

氢化锂晶体的能带结构 及电子比热的理论研究

1965-1.

任务委託单位：第二机械工业部第五局

承担单位：物理所

任务组成员：郝柏林

于 谔

霍 崇 儒

崔 大 复

內 容 提 要

这一工作研究了 LiH 晶体的能带结构与电子比热。布里渊区内一些对称点的能量本征值是用正交化平面波 (简称 OPW) 方法计算的。这是将 OPW 方法用于离子晶体能带结构计算的初次尝试。计算表明, 它具有与用于半导体能带计算同样好的收敛性。

LiH 晶体具有半导体型的能带结构, 价带底与导带顶在 Γ 点, 导带底在 L 点, 价带顶在 X 点, 禁带宽度约为 4.8 eV 。

根据对称点的能量值用内插方法求出了能谱的近似解析表示式, 并计算了状态密度。在温度 $T < 2 \times 10^4\text{ K}$ 的区间内计算了电子比热。结果表明, 对于正常晶格常数它的数量级不超过 $1\text{ 卡/克分子}\cdot\text{度}$, 相对晶格比热是一个小的修正。

以位势矩阵元中对电荷分布敏感的部分作为参量, 研究了能带结构随参量的变化。结果表明, 能带总体结构对电荷分布细节并不敏感, 只有价带宽度随参量不同有显著的变化。利用不同参量下的能谱计算了电子比热, 在 $T < 2 \times 10^4\text{ K}$ 的温度区间内, 彼此的差别不超过 $\pm 0.2\text{ 卡/克分子}\cdot\text{度}$ 。

目 录

I 引 言

II 計算方案

一、物理部分

§ 1 引 言

§ 2 LiH 晶体结构的对称分析

§ 3 哈密顿量

§ 4 对称点的能量值

1. OPW 方法的描述

2. 心态能量

3. 正交化系数与位势矩阵元

4. 导态的计算

5. 可变参量的选择

§ 5 能谱解析表达式与状态密度

§ 6 电子比热

二、数值計算部分

§ 7 久期方程

§ 8 計算状态密度与电子比热

III 計算結果的分析

§ 9 能带结构

1. 心态能量

2. Opw 方法的收敛性

3. 能带结构的描述

4. 能带结构随参量的变化

5. 检验计算

§ 10 状态密度与电子比热

IV 附录

一

二

参考文献

V 计算程序及使用说明

程序 I 计算心态能量

程序 II 计算矩阵元及本征值

程序 III 求能谱系数

程序 IV 计算状态密度与电子比热

I 引言

这一工作的目的是研究 LiH 处于离子晶体状态时的电子能谱与高温高压下的电子比热。鉴于目前对多体体系高激发态能谱的研究还很不成熟，同时，在多体理论中还难以自洽地考虑晶体的对称，因此在单电子能带论的范围内研究晶体的电子能谱与电子比热是唯一现实的做法。显然，首要的任务是研究 LiH 晶体的能带结构。

温度与压强对电子能谱的影响主要通过晶格常数的变化表现出来。晶格常数作为温度与压强的函数由状态方程给出。而后者属于其他课题的研究范围。我们的任务归结为计算给定晶格常数下的能带结构与电子比热。事实上，温度效应除通过晶格常数表现外还可能直接影响电子的能谱。鉴于不考虑温度因素的晶体波函数本身的自洽计算尚未作到，考虑温度的自洽就更超乎目前计算技术的可能。因此在这一工作中近似地认为能谱与温度无关。这一近似要求绝大部分电子处于基态，因而比热的计算仅能限制在 $kT \lesssim \Delta E$ 的温度范围内，这里 ΔE 是费米能级至价带态密度极大点能量的距离。超出这一范围，温度对能谱的影响是不容忽视的。至于更高的温度，LiH 是否仍是具有 NaCl 或 CsCl 结构的离子晶体，是一个有待探讨的问题。

本文是针对 NaCl 结构进行计算的，至于 CsCl 结构只是对称不同，可以完全按照类似方法进行计算。

计算方案原则上适于任意（合理）的晶格常数。根据任务提出单位的建议，这里仅对正常晶格常数完成了计算。

报告共分五个部分，第二部分详细地描述了计算方案。第三部分分析与讨论了计算的结果，得出了若干结论。第四部分提供必要的附录，第五部分给出在104型电子计算机上工作的计算程序及其使用说明，供数值计算人员作参考。

