильбертовом пространстве с базисным набором  $\{Y_{20}^k Y_{lm}^k\}$ , имеет вид

$$V_{ns} \sim \sum_{i,j} |i\rangle \langle i| \frac{1}{r} \sum_k |k\rangle \langle k| \hat{P}_{20}^{2 \pm \frac{1}{2}} \frac{1}{r} |j\rangle \langle j| \sim \left( \sum_i |i\rangle \langle i| \left( |l\rangle \langle l| \frac{1}{r} |k\rangle \langle k| \right) \right)^2. \quad (6)$$

Перейдем к интересующей нас многочастичной задаче.

### 3.2. Метод температурных функций Грина

Переопределим одночастичную временную причинную функцию Грина  $G_1(1,2)$  во вторично-квантованной форме  $\widehat{G}_1(1,2)$ . Формально можем рассмотреть  $\left(i\frac{\partial}{\partial t} - \widehat{H}\right)$  в уравнении (2) как контравариантный вектор, который принимает значение на некоей форме (ковариантном векторе)  $\widehat{G}_1(1,2)$ . Тогда левая часть уравнения (2) становится выражением вида  $\left\langle \left(i\frac{\partial}{\partial t} - \widehat{H}\right), \widehat{G}_1 \right\rangle$ . Если 1) под операцией скалярного произведения  $\langle, \rangle$  понимать усреднение по статистическому ансамблю  $\{\exp[-\beta(E_i - \mu N_i)]\}$ , 2) осуществить поворот Вика:  $t \rightarrow -i\tau$  и 3) аналитически продолжить на комплексную плоскость  $Z$ , то получим температурные функции Грина [24]. Здесь  $\beta$  — обратная температура;  $E_i$  — собственное значение гамильтониана  $H$ , соответствующее собственному состоянию  $|i\rangle$ ,  $N_i$  — число заполнения состояния  $|i\rangle$ . Пики температурных функций Грина на фоне основного хода зависимости описывают квазичастицы, которые играют роль квантов кристаллического поля. В [16–19, 21] предлагается строить выражение для  $\widehat{G}_1(1,2)$  в виде разложения по проективным операторам. Следовательно, для достижения поставленной цели может быть использован метод температурных функций Грина, развитый нами для нерелятивистского случая [16–19, 21], после обобщения на многомерный релятивистский случай.

### 4. Релятивистская поправка на несферичность

Рассмотрим функцию Грина с определенной энергией  $G_1^2(1,2;E) \equiv G_1^2$ , которая определяется как Лаплас-образ функции Грина или функция Грина в  $E$ -представлении. Для расчета функции Грина  $G_1^2$  используется теория возмущения, так как мы будем использовать уравнения Дирака в неявно релятивистском виде. Как известно [31], метод Фейнмана, который сохраняет релятивистскую инвариантность и используется в расчетах с уравнением Дирака в явно релятивистской форме, эквивалентен теории возмущения в квантовой механике.

Проводя вычисления аналогично, как в [16–19], несферическую поляризационную  $G_1^2(1,2)$  возмущенной функции Грина с помощью релятивистском уравнении Швингера–Дайсона можно записать, опуская спинорные коэффициенты, как

$$\delta G_1^2(\tilde{p}) = G_1^0(\tilde{p}) \int \Sigma_c^{ns}(q) G_1^0(\tilde{p} + q) dq = -G_1^0(\tilde{p}) \frac{C_{(2\pm\frac{1}{2},0)(2\pm\frac{1}{2},0)}^{2\pm\frac{1}{2},0}}{\hbar\beta} \sum_{z',n''} \int dq dp_1 dp_2 \frac{4}{3} \frac{e_e e^2 r_0}{\epsilon_0} \times$$

$$\times \langle p_1 | \chi_{n''} \rangle \langle \chi_n | p \rangle \left\langle p \left| \frac{1}{r} p + q \right. \right\rangle^2 \frac{1}{\hbar z' - E_n(p_1)} \frac{1}{(-\hbar z' + E_{n''}(p_2) + \hbar z_{12})} \langle p_1 | \chi_n \rangle \langle \chi_{n''} | p_2 \rangle, \quad (7)$$

где  $p, p_i$  обозначают импульсы электрона;  $n$  указывает номер зоны, мацубаровские комплексные частоты  $z_{12}, z'$  определяются выражением:  $z = \frac{\pi n}{-i\hbar\beta} + \frac{\mu}{\hbar}$ ,  $n = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots$ ;  $\beta$  —

обратная температура;  $|\chi_n\rangle, \langle\chi_n|$  — кэт(бра)-биспиноры,  $C_{(2\pm\frac{1}{2},0)(2\pm\frac{1}{2},0)}^{2\pm\frac{1}{2},0}$  — коэффициент Клебша–

Гордона,  $e$  — заряд электрона,  $\epsilon_0$  — диэлектрическая постоянная,  $G_1^0(\tilde{p})$  — свободная температурная функция Грина дираковской частицы,  $\Sigma_c^{ns}$  — несферическая часть вклада корреляционного взаимодействия в собственную энергию.

