

## 研究简报

# 用扩展 OLCAO 方法计算稀土 Gd 的电子结构\*

李 永 平

(中国科学技术大学物理系)

1988 年 2 月 23 日收到

将原子轨道线性组合法扩展至 f 电子, 计算了 Gd 金属的能带结构和态密度, 并和平面波方法及光谱实验作了对比.

## 一、引 言

一般认为研究金属材料电子结构的方法是基于自由电子近似的缀加平面波方法 (APW). 该方法经几十年的发展目前已可对固体材料作自旋和相对论修正的计算 (RAPW)<sup>[1,2]</sup>. 但是由于 4f 电子的局域性, 对稀土金属的 4f 电子处理, 基于紧束缚近似的原子轨道线性组合法应更合物理实际. 同时种类繁多的稀土材料如超导材料并不都是金属<sup>[3]</sup>, 而对非金属如半导体等的电子结构研究中, LCAO 方法是非常成功的. 基于这些想法, 我们推广了 LCAO 方法, 使之适用于重元素材料特别是稀土材料的计算<sup>[4]</sup>. 本文是将该方法用于 Gd 金属. 通过对此金属的计算结果可以和 RAPW 方法作对比来进一步验证我们的方法, 以便今后用于复杂成份的稀土材料. 选用 Gd 是因为它是三价重稀土的代表, 且又处于整个镧系元素的中间, 已有不少实验方面的数据<sup>[5]</sup>. 本文给出了 Gd 的能带和能态密度, 并和光谱实验作了对比, 有关磁特性的研究将在另外的计算中进行.

## 二、方 法

我们是在正交化的原子轨道线性组合 (OLCAO) 的基础上发展了包括 f 电子的计算. 该方法的主要特点是将波函数和原子势能表示为高斯级数, 使矩阵元的数值积分变成可解析推导, 从而简化了计算<sup>[6]</sup>. 在一般的 LCAO 计算中, 布洛赫函数是由蕊态和价态的原子轨道组成, 我们没有必要选取轨道心自由原子波函数, 可以用一些局域化的函数  $\phi_i$  来代替. 这些称之为类原子波函数的  $\phi_i$  性质上类似于真正原子的波函数, 而在边缘上因晶体内其它原子作用有一些变化. 这种模型是符合晶体作用的实际的.  $\phi_i$  为原子本征方程

\* 国家自然科学基金资助的课题.

$$|\langle g_{ni}|H|g_{ni}\rangle - \langle g_{ni}|g_{ni}\rangle E| = 0 \quad (1)$$

的本征函数。方程中  $E$  为本征能量,  $H$  为哈密顿量, 其中的势能为

$$V(r) = V_c(r) + V_{ex}(r), \quad (2)$$

式中等号右端第一项为自由原子的库仑能, 它由自由原子的电荷密度得到; 第二项为交换能

$$V_{ex}(r) = -\left(\frac{3}{2}\right) \cdot \alpha \cdot \left[3\rho\left(\frac{r}{\pi}\right)\right]^{1/3}, \quad (3)$$

式中  $\rho$  为原子电荷密度,  $\alpha$  选用 0.79。整个势能  $V(r)$  拟合为高斯型即

$$V(r) = -\frac{Z}{r} e^{-cr^2} + \sum_i \xi_i e^{-bir^2}. \quad (4)$$

(1) 式中  $g_{ni}$  为高斯型轨道,  $n$  为轨道标志即  $s, p, d, f$ 。(4) 式中  $i$  从 1 到 13。

用  $\rho_\alpha$  记为原胞内的第  $\alpha$  个原子, 晶格的平移矢量记为  $R_\nu$ 。以上算出的类波函数是以晶格内每一原子为中心, 这样形成布洛赫和为

$$b_{i\alpha}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_\nu e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_\nu} \phi_i(\mathbf{r} - \rho_\alpha - \mathbf{R}_\nu), \quad (5)$$

式中  $i = 1s, 2s, 2p, \dots, 5d, 4f, 6p$ ;  $\mathbf{k}$  为布里渊区波矢;  $\alpha$  等于 2 是因为原胞内有二个 Gd 原子。  $i$  的总数连蕊态和价态一起对稀土计算一般起码超过 40 个, 如果用这样多的基列构成本征方程是难于进行数值运算的, Ching 等人发展了正交化的布洛赫和<sup>[7]</sup>

$$b'_{q\alpha}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = b_{q,\alpha}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + \sum_{\tau=1}^2 \sum_{l=1s}^{\text{core}} a_{q\alpha, l\tau} b_{l\tau}(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (6)$$