II 计算方案

一、物理部分

§ 1. 引言

如前所述，能带结构的研究是计算比热的必要前提。迄今见诸于公开文献的LiH晶体能带计算为数无几。1936年Ewing和Seitz^[1]用元胞法计算了一个对称方向(ΓX)上的能带。从目前能带论水平来看，当时的计算是很不可靠的。三十年代时还不清楚元胞法所得能量值对边界条件取法甚为敏感。事实上，只有当“缝合点”数目足够大时才会得出稳定的结果。Ewing等人远没有作到这种程度，他们对 Li^+ 和 H^- 离子都取同样大的元胞，这不能确切反映LiH晶体中 H^- 离子电子云的弥散程度。

1959年 Behringer^[2]讨论LiH晶体在高压下的金属转变时，曾用对称化平面波方法计算了两个对称点(L, w)能量与晶格常数的关系。这是从金属态出发的计算，不能适用于仍处在离子晶体态的LiH。此外，他把w点的波函数取错了（正确的应属于 w_2' 表示），所以能量值也不对。

其他NaCl结构离子晶体的能带计算可以借鑑的也不多。三十年代

完成若干元胞法的計算^[3]后，近年來很少有人進行系統的研究。

Howland^[4]曾用緊束縛法比較詳細地計算了 KCl 的能帶，但他只討論了價帶。

關於 LiH 能帶仅有的實驗知識來自為數很少的紫外光譜數據。

三十年代 Bach^[5]、Капустинский^[6] 等人在 $(2517 \pm 2) \text{ \AA}$ 處觀察到一個尖銳的吸收極大，相應能量是 4.90 eV 左右，在 $1900 \text{ \AA}$ (6.50 eV) 處觀察到另一吸收帶。Rauch^[7] 沒有觀察到第一個吸收極值。但最近 Pretzel 等人^[8] 又觀察到，且證明不是由色心引起的。現有數據不僅量少，且相互矛盾，很難作為能帶計算的依據。

綜上所述，為得到關於 LiH 晶体在給定晶格常數下能帶結構的詳細知識（價帶，導帶及態密度）必須重作計算。

從計算方法來看，元胞法必須放棄，因為對雙原子晶体元胞無方便而合理的取法，中心位勢的假定不合理，同時能譜對邊界條件取法很敏感。緊束縛法適于計算离子晶体的價帶，不宜于計算導帶。為了從同一個哈密頓量出發，用統一的方法計算價帶與導帶，力求各帶的相對位置比較合理，同時适用于各種晶格常數的情形，我們選用了正交化平面波方法（以後簡^稱 OPW）這是用 OPW 方法計算离子晶体能帶的初次嘗試。由於 H⁻ 電子云相當弥散，可以用平面波型的波函數相當好地描述。根據 LiH 晶体的特點，參照緊束縛方法，我們對 OPW 方法做若干變化與改進（心態能量的計算，交換勢的處理），在充分利用電

子计算机求得收敛结果的情况下，我们期望这样算得的能带结构就其主要特点与相对位置而论应与实际情况相差不远。

对于给定的晶格常数，比热的计算分为四个部分：首先利用OPW方法算出布里渊区中高对称点的能量值（价态与导态）；其次根据这些值用内插方法求出能量的近似解析表达式；再次是计算价带与导带的态密度；最后计算电子体系在不同温度下的总能量，对温度进行微商之后求出比热。具体的计算方法将在以下各节中分别叙述。

仅仅借助于理论计算很难期望得到在所有细节上与实际情况相符的能带结构。我们将指出这个计算对可变参数的依存关系（整个计算只包括三个参数，除晶格常数外还有 H^- 与 Li^+ 离子波函数的参数 α, β ）。将来积累了足够的实验数据后，以这个计算为基础，用半经验方法调整参数就可以得到与实际情况更加符合的结果。

§ 2 LiH 晶体结构的对称分析

离子晶体 LiH 属 $NaCl$ 结构，其晶格点阵如图1所示。如果取某个 Li^+ 离子为坐标原点，其它 Li^+ 与 H^- 离子的位置分别由矢量

$$\vec{R}_\mu = a(\mu_1, \mu_2, \mu_3), \quad \vec{R}_{\mu'} = \vec{R}_\mu + \vec{\delta}$$

表示，其中 $\vec{\delta} = (a, 0, 0)$ ，而晶格常数 $2a = 7.7168a_0$ ， a_0 乃第一玻尔半径。每个元胞内有 H^- ， Li^+ 离子各一个，体积为 $\Omega = 2a^3$ 。