Теперь восстановим опущенные спинорные коэффициенты. Вершины диаграммы соответствуют  $e\gamma^\mu$ , так как 4-мерный вектор-потенциал  $A_\mu$  входит с множителем  $\gamma^\mu$ . Здесь  $\gamma^\mu$ ,  $\gamma$  — матрицы Дирака;  $D_{\mu\nu}(p) = g_{\mu\nu} \left\langle q \left| \frac{1}{r} \right| p + q \right\rangle = -\frac{g_{\mu\nu}}{p^2}$  пропагатор фотона;  $\mu(\nu) = 0, 1, 2, 3$ ; метрический тензор  $g_{\mu\nu}$  имеет вид диагональной матрицы с диагональю  $diag\{1, -1, -1, -1\}$ .

Для нас представляет интерес та часть собственной энергии, которая описывает обменно-корреляционный потенциал. Корреляции ответственны за поляризационные эффекты или экранирование атомного потенциала в твердых телах и описываются поляризационным оператором  $\Pi_{n;\nu\mu}$ . Собственная энергия  $\Sigma = \Sigma_x + \Sigma_c$ , которая будет рассчитана в данной работе, является суммой обменной  $\Sigma_x$  и корреляционной  $\Sigma_c$  энергий. Учитывая вышесказанное, мы получаем релятивистскую поправку к температурной функции Грина электрона, описывающую несферическую часть корреляционных взаимодействий, в явном виде:

$$\delta G_1^{(k)}(\tilde{p}) = -\frac{C_{\left(\begin{smallmatrix} 2\pm\frac{1}{2}, 0 \\ (2\pm\frac{1}{2}, 0)(2\pm\frac{1}{2}, 0) \end{smallmatrix}\right)}}{\hbar\beta} \sum_{z', n''} G_1^0(\tilde{p}, E_n) \int dq \frac{4 e_c r_0^2}{3 \varepsilon_0 q^4} \times \\ \times \text{Tr} \int dp dp_1 dp_2 \chi_{n''}^{(k)}(p_1) \chi_n^{(k)*}(p) e g^{\nu\mu} \gamma_\mu \chi_n^{(k)}(p_1) \chi_{n''}^{(k)*}(p_2) e g_{\mu\nu} \gamma^\nu \frac{1}{\hbar z' - E_n(p_1) - \hbar z' + E_{n''}(p_2) + \hbar z_{12}}. \quad (8)$$

След Tr вошел в связи с тем, что, согласно технике проекционных операторов, ненулевыми в выражении (8) оказываются слагаемые, имеющие одни и те же компоненты биспиноров [28]. Индекс  $k$  в данной ситуации различает два возможных случая: 1) спином "вверх"  $\uparrow$  и 2) со спином "вниз"  $\downarrow$ . Чтобы не загромождать вычисления, в дальнейшем  $k$  будем опускать и восстановим этот индекс только в конечном результирующем выражении.

Использование техники вычислений [17, 29], основанной на теореме о вычетах, позволяет произвести суммирование по мацубаровским частотам  $z'$  в выражении (8). Тогда уравнение (8) для вклада отклонения от сферичности преобразуется к виду

$$\delta G_1^{(k)}(\tilde{p}) = -C_{\left(\begin{smallmatrix} 2\pm\frac{1}{2}, 0 \\ (2\pm\frac{1}{2}, 0)(2\pm\frac{1}{2}, 0) \end{smallmatrix}\right)} \sum_{n''} G_1^0(\tilde{p}, E_n) \int dq \frac{4 e_c r_0^2}{3 \varepsilon_0 q^4} \times \\ \times \text{Tr} \int dp dp_1 dp_2 \chi_{n''}^{(k)}(p_1) \chi_n^{(k)*}(p) e g^{\nu\mu} \gamma_\mu \chi_n^{(k)}(p_1) \chi_{n''}^{(k)*}(p_2) e g_{\mu\nu} \gamma^\nu \frac{f(E_n, p_1) - f(E_{n''}, p_2)}{-\hbar z_{12} + E_n(p_1) - E_{n''}(p_2)}. \quad (9)$$

## 5. Поляризация в анизотропных кристаллах с неплотной упаковкой

Легко показать, что для свободных частиц имеет место тождество

$$\chi_{n''}^*(p) \gamma^\mu \chi_n(p_1) \chi_n^*(p_1) \gamma^\nu \chi_{n''}(p_2) = u^*(p) \gamma^\mu u(p_1) u^*(p_1) \gamma^\nu u(p_2) \left\langle dt, \frac{\partial}{\partial q^0} \right\rangle^2, \quad (10)$$

где прямые символы  $p$  обозначают 4-мерный импульс, биспиноры  $u(p)$  определяются как

$$u(p) = \exp(iE_n t) \chi_{n''}(p), \quad (11)$$

$t$  — время;  $\left\langle dt, \frac{\partial}{\partial q^0} \right\rangle$  — значение дифференциальной формы  $df \equiv dt$  на векторном поле

