Физика низких температур, 1996, т. 22, № 5, с. 524–526

Модифицированный статистический метод и распределение электронного заряда в ВТСП

И. М. Резник

Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины, Украина, 340114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

Представлена теория для расчетов электронной плотности в ВТСП, которая обобщает статистический метод Томаса—Ферми и расширяет область его применимости в случае малых добавок к плавно изменяющемуся потенциалу.

Викладено теорію для розрахунків розподілу електронного заряду в ВТНП, яка узагальнює статистичний метод Томаса—Фермі, та поширює область його використання на випадок невеликих домішок до потенціалу, що плавно змінюється.

Основное достоинство метода Томаса—Ферми (МТФ) [1] в сравнении со строгими методами квантовой механики состоит в возможности нахождения плотности числа электронов непосредственно как реакции газа на действующий в системе эффективный потенциал, минуя промежуточный этап расчета одночастичных энергий и волновых функций. Как показали Марч и др. [2], МТФ справедлив в случае плавно изменяющихся (локально постоянных) потенциалов. При этом плотность какой-либо характеристики электронной системы выражается ее значением для однородной системы с той же электронной плотностью (ЭП), как в рассматриваемой точке (приближение локальной плотности [3]).

Приближение локальной плотности, примененное только к обменно-корреляционной энергии, во многих случаях оказывается достаточно точным. Именно так выполнено подавляющее большинство современных неэмпирических расчетов электронных свойств молекул и кристаллов. Однако в применении к функционалу полной энергии [3,4] молекул или кристаллов оно оказывается слишком грубым. Таким образом, нахождение распределения ЭП обычно становится возможным только после полного решения задачи об энергетическом спектре и электронных состояниях в системе.

В то же время существует потребность в неэмпирических методах, менее трудоемких (хотя, возможно, менее точных), чем зонные [5]. Проблема ВТСП может быть хорошей иллюстрацией этого, так как ни одна модель ВТСП не обходится без гипотез о характере химической связи, тесно связанной с распределением ЭП.

Теоретическое решение этой задачи излагается ниже.

Введем в рассмотрение матрицу плотности Дирака* $\gamma(\bar{r}, \bar{r}', \varepsilon)$ и связанную с ней функцию Грина $\Gamma(\bar{r}, \bar{r}', \varepsilon)$ [2]:

$$\gamma(\bar{r}, \bar{r}', \varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \int_{-\infty}^{\varepsilon} \Gamma(\bar{r}, \bar{r}', \varepsilon)\, d\varepsilon . \qquad (1)$$

Диагональный элемент (1) дает ЭП $\rho(\bar{r})$. В случае свободных электронов потенциал $V(\bar{r}) = 0$,

$$\Gamma_0(\bar{r}, \bar{r}', \varepsilon) = -\frac{\exp(ikR)}{2\pi R}, \qquad (2)$$

где $R = |\bar{r} - \bar{r}'|$, $k^2 = 2\varepsilon$. С помощью этой (свободной) функции Грина можно записать известное уравнение Дайсона для $\Gamma(\bar{r}, \bar{r}', \varepsilon)$:

$$\Gamma(\bar{r}, \bar{r}', \varepsilon) = \Gamma_0(\bar{r}, \bar{r}', \varepsilon) +$$

$$+ \int \Gamma_0(\bar{r}, \bar{r}'', \varepsilon)\, V(\bar{r}'')\, \Gamma(\bar{r}'', \bar{r}', \varepsilon)\, d\bar{r}'' \qquad (3)$$

при условии $\Gamma = \Gamma_0$ при $V = 0$. Перепишем его в виде

$$\Gamma(\bar{r}, \bar{r}', \varepsilon) - \Gamma_0(\bar{r}, \bar{r}', \varepsilon) =$$

$$= U(\bar{r}') \int d\bar{r}''\, \Gamma_0(\bar{r}, \bar{r}'', \varepsilon)\, \Gamma(\bar{r}'', \bar{r}', \varepsilon) +$$

* Для определенности предполагаем однократное заселение орбиталей.

