

研究简报

标量相对论近似下格林函数能带计算法

章 立 源

(北京大学物理系)

1980年11月25日收到

提 要

略去自旋轨道耦合效应,在标量相对论近似下本文提出了一个近似的、相对论格林函数电子能带结构计算法。用这个方法可以对非相对论格林函数计算电子能带结构方法稍加改变就得到相对论效应对电子结构的影响。

一、引 言

近年来对重元素金属(如稀土族金属)及其化合物的研究日益增多,在其电子能带结构中相对论效应是重要的^[1]。相对论能带计算量加大,所以很需要探讨一些简化。近来一些工作表明^[1,2],就重金属的许多电子性质而言,自旋轨道耦合的贡献比起相对论质量-速度及达尔文效应的贡献小得多,因此发展一种只考虑后两者而忽略自旋轨道耦合的相对论方法是必要的。本文目的在于提出一种标量相对论近似格林函数(KKR)能带计算法(简称 SRA-KKR 法)。

二、标量相对论近似下电子波函数方程

电子波函数一般满足狄拉克方程

$$[c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta c^2 + V(\mathbf{r})]\psi(\mathbf{r}) = W\psi(\mathbf{r}), \quad (1)$$

其中 W 是包含了静止能量的能量值。对位势 $V(\mathbf{r})$ 采用 muffin-tin 位势。在 muffin-tin 球内(1)式的解可写为^[3]

$$\phi_{\kappa}^{\mu}(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} f_{\kappa}(r)\chi_{\kappa}^{\mu} \\ -s_{\kappa}g_{\kappa}(r)\chi_{-\kappa}^{\mu} \end{pmatrix}, \quad (2)$$

其中 χ_{κ}^{μ} 为自旋角动量函数,是二分量旋量。 μ 是 j_z 的本征值, s_{κ} 代表 κ 的符号,而

$$\begin{aligned} j &= l - \frac{1}{2} & \kappa &= l & (\kappa > 0), \\ j &= l + \frac{1}{2} & \kappa &= -l - 1 & (\kappa < 0). \end{aligned} \quad (3)$$

(2)式可写为另一形式

$$\phi_{ilm}(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} f_l(r)Q_{ilm} \\ -i\sigma_r g_l(r)Q_{ilm} \end{pmatrix}, \quad (2')$$

Q_{ilm} 是球谐旋量函数, $\sigma_r = \sigma \cdot r/r$, σ 是泡利自旋矩阵, 由 χ_κ^μ 及 Q_{ilm} 的定义^[3,4] 有

$$\chi_\kappa^\mu(r) = \begin{cases} Q_{l+\frac{1}{2}, l, m} & j = l + \frac{1}{2}, \\ Q_{l-\frac{1}{2}, l, m} & j = l - \frac{1}{2}. \end{cases}$$

于是利用关系式

$$\left(\sigma \cdot \frac{r}{r} \right) \chi_\kappa^\mu(r) = -i s_\kappa \chi_{-\kappa}^\mu(r), \quad (4)$$

就可看出 (2), (2') 式是一样的.

引入么正变换 U^+

$$U^+ = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & i \frac{\sigma \cdot r}{r} \end{pmatrix}. \quad (5)$$

对 (2') 式施以 U^+ 变换后, 在不考虑自旋轨道耦合的条件下作适当近似^[5], 即得标量相对论近似下的波函数及其所满足的方程

$$\Psi_{lm}(r) = \begin{pmatrix} \phi(r)/r & |lm\rangle \chi(s) \\ \phi(r)/r & |lm\rangle \chi(s) \end{pmatrix}, \quad (6)$$

$\chi(s)$ 是自旋函数; $|lm\rangle$ 即为球谐函数 Y_{lm} ; $\phi(r)$, $\phi(r)$ 满足^[5]

$$\left\{ H_r + \xi_r \left(\frac{d}{dr} - \frac{1}{r} \right) \right\} \phi(r) = 0, \quad (7)$$

$$\phi(r) = \zeta_r \left(\frac{d}{dr} - \frac{1}{r} \right) \phi(r), \quad (8)$$