$X \equiv E - E' = \frac{\partial}{\partial q^0}$  и оно равно  $df(X) = X(f) = 1$ ,  $q^0 \equiv t$ ,  $E' = E_{n'} - E_n$ , знак \* обозначает эрмитово сопряжение. Тогда сомножители выражения (7) можем переписать в виде

$$u^*(p_1)\gamma^\nu u(p_2) \left\langle dt, \frac{\partial}{\partial q^0} \right\rangle = \left\langle u^*(p_1)\gamma^\nu u(p_2) dt, \frac{\partial}{\partial q^0} \right\rangle = \left\langle dt, \frac{\partial}{\partial q^0} \overline{u^*(p_1)\gamma^\nu u(p_2)} \right\rangle. \quad (12)$$

Здесь мы принимаем во внимание, что выражение  $u^*(p_1)u(p_2)$  записано в  $t$ -представлении, и выражение  $\overline{u^*(p_1)u(p_2)}$ , сопряженное предыдущему, записано в  $E$ -представлении. Так как  $\overline{u^*(p_1)u(p_2)} = \int dt e^{-iE_d^0} u^*(p_1)u(p_2)$ , можно переписать выражение (12) в виде

$$\left\langle dt, \frac{\partial}{\partial q^0} \overline{u^*(p_1)\gamma^\nu u(p_2)} \right\rangle = \left\langle dt, (E - E') \overline{u^*(p_1)\gamma^\nu u(p_2)} \right\rangle. \quad (13)$$

Теперь воспользуемся явным видом Лаплас-образа  $\overline{u^*(p_1)u(p_2)}$  и тождеством Кордона (Cordon) [30]:

$$\overline{u^*(p')\gamma_\mu u(p)} = \frac{1}{2m} \overline{u^*(p')} \left[ (p+p')_\mu I + i\sigma_{\mu\nu} q^\nu \right] u(p), \quad (14)$$

где  $\sigma_{\mu\nu} = \frac{1}{2} [\gamma_\mu, \gamma_\nu]$ ,  $q^\nu = p'^\nu - p^\nu$ . Отсюда получаем, что в матричные элементы  $\int \chi_n^*(p') e^{\gamma^\mu} \chi_n(p) dp$  дают вклад следующие слагаемые:

$$P_{\mu;n',n}(q) = \left\langle dt, (p+p')_\mu \right\rangle \int \chi_n^*(p') \chi_n(p) dp = \delta_{\mu 0} \int \chi_n^*(p') \chi_n(p) dp, \quad (15)$$

$$M_{\mu;n',n}(q) = i\sigma_{\mu i} q^i \iint \chi_n^*(p') \chi_n(p) dt dp, \quad i = 1, 2, 3; \quad (16)$$

$$i\sigma_{\mu 0} \int \chi_n^*(p') \chi_n(p) dp. \quad (17)$$

Последнее слагаемое (17) дает нулевой вклад в уравнение (9), так как  $\sigma_{\mu 0}$  является бесследовым тензором. Матричный элемент  $P_{\mu;n',n}(q)$ , определяемый выражением (15), может быть рассчитан для малых волновых чисел  $q$ ,  $q \rightarrow 0$ . Обозначая  $p_1 = p - q$ , мы получаем

$$\lim_{q \rightarrow 0} P_{\mu;n',n}(q) = \delta_{\mu 0} \int d\vec{p} \chi_n^*(p) \chi_n(p - q) = i\delta_{\mu 0} \vec{q} \cdot \vec{d}_{n'n}, \quad (18)$$

где  $\vec{d}_{n'n}$  — электрический дипольный момент перехода из состояния  $n'$  в состояние  $n$ :

$$\vec{d}_{n'n} = \int d\vec{r} \chi_n^*(r) e\vec{r} \chi_n(r)$$

Аналогично, величина  $M_{\mu;n',n}(q)$  пропорциональна магнитному моменту  $\sigma_i$ :

$$M_{\mu;n',n}(q) = -\sigma_{\mu i} q^i \int \vec{q} \cdot \vec{D}_{n'n} dt = -\sigma_{\mu i} |q| \frac{\partial}{\partial x_i} |A_{n'n}^j| \cos \theta_{qd} =$$

$$\begin{aligned}
&= -|q|\varepsilon_{\mu ik}\sigma_k|F_{n'n}^{ij}|\cos\theta_{qr} = -|q|\sigma_k\varepsilon_{\mu ik}\varepsilon_{ijl}^{-1}|\varepsilon_{lk\mu}F_{n'n}^{\mu k}|\cos\theta_{qd} = \\
&= -(\delta_{\mu 0} - 1)|q|\sigma_\mu|\varepsilon_{lk\mu}F_{n'n}^{\mu k}|\cos\theta_{qd} = -(\delta_{\mu 0} - 1)|q|\sigma_\mu|B_{n'n}|\cos\theta_{qd}.
\end{aligned} \tag{19}$$

Здесь мы используем уравнение  $\vec{d} \sim \vec{E} = \frac{\partial}{\partial t} \vec{A}$  и делаем все вычисления в покоящейся системе координат,  $\vec{D}_{n',n} = \vec{d}_{n',n} \exp(-(E - E')t)$ . Вектор магнитной индукции  $B_i$  пропорционален выражению  $\varepsilon_{ijk}F^{kj}$ , так что слагаемое (19), описывающее связь процессирующего дипольного момента со спином в системе покоя, пропорционально выражению  $\sigma_i B_i$  согласно (19). Уравнение (19) описывает взаимодействие магнитного момента с магнитным полем  $\vec{h} = \text{curl } \vec{A}$ , создаваемым током.