© И. М. Резник, 1996

$$+\int d\,\bar{r}''\,\Gamma_0(\bar{r},\bar{r}'',\varepsilon)\,\Gamma(\bar{r}'',\bar{r}',\varepsilon)\left(V(\bar{r}'')-U(\bar{r}')\right), \tag{4}$$

где выбор вида $U(\bar{r})$ достаточно произволен. Опуская выкладки, находим

$$\Gamma(\bar{r},\bar{r}',\varepsilon)=\sum_{j=0}^{\infty}\Gamma_j(\bar{r},\bar{r}',\varepsilon), \tag{5}$$

$$\Gamma_j(\bar{r},\bar{r}',\varepsilon)=-\frac{1}{2\pi}\int\limits_j\cdots\int\exp\left(i\tilde{k}(\bar{r}')\sum_{l=1}^{j+1}S_l\right)S_{j+1}^{-1}\prod_{l=1}^{j}\left[-\frac{dr_l}{2\pi S_l}\left(V(\bar{r}_l)-U(\bar{r}')\right)\right]. \tag{6}$$

Здесь обозначено $S_l=|\bar{r}_l-\bar{r}_{l-1}|$, $\bar{r}_{j+1}=\bar{r}'$, $\bar{r}_0=\bar{r}$, а также

$$\tilde{k}^2(\bar{r})=k^2-2U(\bar{r})=2\left(\tilde{\varepsilon}-U(\bar{r})\right). \tag{7}$$

Соответствующая формула для j-го по возмущению порядка матрицы плотности Дирака, согласно (1), имеет вид

$$\gamma_j(\bar{r},\bar{r}',\varepsilon)=\frac{\tilde{k}(\bar{r}')}{2\pi^2}\,\theta\left(\tilde{k}(\bar{r}')^2\right)\int\limits_j\cdots\int j_1\left(\tilde{k}(\bar{r}')\sum_{l=1}^{j+1}S_l\right)S_{j+1}^{-1}\prod_{l=1}^{j}\left[-\frac{dr_l}{2\pi S_l}\left(V(\bar{r}_l)-U(\bar{r}')\right)\right], \tag{8}$$

где $\theta(x)=1$ для $x>0$ и $\theta(x)=0$ при $x\le 0$. Для расчета ЭП в j-м порядке следует взять диагональный элемент $\bar{r}'=\bar{r}$, согласно (2). Заметим, что в «подбарьерной» области $\varepsilon<U(\bar{r})$ ЭП равна нулю — типичное свойство квазиклассических методов.

Это выражение напоминает предложенную Марчем и Мэрреем [2] формулу теории возмущений для γ. Отличий два: во-первых, вместо постоянного фермиевского импульса k в (8) входит локальный $\tilde{k}(\bar{r}')$, определенный формулой (7); во-вторых, вместо $V(\bar{r}_l)$ мы имеем $V(\bar{r}_l)-U(\bar{r}')$. С точностью до первого порядка для ЭП над барьером имеем

$$\rho(\bar{r})=\frac{\tilde{k}(\bar{r})^3}{6\pi^2}-$$

$$-\frac{\tilde{k}(\bar{r})^2}{4\pi^3}\int\frac{j_1\left[2\tilde{k}(\bar{r})|\bar{r}-\bar{r}'|\right]}{|\bar{r}-\bar{r}'|^2}\left(V(\bar{r}')-U(\bar{r})\right)d\,\bar{r}'. \tag{9}$$

Полагая $U(\bar{r})=V(\bar{r})$ и разлагая в (8) $V(\bar{r})-U(\bar{r}')$ в точке $\bar{r}$, получаем для ЭП ряд, который, как нетрудно убедиться, представляет собой ряд градиентного разложения, несколько первых членов которого в настоящее время известны.

До сих пор $U(\bar{r})$ оставалось формально произвольной функцией. Два способа ее выбора достаточно тривиальны. При $U(\bar{r})=0$ ряды (6), (8) сводятся к обычной теории возмущений. При $U(\bar{r})=V(\bar{r})$ нулевой член разложений отвечает обычному МТФ. В общем случае естественно выбирать $U(\bar{r})$ так, чтобы при заданном $V(\bar{r})$ минимизировалась оценка остаточного члена ряда. Мерой остаточного члена могут служить последний учтенный или первый отбрасываемый члены. Если потребовать исчезновения члена первого порядка для ЭП (9), получаем

$$U(\bar{r})=\frac{\tilde{k}}{2\pi}\int\frac{j_1\left(2\tilde{k}|\bar{r}-\bar{r}'|\right)}{|\bar{r}-\bar{r}'|^2}V(,\bar{r}')\,d,\bar{r}'. \tag{10}$$

Пользуясь произвольностью выбора $U(\bar{r})$, можно отказаться от точного решения этого уравнения ($U(\bar{r})$ входит в $\tilde{k}(\bar{r})$), заменив $\tilde{k}(\bar{r})$ на некоторое среднее значение $\langle\tilde{k}\rangle$ и сохранив отличный от нуля в этом случае член первого порядка в (9).