式中  $q$  仅包括价态,  $l$  从  $1s$  到全部的蕊态。 这样我们把蕊态的影响投影于价态中, 减少了本征方程的维数。 晶体方程为

$$|H'_{i\alpha, j\beta}(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k})S'_{i\alpha, j\beta}(\mathbf{k})| = 0, \quad (7)$$

$$H' = -\frac{\nabla^2}{2} + \sum_{\nu, \alpha} V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\nu - \rho_\alpha). \quad (8)$$

(7) 式中基矢是 (6) 式表达的布洛赫函数。 式中等号左端撇号表示矩阵元已在正交空间没

表 1 f 轨道及对应的角动量

$$Y_{xyz} = \frac{1}{2} \sqrt{105} \sin^2\theta \cos\theta \sin(2\phi),$$

$$Y_{x(x^2-y^2)} = \frac{1}{2} \sqrt{105} \sin^2\theta \cos\theta \cos(2\phi),$$

$$Y_{x(x^2-3y^2)} = \frac{1}{4} \sqrt{70} \sin^3\theta \cos(3\theta),$$

$$Y_{y(3x^2-y^2)} = \frac{1}{4} \sqrt{70} \sin^3\theta \sin(3\phi),$$

$$Y_{x(2z^2-3x^2-3y^2)} = \frac{1}{2} \sqrt{7} (5\cos^3\theta - 3\cos\theta),$$

$$Y_{x(4z^2-x^2-y^2)} = \frac{1}{4} \sqrt{42} \sin\theta (5\cos^2\theta - 1) \cos\phi,$$

$$Y_{y(4z^2-x^2-y^2)} = \frac{1}{4} \sqrt{42} \sin\theta (5\cos^2\theta - 1) \sin\phi.$$

有态了。

(8)式中晶体哈密顿量内的势能是采用比原子势能交迭近似(OAP)更精确的电荷密度交迭近似(OAC)。这是采用多心拟合办法修正了交换势部分<sup>[7]</sup>。晶体方程中的积分矩阵元有关f轨道及其和s, p, d轨道作用的部分是我们推导的并在Ce的计算中作过检验。表1给出了正交f轨道及其对应角动量的表示。

晶体方程的解给出各K点的能级和波函数。

### 三、计算结果

我们取Gd的电子组态为 $[\text{Xe}]4f^75d^16s^26p^0$ 。表2给出了在此组态下原子类波函

表2 Gd的原子类波函数系数 $C_j$

$C_j$						
1s	2s	3s	4s	5s	6s	2p
0.000	0.000	-0.008	0.053	-0.024	2.360	-0.000
0.000	-0.001	0.020	-0.129	-0.853	-2.208	0.001
-0.001	0.003	-0.050	0.223	-0.799	-0.146	-0.003
0.002	-0.005	0.078	-1.449	1.410	0.626	0.004
-0.003	0.013	-0.613	0.274	-0.122	-0.029	-0.009
0.005	-0.073	-0.833	0.999	-0.471	-0.238	0.031
-0.011	-0.703	0.755	-0.514	0.219	0.108	0.273
0.037	-0.423	0.324	-0.154	0.062	0.029	0.498
0.204	0.153	-0.088	0.037	-0.014	-0.006	0.267
0.422	0.236	-0.118	0.062	-0.025	-0.012	0.080
0.288	0.121	-0.058	0.027	-0.011	-0.005	0.027
0.147	0.053	-0.025	0.012	-0.005	-0.002	0.005
0.053	0.018	-0.008	0.004	-0.002	-0.001	0.001
0.003	0.001	-0.001	0.000	-0.000	-0.000	0.000

$C_j$  (续)

3p	4p	5p	6p	3d	4d	5d	4f
0.000	-0.034	0.076	1.694	0.0	0.0	0.0	0.0
-0.001	0.076	0.662	-1.217	-0.003	-0.032	0.885	0.000
0.001	-0.126	0.636	-0.259	0.012	0.018	0.243	0.242
-0.002	0.887	-0.582	0.270	-0.021	-0.645	-0.191	0.489
-0.209	0.454	-0.240	0.142	-0.066	-0.559	-0.185	0.416
-0.808	-0.692	0.274	-0.148	-0.567	0.231	0.061	0.158
-0.089	-0.072	0.029	-0.014	-0.429	0.210	0.058	0.040
0.328	0.163	-0.059	0.030	-0.105	0.055	0.015	0.001
0.135	0.067	-0.024	0.013	-0.036	0.017	0.005	0.002
0.045	0.021	-0.008	0.004	-0.001	0.001	0.000	-0.000
0.012	0.006	-0.002	0.001	-0.002	0.001	0.000	0.000
0.003	0.001	-0.000	0.000	0.000	-0.000	-0.000	0.0
0.000	0.000	-0.000	0.000	0.0	0.0	0.0	0.0
0.000	0.000	-0.000	0.000	0.0	0.0	0.0	0.0