После подстановки выражений (18), (19) в уравнение (9) мы проинтегрируем последнее по импульсам  $dp_1$ , полагая  $p_2 = p_1 + q$  в дробном подинтегральном выражении. Затем мы находим из сравнения фейнмановских диаграмм, что имеет место равенство:

$$\int \Sigma_c^{(k)}(1\bar{1})G_1^{(k)}(\bar{1}2)d\bar{1} = \int V_{\mu\nu}^s(1\bar{1})\Pi^{(k)\nu\mu}(1\bar{1}12)d\bar{1}. \tag{20}$$

Это позволяет нам, используя равенство (20), извлечь поляризационный оператор  $\Pi_{n;\nu\mu}^{ARPH(k)}(q, z_{12})$  в приближении случайных фаз:

$$\begin{aligned}
\Pi_{n;\nu\mu}^{ARPH(k)}(q, z) &= \text{Tr} C_{(2\pm\frac{1}{2}, 0)(2\pm\frac{1}{2}, 0)}^{2\pm\frac{1}{2}, 0} \sum_{n''} \frac{4r_0^2 e^2}{3\varepsilon_0} e_c \cos^2 \theta_{qd} \left( -i|d_{n'',n}^{(k)}|I\delta_{\nu 0} + |B_{n'',n}^{(k)}|\sigma_\nu(1 - \delta_{\nu 0}) \right) \times \\
&\times \left( -i|d_{n'',n}^{(k)}|I\delta_{\mu 0} + |B_{n'',n}^{(k)}|\sigma_\mu(1 - \delta_{\mu 0}) \right) \int dp_1 \frac{f(E_n, p_1) - f(E_{n''}, p_1 + q)}{-\hbar z + E_n(p_1) - E_{n''}(p_1 + q)}.
\end{aligned} \tag{21}$$

Здесь  $V_{\mu\nu}^s(q) = -\frac{g_{\mu\nu}}{q^2}$ , и в ходе вычислений мы восстановили опущенный ранее индекс  $k$ , обозначающий направление спинов.

Сравнивая выражение (21) с известными выражениями [31] для амплитуды рассеяния на внешнем поле, которое является полем тяжелой частицы, заключаем, что поляризация в кристаллах происходит за счет рождения электронно-"дырочных" пар в вектор-потенциале, создаваемом током атомного МТ-эллипсоида. Последний состоит из собственно дипольной поляризации и спиновозависимой поляризации.

Таким образом, можно сделать вывод, что источник поляризации состояний кристалла проявляется через "нормальный" эффект Зеемана и обусловлен наличием самосогласованного вектор-потенциала  $\vec{A}$ , пропорционального величине  $\int \vec{d} dt$  [33]. Покажем, что отсюда следует доказательство сделанного в начале работы предположения (1) о квадрупольном разложении самосогласованного потенциала  $V$  атомного МТ-эллипсоида.

В работе [32] был предложен метод расчета самосогласованного потенциала  $V_{ns}$  дираковского атома в сильных электромагнитных полях. Предложенная в этой работе процедура самосогласования заключалась в следующем. До момента включения электромагнитного поля симметрия задачи предполагалась сферической симметрией, описываемой группой SO(3). Также предполагалось, что только дипольное и квадрупольное взаимодействия дают вклад в мультипольное взаимодействие атома с сильным электромагнитным полем. При этом, используя классический язык, квадрупольное взаимодействие рассматривалось как прецессия дипольно-деформированного атомного волчка (оси анизотропии атомного волчка) в сильном электромагнитном поле. Переводя сказанное на понятия квантовой механики, наличие дипольного момента перехода, осциллирующего за счет нормального эффекта Зеемана, приводит для атома в почти ионизованном состоянии к появлению большого диамагнитного вклада в уравнение Дирака.



Тогда, как нами было показано в работе [32], дираковская задача может быть решена в рамках теории возмущения, где в качестве нулевого приближения выбрано когерентное состояние на динамической группе симметрии  $SO(4)$ . Так как почти ионизованные состояния описываются разложением по когерентным состояниям с динамической симметрией  $SO(4)$ , то атом участвует в квадрупольном взаимодействии, поскольку изоморфизм алгебр  $so(4) \sim so(3) \times so(3)$  означает, что атом имеет две дипольные деформации, т.е. квадрупольную деформацию.

Отсюда следует доказательство сделанного в начале работы предположения (1), что учет прецессии дипольно-деформированного атома можно осуществить в виде мультипольного разложения самосогласованного потенциала  $V$ , имеющего только два не пренебрежимо малых члена: сферически симметричный кулоновский потенциал и поправку к кулоновскому потенциалу, являющуюся потенциалом с симметрией эллипсоида вращения и описывающую квадрупольное взаимодействие.

