УДК 539.2

Н.Н. ДОРОЖКИН, С.В. РАТКЕВИЧ

РЕЛЯТИВИСТСКИЙ МОДИФИЦИРОВАННЫЙ МЕТОД ЛИНЕЙНЫХ ПРИСОЕДИНЕННЫХ СЛЭТЕРОВСКИХ ОРБИТАЛЕЙ ДЛЯ РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ ТЕЛ С ПРОИЗВОЛЬНЫМ БАЗИСОМ *

The purpose of this paper was to present the relativistic generalization of the linear augmented Slater-type orbital method (RLASTO) for solving Dirac's equation in crystals with arbitrary atoms per unit cell. It follows to expect this method will allow more efficiently calculating an electronic band structure and structural energy difference for vary transition metal compounds taking account all necessary relativistic effects. As a result overlap matrix and Hamiltonian matrix elements were derived.

Большинство методов расчета зонной структуры имеют релятивистские обобщения, что связано с необходимостью учета релятивистских эффектов в твердых телах, содержащих тяжелые атомы. Такой учет необходим уже для 5*d*-металлов и их соединений, в частности, для золота дно *s*-зоны (Γ_{+6}) пони-жается на 0,23 Ry по сравнению с нерелятивистским случаем, что весьма суще-ственно. Еще заметнее релятивистские эффекты в редкоземельных элементах и тем более в актиноидах и их соединениях. Более того, ряд свойств в магнито-упорядоченных актиноидах просто невозможно описать без точного решения уравнения Дирака, так как спин-орбитальное взаимодействие уже нельзя рас-сматривать как малое возмущение и учитывать его в рамках теории возмуще-ний [1]. На современном этапе развития зонной теории большинство расчетов выполняется без ограничений, накладываемых на форму потенциала (без при-ближения МТ-потенциала), а обменно-корреляционный потенциал рассчиты-вается без приближения локальной плотности, что позволяет вычислять потен-циал для основного состояния с заметно меньшими ошибками, чем релятивист-ские поправки для твердых тел с тяжелыми атомами.

Целью настоящей работы является релятивистское обобщение модифици-рованного метода линейных присоединенных слэтеровских орбиталей (МЛПСО) [2, 3] по аналогии с обобщением релятивистского метода линейных присоединенных плоских волн (ЛППВ) Такеды - Кюблера [4], которое заклю-чается в выборе соответствующих базисных функций, обобщении граничных условий Вигнера - Зейтца для релятивистского случая и вычислении матрич-

* Авторы статьи - сотрудники кафедры физики твердого тела.

ных элементов гамильтониана и матрицы перекрывания со стандартным для зонной теории релятивистским гамильтонианом [1,4]. Предлагаемый метод не содержит ограничений на форму потенциала, но в явном виде поправки к МТ-потенциалу здесь не приведены (будут представлены в следующей работе). В рамках данной статьи мы представляем лишь окончательные выражения для матричных элементов гамильтониана и матрицы перекрывания.

1. Базисные функции

Как и в случае модифицированного метода ЛПСО [2, 3, 5], базисные функции вне МТ-сфер (т. е. в междоузельной области) представим в виде линейной комбинации присоединенных слэтеровских орбиталей (ПСО) в сочетании со спин-угловыми функциями (спинорами), которые отвечают за сохранение орбитального момента электронов:

$$\Psi^i_{\tilde{N}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_c}}\frac{1}{\nu}\sum_{\mathbf{q}_i} e^{i\mathbf{q}_i\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{g}_i\tau_i}\tilde{\Phi}_{\tilde{N}}(\mathbf{q}_i)e^{i\mathbf{q}_i\mathbf{r}},\ r > R_{cs}. \quad (1)$$

Как видно из (1), функции внутри МТ-сфер состоят из линейной комбинации релятивистских ПСО в **k**-пространстве обратной решетки:

$$\tilde{\Phi}_{\tilde{N}}(\mathbf{q}_i) \equiv \begin{pmatrix} \tilde{f}_{njl}(\mathbf{q}_i)\Omega_\Lambda(\hat{\mathbf{q}}_i) \\ i\tilde{f}_{nj\bar{l}}(\mathbf{q}_i)\Omega_{\bar{\Lambda}}(\hat{\mathbf{q}}_i) \end{pmatrix},$$