其中

$$H_r = -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + (V - E)(2 - \gamma^2(V - E)), \quad (9)$$

$$\zeta_r = \frac{\gamma}{2 - \gamma^2(V - E)}, \quad (10)$$

$$\xi_r = -\gamma \zeta_r \frac{dV}{dr}. \quad (11)$$

这里 $\gamma = c^2/\hbar c$, E 是自静止质量能量计起的能量值. 注意 ϕ , ϕ 均有下标 l , 为简洁起见未明显写出. 易于证明在非相对论极限下 ($c \rightarrow \infty$), (7) 式就化为电子径向波函数的薛定谔方程. 而在 (7) 和 (8) 式中则考虑了达尔文效应、质量速度效应以及相对论电子波函数旋量的小分量部分. 基于这种标量相对论近似, KKR 方法中展开式为

$$\Psi = \sum_{l,m} c_{lm} \frac{1}{r} \begin{pmatrix} \phi(r) Y_{lm}(\hat{r}) \chi(s) \\ \phi(r) Y_{lm}(\hat{r}) \chi(s) \end{pmatrix}. \quad (12)$$

三、标量相对论近似下的格林函数

与非相对论 KKR 方法^[6] 引入格林函数方法相类似, 和狄拉克方程 (1) 对应的格林函数由下式引入:

$$(c\mathbf{a} \cdot \mathbf{p} + \beta c^2 - W)G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')I, \quad (13)$$

其中 I 为四行四列单位矩阵, $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ 为四行四列矩阵. $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ 可以写为^[7]

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{1}{\tau} \sum_n \sum_s \left\{ \frac{u(s, \mathbf{k} + \mathbf{K}_n)u^+(s, \mathbf{k} + \mathbf{K}_n)}{W_n - W} + \frac{v(s, \mathbf{k} + \mathbf{K}_n)v^+(s, \mathbf{k} + \mathbf{K}_n)}{-W_n - W} \right\} \times \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_n) \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')], \quad (14)$$

其中 $\mathbf{K}_n$ 为倒格矢, s 表自旋态, 取值 $\pm \frac{1}{2}$, u, v 为自由电子的正能、负能解, τ 是单胞体积. 对 G 施以变换

$$\tilde{G} = U^+ G U, \quad (15)$$

于是得

$$\begin{aligned} \tilde{G}^{(ii')}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_{i'}) = & -\frac{1}{\tau} \sum_{lm} \sum_{l'm'} \sum_{ns} \exp[i\mathbf{k}_n \cdot (\mathbf{a}_i - \mathbf{a}_{i'})] \\ & \times \left\{ \frac{a_{lm}^{ns} a_{l'm'}^{ns*}}{W_n - W} \left[\frac{j_l(k_n r_i) Y_{lm}(\hat{r}_i) \chi(s)}{W_n + c^2} \frac{dj_l(k_n r_i)}{dr_i} Y_{lm}(\hat{r}_i) \chi(s) \right] \right. \\ & \times \left[j_{l'}(k_n r_{i'}) Y_{l'm'}^*(\hat{r}_{i'}) \chi^+(s), \frac{c}{W_n + c^2} \frac{dj_{l'}(k_n r_{i'})}{dr_{i'}} Y_{l'm'}^*(\hat{r}_{i'}) \chi^+(s) \right] \\ & + \frac{a_{lm}^{ns} a_{l'm'}^{ns*}}{-W_n - W} \left[\frac{c}{W_n + c^2} \frac{dj_l(k_n r_i)}{dr_i} Y_{lm}(\hat{r}_i) i\sigma_r \chi(s) \right] \\ & \left. \times \left[\frac{c}{W_n + c^2} \frac{dj_{l'}(k_n r_{i'})}{dr_{i'}} Y_{l'm'}^*(\hat{r}_{i'}) [i\sigma_{r'} \chi(s)]^+, \right. \right. \\ & \left. \left. j_{l'}(k_n r_{i'}) Y_{l'm'}^*(\hat{r}_{i'}) [i\sigma_{r'} \chi(s)]^+ \right] \right\}. \quad (16) \end{aligned}$$

(16) 式中 $\mathbf{r}_i = \mathbf{r} - \mathbf{a}_i$, $\mathbf{r}_{i'} = \mathbf{r}' - \mathbf{a}_{i'}$, $\mathbf{a}_i, \mathbf{a}_{i'}$ 为单胞中第 i 及 i' 原子球中心的位置矢量. $W_n = \sqrt{c^2 k_n^2 + c^4}$, $\mathbf{k}_n = \mathbf{k} + \mathbf{K}_n$; $a_{lm}^{ns} = 4\pi i^l \left(\frac{W_n + c^2}{2W_n} \right)^{\frac{1}{2}} Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}}_n)$. (16) 式是格林函数的球面波展开式. 但这个式子不宜于下面作能带计算, 于是我们仿照文献 [6] 中采用的方法把 (16) 式化为更有用的形式,

$$G^{(ii')}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_{i'}) = \delta_{ii'} G_0(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_{i'}) + D^{(ii')}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_{i'}). \quad (17)$$