倒格矢量为 $\vec{K}_n = \frac{\pi}{a}(n_1, n_2, n_3)$ ，约化布里渊区的体积 $\Omega_B = 4(\frac{\pi}{a})^3$ 。这里 μ_i, n_i 是包括零的正负整数，它们的允许值分别

由面心与体心立方对称所决定。

约化布里渊区的高对称点与对称方向示于图2，它们的一些主要性质列举在表I中。

在OPW方法中将属于同一对称点的，具

有相同 $K_i = |\vec{k} + \vec{K}_{ih}|$

值的一些平面波组合成为对称化平面波（简记为SPW）一波矢群

不可约表示

的正交归一

基矢量。

SPW按 K_i

长度分组，

即 $K_j \geq K_i$

如果 $j > i$ 。

我们在附录

一中给出一

些对称点的

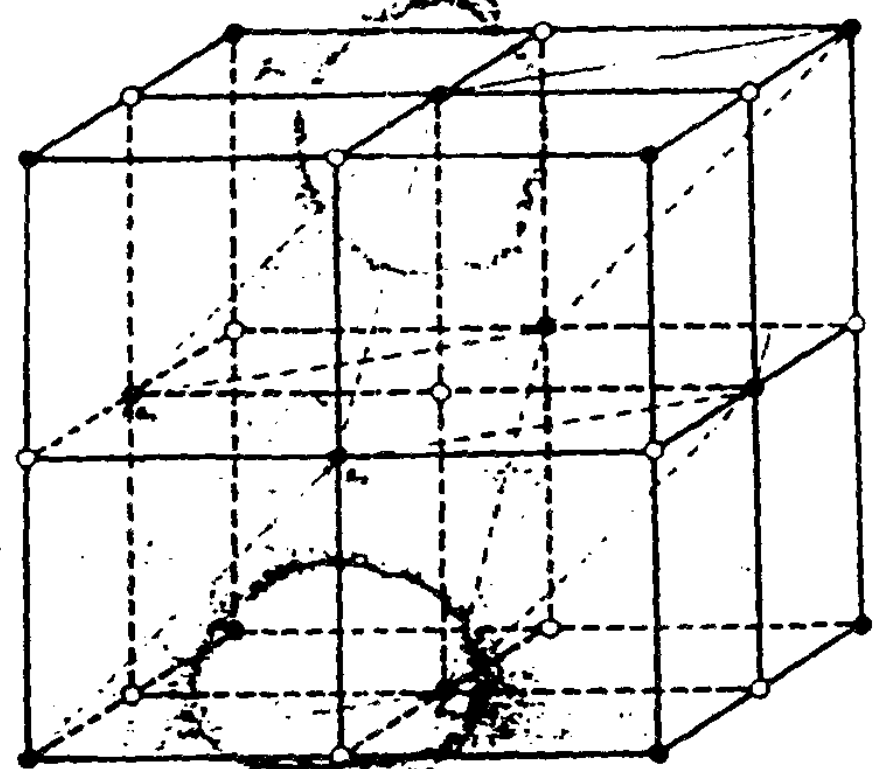


图1 - LiH晶格点阵

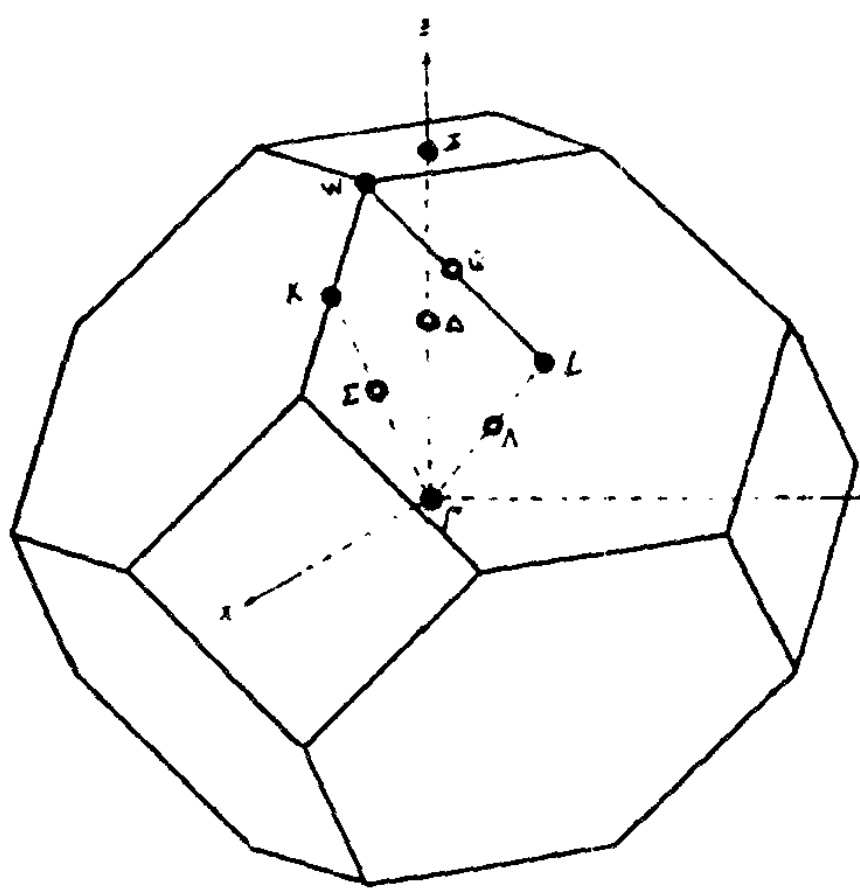


图2 · 约化布里渊区

这种分组。如果第 i 组中包括 g_i 个平面波，则按第 j 表示（这里只讨论一维表示）变换的 SPW 记为

$$f_i^j(\vec{k}; \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V g_i}} \sum_{h=0}^{g_i-1} C_{ih}^j e^{i(\vec{k} + \vec{K}_{ih}) \cdot \vec{r}}, \quad (2.1)$$

$$\langle f_i^j | f_i^{j'} \rangle = \int_V f_i^j(\vec{k}; \vec{r})^* f_i^{j'}(\vec{k}; \vec{r}) d\vec{r} = \delta_{jj'}, \quad (2.2)$$

表一·对称点的性质

对称点	Γ	L	W	X	K	Δ	Λ	Σ
坐标	(000)	$(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2} 0 1)$	(001)	$(\frac{3}{4} 0 \frac{3}{4})$	(001)	$(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2} 0 1)$