Исходными данными для алгоритма, основанного на изложенной теории, следует считать параметры кристаллической решетки, положения ионов в элементарной ячейке и их псевдопотенциалы. Приведенные выше формулы могут быть легко формально обобщены на случай нелокальных псевдопотенциалов, однако их использование на практике весьма сильно усложняет задачу. Поэтому ограничимся случаем локальных псевдопотенциалов. Они могут быть получены из нелокальных с помощью той или иной процедуры локализации, например, в приближении сферы Ферми.

Полный потенциал $V(\bar{r})$ представляет собой сумму псевдопотенциалов узлов, кулоновского потенциала валентных электронов и обменно-корреляционного потенциала $V_{xc}(\bar{r})$. Последние два

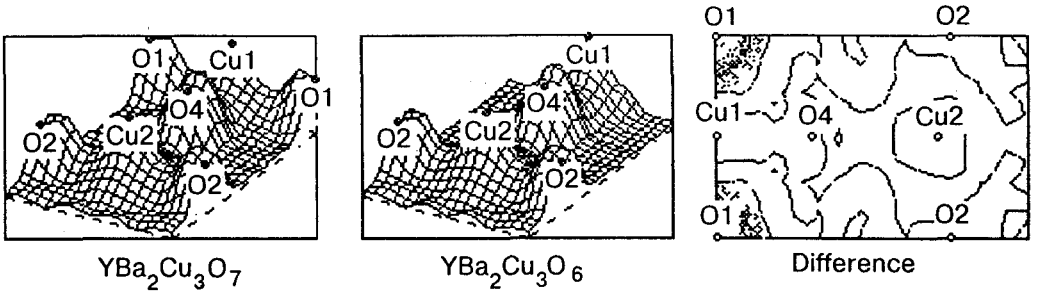

Рис. 1. Распределение электронного заряда в сверхпроводящем $YBa_2Cu_3O_7$, диэлектрическом $YBa_2Cu_3O_6$ и их разность. Шаг изолиний — 50 электронов на ячейку.

выражаются через искомую ЭП, причем известно много формул для $V_{xc}(\rho(\bar{r}))$.

Таким образом, уравнение (9) с учетом (7) и (10) позволяет при каждом заданном ε итерациями найти $\rho(\bar{r})$ и выбрать ε так, чтобы число электронов в ячейке удовлетворяло условию электронейтральности. Эта схема и составляет основу программного комплекса, предназначенного для расчета из первых принципов и исследования ЭП в кристаллах. Кроме того, по ЭП могут быть найдены такие связанные с ней и наблюдаемые в эксперименте величины, как распределение потенциала (в рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии) и его градиент (ядерный гамма- и квадрупольный резонанс).

Соответствующая программа, рассчитанная на работу в операционных системах, совместимых с Windows-3.1 и выше, может быть предоставлена всем заинтересованным лицам.

В качестве примера на рис. 1 показаны полученные с ее помощью распределение ЭП в сверхпроводящем $YBa_2Cu_3O_7$, в диэлектрическом $YBa_2Cu_3O_6$ и карта разностной ЭП. Они дают представление о характере медно-кислородных связей и влиянии на них кислорода в базисной плоскости.

Работа была выполнена благодаря ее поддержке ISF фондом Сороса (гранты U1G000 и U1G200).

1. E. H. Lieb, Thomas-Fermi and related theories of atoms and molecules, in: *Rigorous Atom and Mol. Phys. Proc. 4th Int. Sch. Math. Phys. Erice*, 1–15 June (1980), p. 213; *Rev. Mod. Phys.* 53, 603 (1981).
2. *The Many-Body Problem in Quantum Mechanics*, N. H. March, W. H. Young, and S. Sampanthar (eds.), Cambridge, UP (1967).
3. *Local Density Approximations in Quantum Chemistry and Solid State Physics*, J. P. Dahl and J. Avery (eds.), Plenum press, New York-London (1984).
4. *Density Functional Method in Physics*, M. Dreisler and J. D. Providencia (eds.), Plenum press, New York (1985).
5. V. G. Tsirelson, I. M. Reznik, and R. P. Ozerov, *Cryst. Rev.* 3, p. 31.

Modified statistical method and electron density distribution in HT-superconductors

I. M. Reznik

The theory is given to calculate the electron density distribution that generalizes the Thomas-Fermi statistical method and extends the field of its application to the case of a small addition to the slowly varying potential.