## 6. Численное моделирование

При проведении самосогласованных расчетов зонной структуры твердого тела в настоящее время наиболее широко используется теория Кона–Шема функционала плотности (см., например, [34–41]). В принципе, точная теория нуждается в аппроксимациях обменно-корреляционной энергии. Однако известные приближения такие, как приближение локальной спиновой плотности и градиентные аппроксимации [14], не учитывают отклонения от сферичности распределения электронной плотности атома, деформированного кристаллическим полем. С учетом задаваемых выражением (21) корреляций электронов атомов кристалла, моделируемых атомными эллипсоидами, мы находили собственные функции уравнений Кона - Шема для функционала плотности в виде разложения в ряд по линейным маффин-тин орбиталям. Гамильтониан  $H$  системы представляли в виде

$$H = H_0 + \varphi_{sc} + V_x + V_c, \quad (22)$$

где  $H_0$  — гамильтониан свободных валентных электронов и атомных остовов;  $\varphi_{sc}$  — самосогласованный потенциал, рассчитываемый с помощью уравнения Пуассона;  $V_x$  — обменный потенциал;  $V_c$  — корреляционная энергия [18, 19]. Расчеты проводились с  $X\alpha$ -обменным потенциалом Слэтера для неполяризованных по спинам одноэлектронных состояний. Константа обмена  $\alpha_x$  в потенциале Слэтера равна  $2/3$ . Получены следующие результаты [18, 19, 21, 34, 41].

Спектр распределения по энергии плотности одноэлектронных состояний  $n$  в элементарной ячейке германия имеет энергетическую щель с зазором  $0,0536 \text{ Ry}$  ( $0,73 \text{ эВ}$ ), что находится в хорошем согласии с экспериментальными данными. Щель локализует систему из 8 электронов. В дальнейшем, чтобы исследовать в отдельности вклады обмена и корреляций в поведение электронной подсистемы на примере германия, корреляционный потенциал выбирался не самосогласованным, но с поправочным коэффициентом  $\alpha_c$ . Для  $\alpha_c = 1/(1600\pi)$  для плотности распределения одноэлектронных состояний  $n$  имеется энергетическая щель в  $0,065 \text{ Ry}$  и распределение зарядовой плотности остается качественно прежним. В результате увеличения корреляционной энергии в 100 раз щель затягивается. Усиление обмена до 1 приводит к появлению щели, которая отделяет подсистему из 4-х электронов. Следовательно, возрастание обменной энергии приводит к появлению щели в зонной структуре. Причем место расположения этой щели определяется величиной корреляционной энергии. Эффективный обмен получается заниженным на величину корреляционной энергии, которую исходный обмен увеличивает локализацией.

Можно сделать вывод, что электрофизические свойства твердых тел определяются соотношением корреляционного взаимодействия антипараллельных спинов и обменного взаимодействия нескомпенсированных спиновых магнитных моментов электронов атомов кристалла. Причем слабый обмен стремится локализовать подсистему из электронов атома.

В качестве реальной неплотнупакованной структуры, где важен учет несферического распределения электронной плотности в атомах, рассмотрим графит. Так как графит является слоистой структурой, то обменное взаимодействие между слоями мало. В пренебрежении корреляционным взаимодействием между слоями можно рассматривать графит в двумерном приближении. Численно это реализовывалось в виде расчета структуры графита с неповернутыми слоями. Для трехмерного графита затем необходимо решить двумерное уравнение Дайсона для функций Грина электрона в графите со слоями, повернутыми на  $\pm 60^\circ$  относительно друг друга, рассматривая найденный корреляционный потенциал в качестве внешнего. Расчет проводился для  $s$ - и  $p$ -электронов.

