

А.И. Нажалов, М.А. Нажалов
Интегралы перекрывания

При вычислении электронного спектра кристаллов предварительно требуется получить потенциал, который, как правило, представляется в виде суммы кулоновской и обменной составляющей. Кулоновская часть потенциала является решением уравнения Пуассона с распределением зарядовой (ядерной и электронной) плотностью в кристалле. Электронная плотность записывается как сумма атомных электронных плотностей, изолированных атомов, центрированных на узлах решетки. Использование электронной плотности в таком виде предполагает, что атомные волновые функции, локализованные на различных узлах решетки, не перекрываются. Однако эта задача решается физически и математически более корректно, если волновые функции предварительно ортогонализировать. Для этой цели можно применить, например, процедуру ортогонализации Лёвдина [1] или Грама-Шмидта [2]. В обоих случаях необходимый элемент ортогонализации – матрица, составленная из интегралов перекрывания. Учитывая, что атомные волновые функции, как правило, имеют вид произведения радиальной части на угловую, выражение для интеграла перекрывания (или как их еще называют двухцентровые интегралы) запишем так

$$S_{ii'}(p) = \int P_{ni}(r-p) Y_{lm}^*(r-p) R_{n'r'}(r) Y_{l'm'}(r) dr. \quad (1)$$

где $i \in \{lm\}$, R_{ni} – радиальная функция, Y_{lm} – сферическая гармоника. Звездочка над сферической гармоникой в интеграле обозначает комплексное сопряжение.

Методы вычисления таких интегралов определяются в основном тем, как определена радиальная R_{ni} волновая функция атомной задачи.

Они задаются, как правило, тремя способами: первый – численно [3], второй – Гауссова форма [4] и третий – в форме слэтеровских орбиталей [5, 6].

Здесь приведены ссылки на работы с наиболее часто используемыми функциями.

Если, например, радиальная функция задана в Гауссовой форме, то двухцентровые интегралы удастся вычислить аналитически. Больше проблем возникает при вычислениях таблично заданной волновой функции и на слэтеровских орбиталях.

К одной из первых работ по математическому исследованию двухцентровых интегралов,

заслуживающих внимания, по-видимому, можно отнести работу [7]. Здесь имеются ссылки на еще более ранние публикации других авторов. Выражения для интегралов перекрывания в этой работе хотя и могут быть использованы как для таблично заданных волновых функций, так и в форме слэтеровских орбиталей, для практических целей не совсем удобны, поскольку записаны в параметрическом виде.

В настоящей статье рассмотрен метод вычисления двухцентровых интегралов, который уже предлагался в работе [8]. Однако он имел большой недостаток – интегралы перекрывания вычислялись для ограниченного значения орбитального квантового числа, только до $l = 2$. Здесь это ограничение будет снято, и поэтому результаты легко адаптируются к любому способу задания волновой функции.

Метод опирается на два вспомогательных разложения. Первое имеет следующий вид

$$|r-p|^l Y_L^*(r-p) = 4\pi \sum_{L_1, L_2} A_{L_1, L_2}^L r^{L_1} Y_{L_1}^*(r) p^{L_2} Y_{L_2}(p), \quad (2)$$

где $L \equiv lm, L_1 \equiv l_1 m_1, L_2 \equiv l_2 m_2, A_{L_1, L_2}^L$ – постоянные разложения, подлежащие определению.

Находятся они следующим образом. Прежде всего из соображений размерности следует, что $l_1 + l_2 = l$. Далее, из разложения плоской волны аргумента $iq(r-p)$ по сферическим гармоникам легко получить

$$Y_{lm}^*(y) = \frac{i^l}{4\pi j_l(q|y|)} \int \exp(iqy) Y_{lm}(q) d\Omega_q,$$

где интегрирование ведется по углам некоторого произвольного вектора q ; j_l – сферическая функция Бесселя, $y = r-p$.

Разлагая теперь каждую из подынтегральных плоских волн с аргументами iqr и $-iqp$ по сферическим гармоникам выполнения интегрирования, и нахождения предела при $q \rightarrow 0$, после сравнения с выражением (2) получим

$$A_{L_1, L_2}^L = (-1)^{l_2} \frac{\Gamma(2l+2)\Gamma(l_1+1)\Gamma(l_2+1)}{\Gamma(l+1)\Gamma(2l_1+2)\Gamma(2l_2+1)} C_{L_1, L_2}^L,$$

где C_{L_1, L_2}^L – коэффициенты Клебша-Гордана (КГ); Γ – гамма функция.

Второе разложение имеет вид

$$\tilde{R}_{nl}(|y|) = |y|^{-l} R_{nl}(|y|) = 4\pi \sum_L \alpha_{nl}^{L'}(r, p) Y_{L'}^*(p) Y_L(r).$$

В последнем выражении α – коэффициенты разложения радиальной волновой функции по полиномам Лежандра P_L .

$$\alpha_{nl}^{L'}(r, p) = \frac{1}{2rp} \int_{|r-p|}^{r+p} R_{nl}(x) P_L(Z) x dx,$$

где $Z = (r^2 + p^2 - x^2)/2rp$.