数,对于特定轨道如  $s$  轨道,它是用高斯级数  $\sum_j C_j e^{-\beta_j r^2}$  表示. 表中给出的是系数  $C_j$ , 对应的  $\beta_j$  为 0.15, 0.33, 1.10, 2.40, 8.0, 20.0, 60.0, 140.0, 360.0, 800., 2000, 5000.,  $2 \times 10^4$ ,  $3 \times 10^5$  共 14 项. 从表 2 中可以看出 4f 轨道是局域的, 但价轨道 6s 和 5d 有较大的延伸 ( $e^{-0.15r^2}$  和  $e^{-0.33r^2}$  项系数很大). 这预示了 f 与 s, d 轨道杂化效应的存在. 实际上, 依照表 2 作出的波函数图(本文未给出)可看到 6s, 5d 与 4f 轨道间的交迭.

Gd 的晶格结构为 hcp 属  $P6_3/mmc$  点阵, 其晶格常数为  $a = 3.6336$ ,  $c = 5.7810$ , 原子密度为  $7.901 \text{g/cm}^3$ [8]. 原胞内原子位置为  $(0, 0, 0)(2/3, 1/3, 1/2)$ . 依此数据由晶体方程得到  $\Gamma; K; M; X$  各点及其轴线上各  $K$  点组成的能带结构示于图 1. 图 1 横坐标为波矢  $k$ , 纵坐标为能量, 单位为原子单位(约  $27.2 \text{eV}$ ). 图 1 中费密面定为能量的零点. 以图 1 的  $\Gamma$  点为例  $-0.148$  原子单位处的能带属于 6s 电子,  $-0.033$  处的一条和费密面处的 6 条(图上已密集为粗线)是属于 4f 电子的, 再以上是属于 5d 和 6p 电子的. 从  $\Gamma \rightarrow K$  以及  $\Gamma \rightarrow M$  等的 6s 带趋向可看出与 4f 电子的杂化, 5d 带和 4f 的杂化也同样可以看出. 处于费密面附近的 4f 带极为狭窄且平坦, 大约仅为  $0.04 \text{eV}$  的平均宽度. 如不考虑  $\Gamma$  点则更为狭窄.  $\Gamma$  点上 6s 带到费密面距离约  $0.29 R_y$ , 最下一条 5d 带到费密面距为  $0.16 R_y$ .

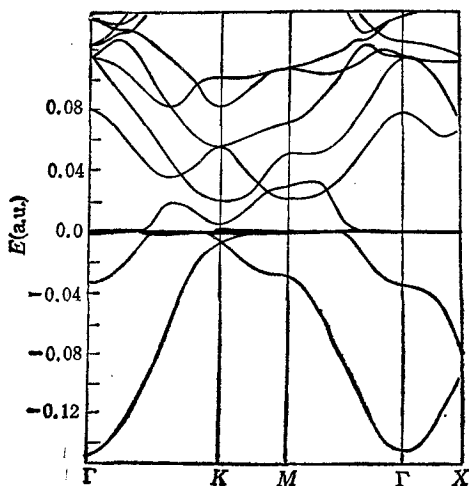


图 1 Gd 的能带结构

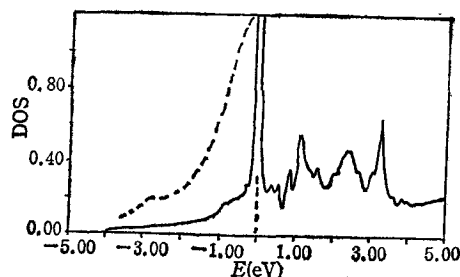


图 2 Gd 的能态密度(实线)和光谱实验态密度(虚线)

图 2 给出了依照能带结构数据绘出的电子能态密度曲线, 绘制中采用了高斯加宽技术以使曲线连续. 横坐标是换算成电子伏单位的能量分布, 同图 1 一样, 费密面定为能量零点. 纵坐标是任意单位. 从图 2 可看到在费密面附近的 4f 峰, 表示了 4f 电子的局域性. 图中的虚线是实验数据[9], 它表示 Gd 的紫外光发射谱 (UPS) 的光学态密度, 该曲线在图中仅作了形状和范围的模拟表示未作精细的标尺对照.