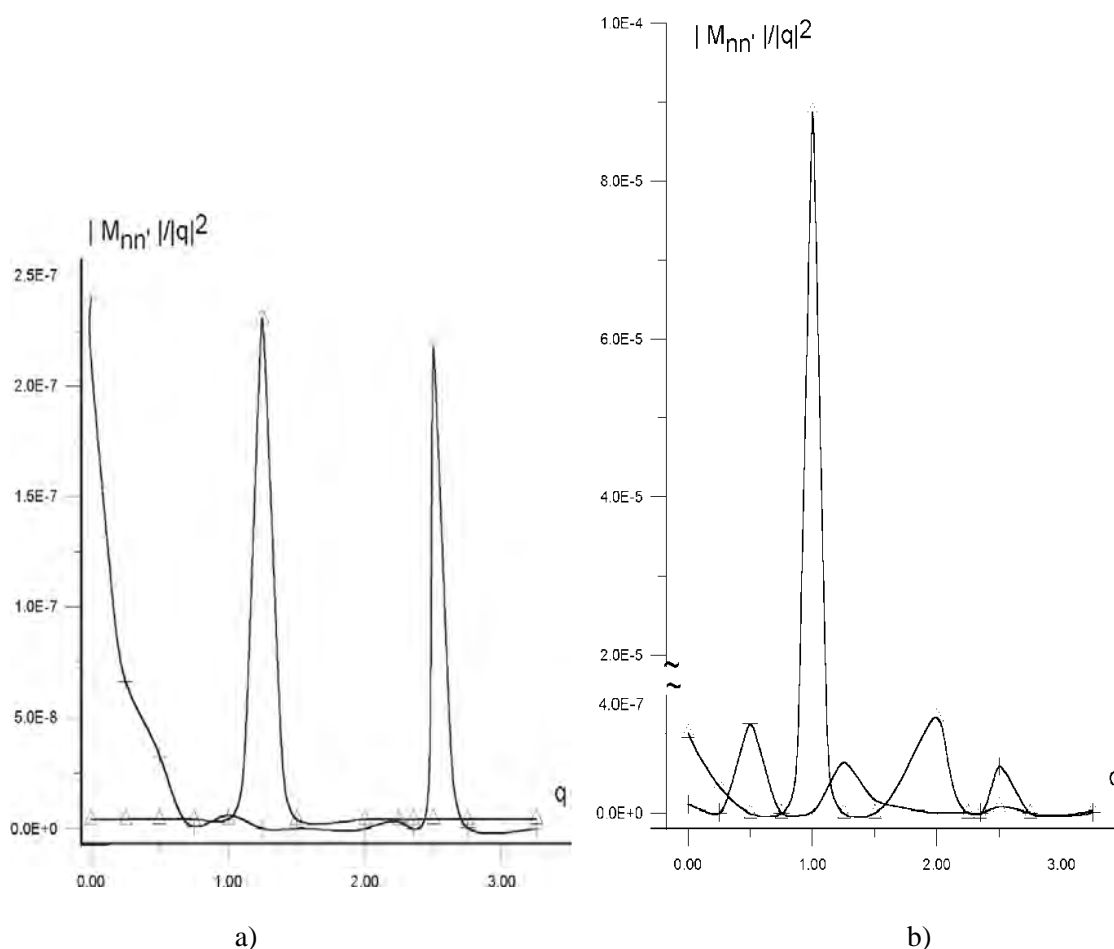


Рис. 1. Зависимость плотности  $n$  одноэлектронных состояний графита от энергии  $E$  с учетом корреляционных взаимодействий повернутых и неповернутых слоев: а) плотность одноэлектронных состояний  $n$  для графита без учета корреляций; б) плотность одноэлектронных состояний  $n$  для графита с учетом корреляций, задаваемых повернутыми слоями

Результаты расчета показывают, что двумерный графит является диэлектриком (рис. 1). Наивысшая валентная зона отделена от наинизшей зоны проводимости энергетическим зазором шириной  $0,063 R_y$  ( $0,85$  эВ). Интересно, что обмен настолько силен, что кроме локализации всей электронной системы из 8 электронов кристаллической ячейки графита также имеет место локализация электронной подсистемы из 4 электронов. У трехмерного графита слои с одинаковой ориентацией разделяются слоями, повернутыми на  $60^\circ$ . Из расчета числа одноэлектронных состояний  $N$  следует, что корреляции в противовес обменным взаимодействиям приводят к затягиванию щели в зонной структуре и перекрытию энергетических зон. Для двумерного графита пики плотности одноэлектронных состояний  $n$  формируют две группы (рис. 1,а), а учет

взаимодействия с повернутыми слоями приводит к формированию пиков в три группы (рис. 1, b).

Таким образом, снятие вырождения для  $p_{x,y}$  — электронов, заключающееся в удвоении соответствующего пика в распределении плотности электронных состояний по энергии, является результатом сужения вплоть до исчезновения обменной энергетической щели, обусловленного корреляционным взаимодействием электронов атомов, принадлежащих различным слоям кристаллической структуры графита. Последнее формирует полуметаллические свойства графита.