						$0 < \phi < 1$	$0 < \phi < \frac{1}{2}$	$0 < \phi < \frac{3}{4}$
与之同构的波矢群	O_h	D_3	D_2	D_{4h}	C_{2v}	C_{4v}	C_{3v}	C_{2v}
阶数	48	12	8	16	4	8	6	4

其中 V 是晶体的体积。由于这一工作中只涉及到一维表示，这里及以后都略去 r 基矢分量的标志。对称化系数可以利用投影算符 $P^j = \sum_g \chi^j(g) g$ 求得， g 是波矢群的元素， $\chi^j(g)$ 是其特征标。容易证明

$$C_{ih}^j = \frac{\sum_{\alpha(h)} \chi^j(g_\alpha)}{\left| \sum_{\alpha(h)} \chi^j(g_\alpha) \right|} \quad (2.3)$$

这里是对波矢群的部分元素求和，它们满足关系式 $g_\alpha(\vec{k} + \vec{K}_{is}) =$

$\vec{k} + \vec{K}_{ih}$ ，其中 $\vec{k} + \vec{K}_{is}$ 是第 i 组内确定的波矢。

$\vec{K}_{15}$ 不同的选择至多能使 χ 差一符号。

一般说来，在复式格子中同一 Bloch 波函数在以不同类原子为中心的坐标系中将按波矢群不等价不可约表示变换。假设晶体中有 A, B 两类原子，把群中第 S 类 m 表示的特征标记为 $\chi^m(S)$ ，根据

BeII^[9] 的工作，容易求得关系式：

$$\chi^m(S_B) = e^{i\vec{K}(E-g_A^{-1})\vec{R}_{AB}} \chi^n(S_A), \quad (2.4)$$

S 的下标表明相应的操作是以哪一类原子为中心，E 是什么元素，

$g_A \in S_A$ ， $\vec{R}_{AB}$ 是从 A 到 B 的矢量。根据 (2.4) 式，可以把约化布里渊区中的高对称点分为两类，第一类是对所有群元素指数因子