G_0 是自由粒子格林函数^[3], $D^{(ii')}$ 满足与 (13) 式对应的齐次方程, 它们分别与文献 [6] 中 (A2.2), (A2.3) 式对应.

为了求 G_0 , 我们应取标量相对论近似方程 (7), (8) 的自由粒子解, 令 (7), (8) 式中 $V(\mathbf{r}) = 0$, 求解 $\phi(r)$, $\phi(r)$ 后代入 (6) 式, 即得在此近似下自由粒子解为

$$\Psi_{lm}(\mathbf{r}) \sim \left[\frac{j_l(pr) Y_{lm}(\hat{r}) \chi(s)}{W + c^2} \frac{dj_l(pr)}{dr} Y_{lm}(\hat{r}) \chi(s) \right], \quad (18)$$

其中 $p^2 = 2ME$, $W = \sqrt{c^2 p^2 + c^4}$. 以另一球贝塞耳函数 n_l 代替 j_l 即可得另一解. 于

是仿文献 [7], 在我们的近似下应有

$$\tilde{G}_0(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}'_{i'}) = \begin{cases} \frac{P(W+c^2)}{c^2} \sum_{lms} \left[\frac{j_l(pr_i) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_i) \chi(s)}{W+mc^2} \frac{dj_l(pr_i)}{dr_i} Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_i) \chi(s) \right] \\ \times \left[n_l(pr'_{i'}) Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{r}}'_{i'}) \chi^+(s), \frac{c}{W+c^2} \frac{dn_l(pr'_{i'})}{dr'_{i'}} Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{r}}'_{i'}) \chi^+(s) \right], & r_i < r'_{i'}, \\ \frac{P(W+c^2)}{c^2} \sum_{lms} \left[\frac{n_l(pr_i) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_i) \chi(s)}{W+c^2} \frac{dn_l(pr_i)}{dr_i} Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_i) \chi(s) \right] \\ \times \left[j_l(pr'_{i'}) Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{r}}'_{i'}) \chi^+(s), \frac{c}{W+c^2} \frac{dj_l(pr'_{i'})}{dr'_{i'}} Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{r}}'_{i'}) \chi^+(s) \right] & r_i > r'_{i'}, \end{cases} \quad (19)$$

$$\tilde{D}^{(ii')}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}'_{i'}) = \sum_{l'm'} \sum_s B_{lm;l'm'}^{(ii')} \left[\frac{j_l(pr_i) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_i) \chi(s)}{W+c^2} \frac{dj_l(pr_i)}{dr_i} Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_i) \chi(s) \right] \\ \times \left[j_{l'}(pr'_{i'}) Y_{l'm'}^*(\hat{\mathbf{r}}'_{i'}) \chi^+(s), \frac{c}{W+c^2} \frac{dj_{l'}(pr'_{i'})}{dr'_{i'}} Y_{l'm'}^*(\hat{\mathbf{r}}'_{i'}) \chi^+(s) \right]. \quad (20)$$

以 (19), (20) 式代入 (17) 式并将其第一行第一列矩阵元与 (16) 式的对应矩阵元对比; 注意在略去 c^{-2} 项及以上数量级项精度内有

$$\frac{1}{W_n+W} \approx 0, \quad \frac{1}{W_n-W} \approx \frac{1}{k_n^2-p^2}, \quad \frac{p(W+c^2)}{c^2} \approx p, \quad \frac{W_n+c^2}{2W_n} \approx 1,$$

即得

$$B_{lm;l'm'}^{(ii')} = -\frac{(4\pi)^2}{\tau} \frac{i^{l-l'}}{j_l(pr_i) j_{l'}(pr'_{i'})} \sum_n \frac{\exp[i\mathbf{k}_n \cdot (\mathbf{a}_i - \mathbf{a}_{i'})]}{k_n^2 - p^2} \\ \times j_l(k_n r_i) j_{l'}(k_n r'_{i'}) Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}}_n) Y_{l'm'}(\hat{\mathbf{k}}_n) \\ - p \delta_{ii'} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \frac{n_l(pr'_{i'})}{j_l(pr'_{i'})} = A_{lm;l'm'}^{(ii')} \quad (r_i < r'_{i'}), \quad (21)$$

