ческие и дисперсионные взаимодействия ионов в паре приводит к увеличению константы скорости внутренней конверсии, тем самым, уменьшая время жизни возбуждённого состояния.

Литература.

1. Воропай Е.С., Самцов М.П., Луговский А.П., Александрова Е.Н., Жаврид Э.А., Журавкин И.Н. // Вестник БГУ. Серия 1. - 1996.- N3. - С. 23-27.
2. Voropay E.S., Samtsov M.P., Lugovskiy A.P., Zhavrid E.A., Aleksandrova E. N., Zhuravkin I.N., Istomin U.P., Shastak S.I. // Experimental Oncology. - 1997. - V.19. №1. - P.56-60.
3. E. Delaey, F. van Laar, D.De Vos, A. Kamuhabwa, P. Jacobs, P. de Witte, A comparative study of the photosensitizing characteristics of some cyanine dyes // J. Photochem. Photobiol. B: Biol. –2000. –V. 55, № 29, P. 27–36
4. Воропай Е.С., Самцов М.П., Каплевский К.Н. и др. // Вестник БГУ. Разд. 1: Физ., Мат. и Информ. 2000. №2. С. 28-30.
5. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. - М.: Мир, 1972. - 512 с.
6. Ищенко А.А. Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. - Киев: Нукова думка. 1994. - 232с.
7. Ионы и ионные пары в органических реакциях / Пер. под. ред. И.П. Белецкой. М.: Мир, 1975. 424 с.

МОДИФИКАЦИЯ МЕТОДА ЛИНЕЙНЫХ ПРИСОЕДИНЕННЫХ СЛЭТЕРОВСКИХ ОРБИТАЛЕЙ ДЛЯ РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ ТЕЛ С ПРОИЗВОЛЬНЫМ БАЗИСОМ

С.В. Раткевич

Научный руководитель – Н.Н Дорожкин

Белорусский государственный университет

В настоящее время существует ряд численных методов, применяемых для расчета энергетических зон твердых тел, например методы ЛППВ, ЛМТО, ПСВ, ККР [1]. Все эти методы позволяют наиболее быстро выполнять самосогласованные расчеты для случая кристаллических структур с большим числом атомов в элементарной ячейке. В качестве альтернативы данным методам Давенпортом [2,3,4] был предложен линейный метод присоединенных слэтеровских орбиталей (ЛПСО), с помощью которого выполняется расчет зонной структуры переходных металлов. Исследования новых материалов (наноразмерных систем), в которых пограничные квантовые эффекты существенно влияют на их физические свойства в отличие от монокристаллов, подтолкнули к новой формулировке метода ЛПСО. Следует отметить, что в переходных металлах и соединениях на их основе собственные значения энергии для нижних зон (*s*- и *p*-зон) сходятся значительно быстрее, чем для верхних зон (*d*-, *f*-зон). Основанием в переформулировке обычного метода ЛПСО также послужил модифицированный метод ЛППВ, представленный в статье [5]. Предполагается, что полученный вид аналитических выражений для матрицы перекрывания и матричных элементов гамильтониана позволит повысить быстродействие расчетов электронной структуры твердых тел с любым типом кристаллической решетки без ограничений на форму потенциала (в первую очередь, сложных соединений с большим числом атомов в элементарной ячейке). Главная идея модификации метода ЛПСО заключена в изменении базисного набора функций. Поэтому базисные функции в новой формулировке метода ЛПСО [6] принимают следующий вид:

$$\Psi_{iN}(\vec{r}) = \begin{cases} \chi_{iN}(\vec{r}) = \dfrac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{\vec{g}} C_{iN}\left(\vec{k}+\vec{g}\right) e^{i(\vec{k}+\vec{g})\vec{r}}, r \in \Omega_2, \\ \varphi_{iN}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}(\vec{R}_s+\vec{r}_s)} \sum_{\Lambda} \left[\alpha_{iN,s\Lambda} R^1_{s\lambda}(r_s) + \beta_{iN,s\Lambda} R^2_{s\lambda}(r_s)\right] Y_\Lambda(\hat{r}_s), r \in \Omega_1, \end{cases} \tag{1}$$

где $C_{iN}\left(\vec{k}+\vec{g}\right) = \dfrac{1}{v} \tilde{\Phi}'_N\left(\vec{k}+\vec{g}\right) e^{-i\vec{g}\vec{r}_s}$; функции $\tilde{\Phi}'_N$ являются фурье-преобразованием слэтеровских орбиталей [2], которые спадают с увеличением $\left|\vec{k}+\vec{g}\right|$, v - объем элементарной ячейки;

Ω_1 - область внутри МТ-сфер; Ω_2 - междоузельная область, $N \equiv (nlm)$; $\Lambda \equiv (\lambda\mu)$; $\bar{g}$ - суммирование по векторам обратной решетки; $\bar{R}_\nu$ - радиус-вектор в пространстве прямой решетки; $\bar{\tau}_i$ - вектор положения i-го атома относительно координат элементарной ячейки. Коэффициенты сшивки $\alpha_{iN,s\Lambda}$ и $\beta_{iN,s\Lambda}$ в (1) находят на поверхности МТ-сферы для всех угловых моментов с учетом следующих граничных условий [5], которым удовлетворяют функции $R^1_{s\lambda}$ и $R^2_{s\lambda}$.

$$R^1_{s\lambda}\Big|_{r=R_{cs}} = 1, \quad \left.\frac{\partial R^1_{s\lambda}}{\partial r}\right|_{r=R_{cs}} = 0, \tag{2}$$

$$R^2_{s\lambda}\Big|_{r=R_{cs}} = 0, \quad \left.\frac{\partial R^2_{s\lambda}}{\partial r}\right|_{r=R_{cs}} = 1. \tag{3}$$

В обычном методе ЛПСО $R^1_{s\lambda}$ являлось решением радиального уравнения Шредингера, а $R^2_{s\lambda}$ - его производной по энергии.