$e^{i\vec{K}(E-g_A^{-1})\vec{R}_{AB}} = 1$ ，例如 Γ, X, E, Δ 和 Σ 等。更换坐标原点时，这类对称点的表示不会发生变化。第二类是对部分元素指数因子不为 1（在 NaCl 结构情况下是 -1），例如对 L, W, Q 点。对它们来说改变坐标原点时，不可约表示有如下对应关系：

$$\begin{aligned} L_1 &\longleftrightarrow L'_1 & W_1 &\longleftrightarrow W'_1 \\ L_2 &\longleftrightarrow L'_2 & W_2 &\longleftrightarrow W'_2 & Q^+ &\longleftrightarrow Q^- \\ L_3 &\longleftrightarrow L'_3 & W_3 &\longleftrightarrow W'_3 \end{aligned} \quad (2.5)$$

以后将常常用组成波矢群表示基矢的最低阶球谐函数的对称性来称呼该表示。如 Γ_1 称为 S 表示， L_2' 称为 P 表示等。

从紧束缚观点考虑，LiH 晶体的心态对应于 Li^+ 离子的 1s 能级，价态对应于 H^- 的 1s 能级，导态对应于 Li^+ 的 2s 能级，它们相应

的对称类型列在表 II 中。根据自由电子近似的分析 [10]，最低能带的对称性也不与紧束缚分析的结果矛盾，既然这两种极限情况下各带的对

表 II · 晶体波函数对称性

对称性 状态	坐标原点 $\vec{k}$ 点	Li ⁺ 离子为坐标原点		H ⁻ 离子为坐标原点	
		1 类	2 类	1 类	2 类
心 态		S	S	S	P
价 态		S	P	S	S
导 态		S	S	S	P

称性质相同，我们将以此作为 OPW 计算的出发点。经过检验计算，没有发现比所取表示能量更低的本征值（详见 § 9.5）。

§ 3 哈密顿量

LiH 晶体中电子的 Hartree-Fock 哈密顿量写成：

$$H = -\Delta + V^{\text{Coul}}(\vec{r}) + V^{\text{ex}}(\vec{r})$$

其中库仑位势

$$\begin{aligned}
 V^{\text{Coul}}(\vec{r}) = & -\sum_{\mu} \frac{6}{|\vec{r} - \vec{R}_{\mu}|} - \sum_{\mu} \frac{2}{|\vec{r} - \vec{R}_{\mu}|} + \\
 & + 4 \sum_{\mu} \int \frac{|\psi(\vec{r}' - \vec{R}_{\mu})|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \\
 & + 4 \sum_{\mu} \int \frac{|\psi(\vec{r}' - \vec{R}_{\mu'})|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' . \quad (3.2)
 \end{aligned}$$

交换势由以下算符定义：

$$V^{\text{ex}}(\vec{r})\psi(\vec{r}) = -2 \sum_{\mu} \int \frac{U^*(\vec{r}-\vec{R}_{\mu})\psi(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' u(\vec{r}-\vec{R}_{\mu}) \\ - 2 \sum_{\mu} \int \frac{\varphi^*(\vec{r}-\vec{R}_{\mu})\psi(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \varphi(\vec{r}-\vec{R}_{\mu}) \quad (3.3)$$

这里是对所有正格格点 $\vec{R}_{\mu}$ 或 $\vec{R}_{\mu'}$ 求和。公式中採用原子单位制

，即长度以第一玻尔半径 $a_0 = 5.291508 \times 10^{-9} \text{cm}$ 为单位，能

量以里德堡 ($1\text{Ry} = 13.60353\text{eV}$) 为单位。如果把 u, φ 选成是

由晶体心态和价态的准确 Bloch 波函数构成的 Wannier 型函数，

(3.1) 式便是 H—F 自洽场意义上准确的晶体哈密顿量。容易检

验，它具有 LiH 晶体的全部空间群对称。

由于对整个晶体哈密顿量作自洽计算超出目前的实际可能性，我们选取由适当原子型波函数构成的 H—F 型哈密顿量为计算出发点。

这里主要是在库仑和交换部分都要保证有比较合理的电荷分布。近年

来金属与半导体中能带计算的經驗表明，只要充分考虑对称性，能带

结构的一般特点对电荷分布的细致情况並不敏感。原则上可以取 Li^+

和 H^- 离子的 H—F 计算结果作 (3.2) 与 (3.3) 式中的 u, φ 函数

。由于这种函数是用数值表给出的，具体计算很不方便。Slater

型的变分波函数：

$$U(\vec{r}) \equiv U_{1s}^{\text{Li}^+}(\vec{r}) = \left(\frac{\beta^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\beta r}, \quad \beta = \frac{43}{16} \quad (3.4)$$

$$\varphi(\vec{r}) \equiv \varphi_{1s}^{\text{H}^-}(\vec{r}) = \left(\frac{\alpha^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\alpha r}, \quad \alpha = \frac{11}{16.9} \quad (3.5)$$