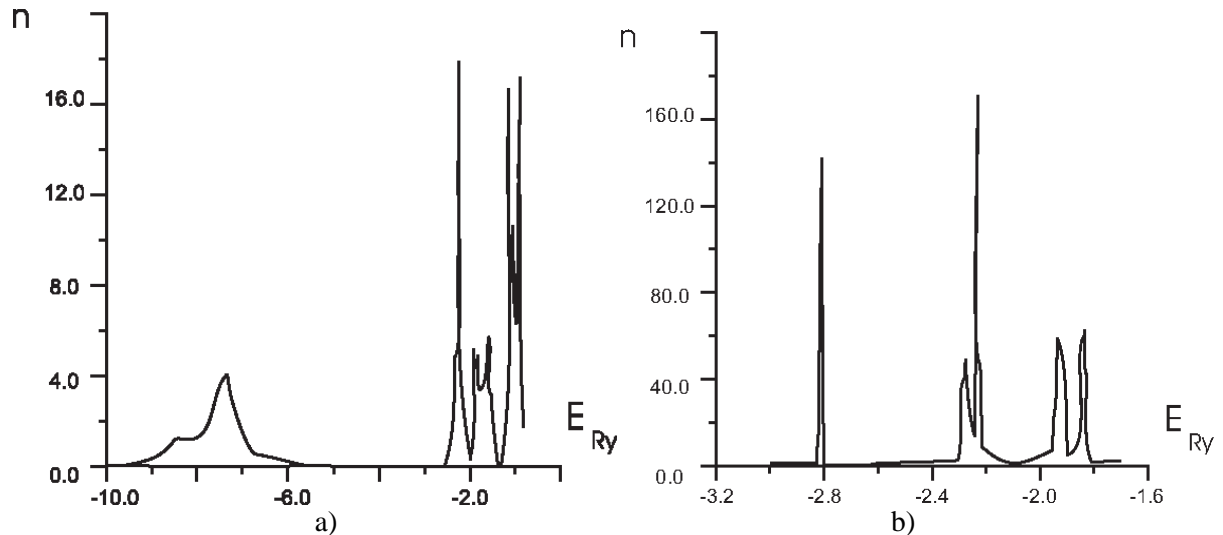


Рис. 2. Зависимость дипольных матричных элементов  $M_{n'n''}$  от волнового числа  $q$  для межзонных переходов в германии: а) сплошные линии, проходящие через точки, помеченные  $\Delta, +$  — результаты расчета с обменно-корреляционным потенциалом Барта–Хедина для почти свободных электронов и слабо локализованных одноэлектронных состояний, соответственно в кристалле в приближении атомной сферы; б) то же с нелокальным несферическим атомным потенциалом в кристалле

Покажем, что преимущества предложенного подхода связаны с эффективным и адекватным реальности описанием локализации связанных состояний. Из расчета (рис. 2, a) зависимости дипольных матричных элементов  $M_{n'n''}$  от волнового числа  $q$  для межзонных переходов в германии следует, что в расчетах с потенциалом Барта–Хедина о делокализованных и связанных электронных состояниях можно говорить только условно. Действительно,  $M_{n'n''}$  для почти свободных электронных состояний, хотя и выглядят подобно  $\delta$ -функции Дирака, принимает значения того же порядка, что  $M_{n'n''}$  для слабо связанных электронных состояний. Из рис. 2, a также следует, что можно говорить только условно о периодичности  $M_{n'n''}$  в зоне для слабо связанных электронных состояний. Так как дипольный момент имеет конечное значение в случае дискретного энергетического спектра состояний, то локализованные состояния, характеризующиеся сильно осциллирующим распределением зарядовой плотности, плохо описываются с помощью потенциала Барта–Хедина.

Напротив, в расчетах (рис. 2, b) с несферическим атомным потенциалом МТ-эллипсоида  $M_{n'n''}$  для почти свободных электронных состояний выглядят подобно  $\delta$ -функции Дирака, поскольку принимают значения на три порядка больше, чем  $M_{n'n''}$  для слабо связанных электронных состояний. Из рис. 2, b также следует, что можно говорить о периодичности  $M_{n'n''}$  в зоне для слабо связанных электронных состояний. Так как дипольный момент имеет конечное значение в случае дискретного энергетического спектра состояний, то локализованные состояния, характеризующиеся сильно осциллирующим распределением зарядовой плотности, намного

лучше описываются с помощью несферического атомного потенциала МТ-эллипсоида, чем с использованием потенциала Барта - Хедина.

### Заклучение

Итак, предложен метод расчета корреляционных поправок на несферичность потенциала атомов в твердых телах при условии, что несферичность обусловлена квадрупольной деформацией кристаллическим полем методом температурных функций Грина. Найденный в явном виде поляризационный оператор, который соответствует феймановской поляризационной диаграмме рассеяния на несферическом потенциале, позволяет использовать метод рассеянных волн для расчетов из "первых принципов" зонной структуры твердых тел в модифицированном виде, когда в качестве атомных МТ-областей в кристалле выбираются некоторые эллипсоиды вращения с вписанной в них МТ-сферой.

## THE QUANTUM-MECHANICAL CALCULATIONAL METHODS FOR ELECTRO-PHYSICAL PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED LOW-DIMENSIONAL SYSTEMS

L.I. GURSKY, H.V. GRUSHEVSKAYA

### Abstract

The quantum-mechanical calculational methods of relativistic correlation corrections for a nonsphericity of an atomic potential in crystals on the assumption that the nonsphericity is stipulated by a quadrupole deformation by a crystalline field, where examined using method of temperature Green functions. Their applicability to calculate electro-physical properties of nanostructured low-dimensional systems is shown.