В результате некоторых математических преобразований были получены аналитические выражения для матричных элементов гамильтониана и матрицы перекрывания.

$$\begin{aligned} H^{ij}_{NN'} = {} & \sum_{\bar{g},\bar{g}'} e^{-i\bar{k}(\bar{\tau}_i-\bar{\tau}_j)} C^*_{iN} C_{jN'} \sum_s e^{-i(\bar{g}-\bar{g}')\bar{r}_s} \sum_{\Lambda,\Lambda'} \sum_{t,t'} p^t_\Lambda(\bar{k}+\bar{g}) p^{t'*}_{\Lambda'}(\bar{k}+\bar{g}') H^{t,t'}_{\Lambda,\Lambda'} + v \sum_{\bar{g}} C^*_{iN} C_{jN'} \left|\bar{k}+\bar{g}\right|^2 - \\ & - \sum_{\bar{g},\bar{g}'} C^*_{iN} C_{jN'} \left[(\bar{k}+\bar{g})(\bar{k}+\bar{g}')\right] \sum_s e^{-i(\bar{g}-\bar{g}')\bar{r}_s} F_{\bar{g}-\bar{g}'}(\bar{r}_s, R_{cs}) + \frac{1}{N_c} \sum_{\bar{g},\bar{g}'} C^*_{iN} C_{jN'} \int_\Omega e^{-i(\bar{g}-\bar{g}')\bar{r}} V(\bar{r}) dV - \\ & - \sum_{\bar{g},\bar{g}'} C^*_{iN} C_{jN'} \sum_s e^{-i(\bar{g}-\bar{g}')\bar{r}_s} \int_{\Omega_1} e^{-i(\bar{g}-\bar{g}')\bar{r}_s} V(\bar{r}_s) dV, \end{aligned} \tag{4}$$

$$\begin{aligned} O^{ij}_{NN'} = {} & \sum_{\bar{g},\bar{g}'} e^{-i\bar{k}(\bar{\tau}_i-\bar{\tau}_j)} C^*_{iN}(\bar{k}+\bar{g}) C_{jN'}(\bar{k}+\bar{g}') \sum_\Lambda \sum_{t,t'} p^t_\Lambda(\bar{k}+\bar{g}) p^{t'*}_\Lambda(\bar{k}+\bar{g}') \sum_s e^{-i(\bar{g}-\bar{g}')\bar{r}_s} S^{t,t'}_{s l} + \\ & + v \sum_{\bar{g}} C^*_{iN}(\bar{k}+\bar{g}) C_{jN'}(\bar{k}+\bar{g}) - \sum_{\bar{g},\bar{g}'} C^*_{iN}(\bar{k}+\bar{g}) C_{jN}(\bar{k}+\bar{g}') \sum_s e^{-i(\bar{g}-\bar{g}')\bar{r}_s} F_{\bar{g}-\bar{g}'}(\bar{r}_s, R_{cs}), \end{aligned} \tag{5}$$

где $S^{t,t'}_{sl} = \int_0^{R_{cs}} r^2 R^t_{s\lambda} R^{t'}_{s\lambda} dr$; $t,t' = 1,2$;

$F_{\bar{g}-\bar{g}'}(\bar{r}_s, \bar{R}_{cs}) = 4\pi R^2_{cs} \dfrac{j_1(|\bar{g}-\bar{g}'|R_{cs})}{|\bar{g}-\bar{g}'|}$; R_{cs} - радиус s-й МТ-сферы; $j_1(|\bar{g}-\bar{g}'|R_{cs})$ - функция Бесселя 1-го порядка

Подробный вывод представленных выражений обсуждается в [6]. Формулы (4) и (5) являются основными уравнениями модифицированного метода ЛПСО. Они используются для решения секулярного уравнения [1], которое обычно решают одним из численных методов, основанных на процедуре итерационной диагонализации матриц.

Литература.

1. Немошкаленко В.В., Антонов В.Н. Методы вычислительной физики в теории твердого тела: зонная теория металлов. Киев, 1985
2. Davenport J.W. // Phys.Rev. 1984. Vol.B29, No 6. P.2896-2904.
3. Davenport J.W., Weinert M., Watson R.E. // Phys.Rev. 1985. Vol.B32, No 8. P 4876-4882.
4. Fernando G.W., Davenport J.W., Watson R.E., Weinert M. // Phys.Rev. 1989. Vol.B40, No 5. P.2757-2766.
5. Goedecker S., Maschke K. // Phys.Rev. 1992. Vol.B45, No 2. P.1597-1604.
6. Дорожкин Н.Н., Раткевич С.В. // Вести НАН РБ. Серия физ.-мат. наук. 2001. No 4 С.62-67.