其中 $A_{lm;l'm'}^{(ii')}$ 即为非相对论 KKR 结构常数^[6]. 以 (19), (20) 及 (21) 式代入 (17) 式得到标量相对论近似下的格林函数为

$$G^{(ii')}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}'_{i'}) = \sum_{l'm'} \left\{ A_{lm;l'm'}^{(ii')} \left[\frac{j_l(pr_i) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_i)}{W+c^2} \frac{dj_l(pr_i)}{dr_i} Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_i) \right] \right. \\ \times \left[j_{l'}(pr'_{i'}) Y_{l'm'}^*(\hat{\mathbf{r}}'_{i'}), \frac{c}{W+c^2} \frac{dj_{l'}(pr'_{i'})}{dr'_{i'}} Y_{l'm'}^*(\hat{\mathbf{r}}'_{i'}) \right] \\ + p \delta_{ii'} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \left[\frac{j_l(pr_i) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_i)}{W+c^2} \frac{dj_l(pr_i)}{dr_i} Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_i) \right] \\ \left. \times \left[n_l(pr'_{i'}) Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{r}}'_{i'}), \frac{c}{W+c^2} \frac{dn_l(pr'_{i'})}{dr'_{i'}} Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{r}}'_{i'}) \right] \right\}. \quad (22)$$

四、计算能量本征值的久期方程

(21) 式表明, 标量相对论近似的结构常数就化为非相对论方法中的结构常数. 从 (2), (6) 式对比又有 $f_s \rightarrow \phi(r)/r$, $-s_s g_s \rightarrow \phi(r)/r$. 将 (18) 式与 Dirac 方程自由粒子解^[3]对比又得 $-p j_l \rightarrow \frac{d j_l(p r)}{d r}$. 于是最后得, 在略去自旋轨道耦合条件下, 标量相对论近似的久期方程为

$$\det \left\{ A_{lm;l'm'}^{(i'i')} + p \delta_{ii'} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \left[\frac{c \frac{\phi(r)}{r} n_l(p r) - \frac{\phi(r)}{r} \frac{d n_l(p r)}{d r}}{c \frac{\phi(r)}{r} j_l(p r) - \frac{\phi(r)}{r} \frac{d j_l(p r)}{d r}} \right] \right\}_{r=R_i} = 0.$$

以上提出的标量相对论近似 KKR 算法使我们可在非相对论 KKR 基础上作一些改变就计及了重要的相对论效应修正. 考虑到近年来一些具体能带计算工作表明自旋轨道耦合效应的修正相对地小得多^[1,2], 本文所提算法在实际相对论能带计算中是可取的.

参 考 文 献

- [1] 例如见 F. Herman, C. D. Kuglin *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **11**(1963), 541; D. Glözel and L. Fritsche, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **79**(1977), 85.
- [2] H. Gollisch and L. Fritsche, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **86**(1978), 145.
- [3] M. E. Rose, "Relativistic Electron Theory" New York, London, John Wiley & Sons, Inc. (1961).
- [4] V. B. Berestetskii, E. M. Lifshitz and L. P. Pitaevskii, "Relativistic Quantum Theory" Vol 4 of Course of Theoretical Physics Part 1(1971), Addison-Wesley Publishing Company.
- [5] T. Takega, *Z. Physik B*, **32**(1978), 43.
- [6] W. Kohn and N. Rostoker, *Phys. Rev.*, **94**(1954), 1111.
- [7] Y. Onodera and M. Okazaki, *J. Phy. Soc. Japan*, **21**, (1966), 1273.

GREEN'S FUNCTION METHOD FOR ENERGY BAND CALCULATIONS IN THE SCALAR RELATIVISTIC APPROXIMATION (SRA-KKR)

ZHANG LI-YUAN

(Department of Physics, Peking University)

ABSTRACT

In this paper, a Scalar Relativistic Green's Function method (SRA-KKR) neglecting spin-orbit coupling effect has been proposed for the energy band calculation. With this method, only a few modifications to the Non-Relativistic Green's Function method would be needed in order to obtain the relativistic effect on the electronic band structure of solid.