После подстановки полученных разложений в интеграл перекрывания и учитывая, что сумма произведения трех (КГ) по соответствующей тройке индексов выражается через коэффициенты Рака $U(l_1 L L'; l_2 l')$ [9], получим

$$C_{lm, l'm'}^{LM} U(l_1 L L'; l_2 l') = 4\pi \sum_{m_1 m_2 M'} C_{l_1 m_1, l_2 m_2}^{lm} C_{l_2 m_2, L' M'}^{LM} C_{l_1 m_1, L' M'}^{l'm'}.$$

Теперь интегралы перекрывания могут быть представлены в виде

$$S_{ll'}(p) = 4\pi \sum_{LM} C_{lm, l'm'}^{LM} Y_{LM}(p) J_{nl, n'l'}^L(p), \quad (3)$$

здесь

$$J_{nl, n'l'}^L(p) = \frac{p^{l+3}}{2} \int_0^1 dx x R_{nl}(px) \int_{1-x}^{1+x} \tilde{R}_{n'l'}(py) G_{ll'}^L(x, y) y dy + \int_1^\infty dx x R_{nl}(px) \int_{1-x}^{1+x} \tilde{R}_{n'l'}(py) G_{ll'}^L(x, y) y dy,$$

подынтегральная функция G имеет вид

$$G_{ll'}^L(x, y) = \frac{\Gamma(2l+2)}{\Gamma(l+1)} \sum_{i, L'} (-1)^{l-i} \frac{\Gamma(l_1+1)\Gamma(l-l_1+1)}{\Gamma(l_1+2)\Gamma(2l-2l_1+2)} U(l_1 L L'; l-l_1 l') x^i P_L(Z).$$

В выражении для $G_{ll'}^L$ отсутствует l_2 , поскольку она выражается через l и l_1 . Суммирование по L в интегралах перекрывания (3) выполняется в пределах от $|l_1 - l_2|$ до $l_1 + l_2$, причем сумма $l_1 + l_2 + L$ должна быть четна. Это правило следует из свойств

симметрии коэффициентов Клебша-Гордана. Кроме того, теперь здесь $Z = (1 + x^2 - y^2)/2x$.

Общая математическая форма выражения интегралов перекрывания интересна тем, что в них явным образом выделена зависимость от углов вектора p и его модуля p . Если теперь задавать значения l и l' , нетрудно будет найти функции $G_{ll'}^L$, а затем и интегралы перекрывания.

Выпишем некоторые из этих функций. Пусть $l=0$, в этом случае, $G_{0l'}^L = P_{l'}(Z)$, причем $l'=0, 1, 2, \dots, \infty$. Далее, для любых l и l' , легко получить следующие выражения. Так, если $l=1$, то

$$G_{ll'}^L = x P_L(Z) - P_{l'}(Z), \quad l'=0, 1, 2, \dots, \infty, \quad a$$

$$G_{ll'}^L = x^l P_L(Z) - (-1)^l P_{l'}(Z), \quad l'=0, 1, 2, \dots, \infty$$

Приведем еще функции для $l=2$ и $l'=2$. В этом случае $L=0, 2, 4$.

$$G_{22}^0 = x^2 [x^2 + P_2(Z) - 2xP_1(Z)];$$

$$G_{22}^2 = x^2 \left\{ (1+x^2)P_2(Z) - \frac{x}{5} [7P_1(Z) + 3P_3(Z)] \right\};$$

$$G_{22}^4 = x^2 [x^2 P_4(Z) + P_2(Z) - 2xP_0(Z)].$$

Для других значений l, l' необходимо искать значения L и соответствующие коэффициенты Рака U , определяемые по формуле [10]:

$$U(l_1 L L'; l-l_1 l') = \sqrt{[2(l-l_1)](2l'+1)} \Delta(l_1 l-l_1) \times \Delta L l' l' \times \Delta(L' l_1 l') \times \Delta(l_1 l-l_1) \times \sum_z (-1)^z \frac{(l+l_1+L+L'+1-z)!}{z! a! b! c! d! e! f!},$$

где суммирование должно производиться по всем целым z , не приводящим к факториалам отрицательных чисел. Здесь для краткости введены обозначения $a = 2l_1 - z$; $b = L + L' - l + l_1 - z$; $c = l + L - l' - z$; $d = L' + l_1 - l' - z$; $e = z + l + l' + L'$; $f = z - L + l - 2l_1 + l'$, а Δ определяется выражением

$$\Delta(\alpha\beta\gamma) = \sqrt{\frac{(\alpha+\beta-\gamma)!(\alpha-\beta+\gamma)!(-\alpha+\beta+\gamma)!}{(\alpha+\beta+\gamma+1)!}}.$$

Литература

1. Lovdin P.-O. On the Non-Orthogonality Problem Connected with the Use of Atomic Wave Functions in the Theory of Molecules and Crystals // J. Chem. Phys. 1950. №18. 3.
2. Гантмахер Ф.Р. Теория матриц. М., 1966.
3. Herman F. Atomic Structure Calculation. Prentice-Hall / F. Herman, S. Skilman. Englewood Cliffs, New Jersey, 1963.
4. Huzinaga S. Gaussian-type functions for polyatomic systems // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. 4.
5. Watson R.E. Iron Series Hartree-Fock Calculation // Phys. Rev. 1960. V. 119, 6.

6. Clementi E. Atomic Data and Nucl. Data Tabs / E. Clementi, C. Roetti. 1974. V. 14.
7. Mulliken R.S. Formulas and Tables for Overlap Integrals / R.S. Mulliken, C.A. Rieke, D. Orloff, H. Orloff // J. Chem. Phys. 1949. №17. 12.
8. Нажалов А.И. Ортогонализация атомных волновых функций и построение электронной плотности в кристалле / А.И. Нажалов, В.Е. Егоровский, В.Ф. Нявро и др. // Известия вузов. Физика. 1975. №9.
9. Свиридов Д.Т. Теория оптических спектров ионов переходных металлов / Д.Т. Свиридов, Ю.Ф. Смирнов. М., 1977.