与 $\text{Li}^+(11)$ 和 $\text{H}^-(12)$ 的 H-F 数值解已十分接近，只是在 r 较大时衰减得比 H-F 波函数快。从保证晶体中恰当的电荷分布看，这种较快的衰减反而是有利的。现有 LiH 的结合能计算^[13]中都利用这种波函数。计算结果与实验符合较好。

需要说明，H-F 单电子哈密顿量中的 u 、 φ 函数应满足正交归一条件。(3.4)、(3.5) 式给出的不同格点上的离子波函数有迭加，不满足正交条件。现有采用 OPW 方法所作的能带计算中都略去这种迭加效应，这主要是考虑到方法本身的特点。在紧束缚的计算中，晶体波函数本身是由 φ 函数组合成的，迭加效应必须考虑。在 OPW 方法中 u 、 φ 函数只是给出电荷分布，从而确定位势；价态波函数和能量是用变分法求得的，对电荷分布的细节不敏感。在哈密顿量 (3.2)、(3.3) 式中完成离子轨道的正交化没有原则的困难，但会大大地增加数值计算量。

对于交换项，现有金属与半导体的能带计算中一般采用 Slater 近似，即把交换算符换成了平均的交换势—— $-\frac{3}{8\pi} \rho(r)$ ， $\rho(r)$ 是电子云密度。这种近似对金属是合理的，因为金属中电子的行为与自由电子很相近。 LiH 中电子数目较少，电子云分布比较局域，我们认为这种近似是不恰当的。但正好利用 LiH 中电子状态数目很少的特点，我们可以按交换符的严格定义去算矩阵元，不把它换成交换势。我们期望这样算得的结果应该是更为可靠的。

§4 对称点的能量值

1. OPW方法的描述

OPW方法是一种用变分法求解晶体中单电子薛定谔方程的近似方法。它以与心态正交的正交化平面波作为试探函数。试探函数具有Bloch波的特点。OPW方法本身已有详尽的总结[14]。为了叙述之方便，这里针对LiH这一具体对象给出简要的描述。

根据§2的对称分析，心态是由Li⁺离子的1s态构成的紧束缚

型Bloch波：

$$\psi_c(\vec{K}; \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mu} e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}_{\mu}} u(\vec{r} - \vec{R}_{\mu}), \quad (4.1)$$

其中N为晶体中元胞的数目。对于确定的波矢 $\vec{K}$ ，按不可约表示 γ 变换的第 i 个OPW是

$$\chi_i^{\gamma}(\vec{K}; \vec{r}) = f_i^{\gamma}(\vec{K}; \vec{r}) - Q_i^{\gamma}(\vec{K}) \psi_c(\vec{K}; \vec{r}), \quad i=0, 1, \dots, m, \quad (4.2)$$

其中 f_i^{γ} 是对称化平面波，

$$Q_i^{\gamma}(\vec{K}) = \langle \psi_c | f_i^{\gamma} \rangle = \langle f_i^{\gamma} | \psi_c \rangle^* \quad (4.3)$$

是正交化系数。变分试探函数写成：

$$\psi^{\gamma}(\vec{K}; \vec{r}) = \sum_i A_i^{\gamma}(\vec{K}) \chi_i^{\gamma}(\vec{K}; \vec{r}) \quad (4.4)$$

将能量期待值对 A_i^{γ} 变分，得出足 A_i^{γ} 的线性方程组

$$\sum_j [\langle \chi_i^{\gamma} | H | \chi_j^{\gamma} \rangle - E \langle \chi_i^{\gamma} | \chi_j^{\gamma} \rangle] A_j^{\gamma}(\vec{K}) = 0, \quad i=0, 1, \dots, m. \quad (4.5)$$

方程组有解的条件是系数行列式

$$\| \langle \chi_i^{\gamma} | H | \chi_j^{\gamma} \rangle - E \langle \chi_i^{\gamma} | \chi_j^{\gamma} \rangle \| = 0. \quad (4.6)$$