## 四、结论和讨论

我们将 OLCAO 方法扩展到 f 电子并对 Gd 的电子结构作了计算。结果表明和 APW 的计算基本相似<sup>[10]</sup>。图 1 的带结构和图 2 的理论电子态密度 (DOS) 均和文献 [10] 中基本一致。这里仅着重强调  $\Gamma$  点的数据, 在  $\Gamma$  点上 6s 带到费密面和 5d 带到费密面 APW 的结果为  $0.25R_y$  和  $0.08R_y$ 。6s 带和我们的结果仅差 0.04 单位, 且我们的结果均比 APW 结果偏大。这种偏大被后来的 RAPW 方法所证实<sup>[11]</sup>, 在文献 [11] 中 5d 带到费密面的宽度约为  $0.14R_y$ 。问题是为什么我们的结果可以类似于相对论修正且又有自洽的 APW 结果, 我们认为是因为我们的方法是一种直接原理法, 没有过多的近似, 所采用的势模型更符合实际。势模型主要表现在 s 和 d 电子与 f 电子的作用及多心拟合的交换势处理上。另外, RAPW 的 4f 带在  $\Gamma$  点稍有展宽而 APW 的 4f 带仅有一线表示, 我们的结果就 4f 带的平坦、狭窄及  $\Gamma$  点展宽均同于 RAPW。判断重元素晶体电子结构计算优劣的一个重要标志是能带不能交迭<sup>[12]</sup>, 从图 1 中可看出这个指标也可达到。从图 2 的理论谱和 UPS 实验谱对比中可看出两者符合甚好。这些比较说明我们用 OLCAO 对稀土的计算是成功的。

由于如电子结构这样类型的多体问题需要巨大的计算量, 当原胞内原子数增多时有许多很好的方法实际上无法进行。象高  $T_c$  超导材料一般均大于 10 个原子, 著名的钕铁硼永磁材料原胞内有 64 个原子。本方法由于使用正交化的布洛赫基矢大大减少了本征方程的维数, 这样使我们发展的 f 电子计算能在今后完成对复杂稀土化合物的电子结构研究。本文作的金属 Gd 已能满足实验对比, 相信对非金属材料精度会更高, 在该方法中加入轨道的自旋耦合的计算也正在进行。

最后当指出 Gd 的电子结构数据和我们以前给出的 Ce 数据是有差别的。同是镧系元素, 这种差别在理论计算上看得明显。为发挥理论的长处, 有必要对全部稀土族内元素的电子结构建立数据库, 从中找出依原子序号变化的规律, 这对稀土族理化性质的研究很有意义。

本文计算程序库是作者在美国密苏里大学 W. Y. Ching 组内工作期间研制, 现在本校 DPS-8 机上运行。感谢 Ching 的支持和顾宗权同志对 f 电子程序库部分的精细核查, 以及黄明竹同志的有益讨论。

- [1] A. J. Freeman, J. O. Dimmock and R. E. Watson, *Quantum Theory of Atoms, Molecules and the Solid State*, Academic Press, New York, (1966), 361.
- [2] W. E. Pickett, A. J. Freeman and D. D. Koelling, *Phys. Rev.*, **B**, 23(1981), 1266.
- [3] J. G. Bednorz and K. A. Muller, *Z. Phys. B*, 64(1986), 189.
- [4] Y. P. Li, Z. Q. Gu and W. Y. Ching, *Phys. Rev.*, **B**, 32(1985), 8377.
- [5] S. P. Sinha, *Helv. Chim. Acta*, 58(1978), 200.
- [6] R. C. Chaney, T. K. Tung, C. C. Lin and E. E. Lafon, *J. Chem. Phys.*, 52(1970), 361.
- [7] W. Y. Ching and C. C. Lin, *Phys. Rev.*, **B**, 12(1975), 536; *ibid.*, **B**16(1976), 2988.
- [8] A. Karl and Gschneider, Jr., *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, North-Holland, New York, (1978), Vol. I, Char. II.

- [9] D. E. Eastman and J. K. Cashion, *Phys. Rev. Lett.*, **24**(1970), 310.  
[10] B. N. Hamon and A. J. Freeman, *Phys. Rev.*, **B10**(1974), 1979.  
[11] D. D. Koelling and B. N. Harmon, *J. Phys.*, **C10** (1977), 3107.  
[12] B. N. Harmon, *J. De. Physique*, **C5**(1979), 65.

## EXTENSION OF OLCAO METHOD FOR THE CALCULATION OF ELECTRONIC STRUCTURE OF RARE-EARTH Gd

LI YONG-PING

(*Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei*)

### ABSTRACT

The OLCAO method is extended to treat f-electron system, band structure and density of states for metal gadolinium are calculated and compared with APW method and experiments of photoemission spectroscopy.