### Литература

1. *Konstantinov D. and Maris H.* // *Phys.Rev.Lett.* 2003. Vol.90. 025302.
2. *Kanorsky S., Lang S., Eichler T., Winkler K. and Weis A.* // *Phys.Rev.Lett.* 1998. Vol.81. P401.
3. *Weis A., Bison G., Nettels D., et al.* // *Proc. of SPIE.* 2002. Vol.4748. PP.1-12.
4. *Toombs A.* // *Phys.Rep.* 1978. Vol.40, No.3. PP.182-240.
5. *Su W.P., Schriffer J.R., Heeger A.J.* // *Phys.Rev.B.* 1980. Vol.22, No.12. PP.5754-5758.
6. *Lin- Liu Y.R., Kazumi Maki* // *Phys.Rev.Lett.* 1979. Vol.42, No.25. PP.1698-1701.
7. *Симон Ж., Андре Ж.* Молекулярные полупроводники. М: Мир, 1988.
8. *Grushevskaja G.V., Krylov G.G., Khmelnitski A.I.* // *Advances in Synergetics.* 1994. Vol.1. PP.124 – 133.
9. *Shikin A.M. et al.* // *Phys.Low-Dim.Struct.* 1997. Vol.7. PP.79–92.
10. *Alexeev A.M., Anishchik V. M., Akulov G.Yu., et al.* // *Phys. of low dymen. struct.* 2001. No 3/4. PP.1–8.
11. *Anishchik V.M., Grushevsky V.V., Khmelnitsky A.I., Krylova H.V.* // *Proc. of International Quantum Electronics Conf. –2002. Moscow, Russia, 22-27 June 2002.* P.358.
12. *Anishchik V.M., Hrushevsky V.V., Khmelnitsky A.I., et al.* // *NPCS.* 2002. Vol.5 PP.228-239.
13. *Skriver H.L.* The LMTO method. Berlin, Springer-Verlag, 1894.
14. *Perdew J.P., Chevary J.A., Vosco S.H., Fiolhais C.* // *Phys. Rev. B.* 1992. Vol.46, No.11. PP.6671-6687.
15. *Aryasetiawan F. and Gunnarson O.* // *Rep.Prog.Phys.* 1998. Vol.61. PP.237-312.
16. *Грушевская Г.В., Гурский Л.И., Комаров Л.И., Крылов Г.Г.* // *Докл. АН Беларуси.* 1996. Т.40, № 5. С.58–64.
17. *Грушевская Г.В., Гурский Л.И., Комаров Л.И., Крылов Г.Г.* // *Докл. АН Беларуси.* 1996. Т.40, № 6. С.49–53.
18. *Грушевская Г.В., Гурский Л.И., Дорожкин Н.Н.* // *Докл. АН Беларуси.* 1998. Т.42, № 1. С.55 – 62.
19. *Грушевская Г.В., Гурский Л.И., Дорожкин Н.Н.* // *Докл. АН Беларуси.* 1998. Т.42, № 2. С.60 – 65.
20. *Немошкаленко В.В., Кучеренко Ю.Н.* Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронные состояния в неидеальных кристаллах. Киев: Навукова думка, 1986.

21. *Grushevskaya G.V., Komarov L.I. and Gurskii L.I.* // Physics of the solid state. 1998. Vol.40, No. 11. PP.1802 – 1805.
22. *Andreev A.V.* // Proc. of SPIE. 2002. Vol.4748. PP.20–36.
23. *Веселов М.Г., Лабзовский Л.Н.* Теория атома: Структура электронных оболочек. М.: Наука, 1986. 328с.
24. *Economou E.N.* Green's functions in quantum physics. Berlin:Springer-Verlag, 1990.
25. *Грушевская Г.В.* Метод расчета релятивистских корреляционных поправок на несферичность атомного потенциала в кристаллах. Низкораз. системы.-3. 2003
26. *Веселова Л.Е.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. матем., мех. 1985. № 2. С. 64-67.
27. *Джеффрис Г., Свирлс Б.* // Методы математической физики. Вып.3. М.: Мир, 1970.
28. *Barut A.O., Rączka R.* Theory of group representations and applications. №1. Warszawa, 1977.
29. Каданов Л., Бейм Г. Квантовая статистическая механика. М.: Мир, 1964. 255 с.
30. *Michio Kaku.* Quantum field theory. Oxford University Press. 1993.
31. *Грибов В.Н.* Квантовая электродинамика. РХД. Ижевск, Москва, 2001. 288 с.
32. *Grushevskaya H.V., Krylov G.G.* // Proc.SPIE. 2002. Vol.4748. PP.222 – 227.
33. *Anishchik V.M., Dorozhkin N.N., Grushevskaya H.V., et al.* // Proc. SPIE. 2003. 5219-21.
34. *Грушевский В.В., Крылова Г.В., Дорожкин Н.Н.* // В сб.: "Докл. Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов". 25-29 мая 1997г. Дубна. Изд-во Объединенного института ядерных исследований, Дубна, Россия. 1997. С.353-357
35. *Грушевская Г.В., Дорожкин Н.Н.* Моделирование спин-поляризованных металл-содержащих ЛБ – монослоев // В кн.: Низкораз. системы.-2. 2002. С. 63–67.
36. *Fernando G.W., Davenport J.W., Watson R.E., Weinert M.* // Phys. Rev. B. 1989. Vol.40. PP.2757–2766.
37. *Якутович Н.Г., Дорожкин Н.Н., Анищик В.М., Новыш Б.В.* // ФТТ. 2000. Т.42. С.1943-1947.
38. *Гурский Л.И., Дорожкин Н.Н., Якутович Н.Г., Новыш Б.В.* // Весці НАН Беларусі. 2001. №3. С.72-77.
39. *Sprinborg M.* // Physica B. 1991. Vol.172. P.225.
40. *Novysh B.V., Dorozhkin N.N., Gololobov E.M., Anishchik V.M.* // Physica B. 1996. Vol.195. P.209.
41. *Грушевский В.В., Крылова Г.В., Кухаренко Л.В. и др.* // Поверхность. 2000. № 11. С.79-83.