где функции $\tilde{f}_{njl}$ являются Фурье-преобразованием слэтеровских орбиталей, детально описанных в [6]. Спин-угловые функции Ω_Λ имеют вид [7]:

$$\Omega_\Lambda(\hat{\mathbf{q}}_i) \equiv \Omega_{jlm}(\hat{\mathbf{q}}_i) = \sum_{\sigma=\pm 1/2} C\left(l;\frac{1}{2};j;m-\sigma;\sigma\right)Y_{l,m-\sigma}(\hat{\mathbf{q}}_i)\omega^{(\sigma)},$$

$$\omega^{\left(\sigma=\frac{1}{2}\right)} = \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix},\ \omega^{\left(\sigma=-\frac{1}{2}\right)} = \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}.$$

Базисные функции внутри МТ-сфер будем представлять как линейную комбинацию сферически-симметричных релятивистских радиальных функций в сочетании со спин-угловыми (спинорными) функциями. Таким образом, имеем двухкомпонентную функцию

$$\tilde{\Psi}^i_{\tilde{N}}(\mathbf{r}) = e^{ik(R_\nu+\tau_i)}\sum_{\tilde{\Lambda}}\sum_{\alpha=1,2} d^i_{\tilde{N}\alpha,s\tilde{\Lambda}} \begin{pmatrix} g_{njl\alpha,s}(r_s)\Omega_\Lambda(\hat{\mathbf{r}}_s) \\ ih_{nj\bar{l}\alpha,s}(r_s)\Omega_{\bar{\Lambda}}(\hat{\mathbf{r}}_s) \end{pmatrix},\quad r \le R_{cs}, \quad (2)$$

для которой принимаются следующие условные обозначения:

$$\mathbf{q}_i = \mathbf{k} + \mathbf{g}_i;\ N \equiv (njlm);\ \bar{N} \equiv (nj\bar{l}m);\ \Lambda \equiv (jlm);\ \bar{\Lambda} \equiv (j\bar{l}m);$$

$\tilde{N} \equiv N \vee \bar{N};\ \tilde{\Lambda} \equiv \Lambda \vee \bar{\Lambda};\ \nu \equiv \dfrac{V_c}{N_c}$ - объем элементарной ячейки кристалла.

Неизвестные коэффициенты находим, используя непрерывность базисной функции и релятивистские граничные условия Вигнера - Зейтца. Условие гладкой сшивки базисной функции на поверхности МТ-сферы обеспечивает равенство функций (1) и (2) и их первых производных по радиусу. Таким образом, проделав некоторые алгебраические преобразования, можем записать коэффициенты $d^i_{\tilde{N}\alpha,s\tilde{\Lambda}}$ в виде:

$$d^i_{\tilde{N}\alpha,s\tilde{\Lambda}} = \frac{1}{\sqrt{N_c}}\frac{1}{\nu}\sum_{\mathbf{q}_i} e^{i\mathbf{g}_i(\mathbf{R}_\nu+\tau_i)}e^{-i\mathbf{g}_i\tau_i}p^{\alpha*}_{\tilde{\Lambda}}(\mathbf{q}_i)\begin{pmatrix} \tilde{f}_{njl}(\mathbf{q}_i)\Omega_\Lambda(\hat{\mathbf{q}}_i) & 0 \\ 0 & i\tilde{f}_{nj\bar{l}}(\mathbf{q}_i)\Omega_{\bar{\Lambda}}(\hat{\mathbf{q}}_i) \end{pmatrix},$$

где проекционные функции $p^{\alpha*}_{\tilde{\Lambda}}(\mathbf{q}_i)$ в зависимости от a составляются из двух матричных функций размерностью 2×2. Будем иметь:

$$p_{\Lambda}^{\alpha*}(\mathbf{q}_i) \equiv \{p_{\Lambda}^{1*}(\mathbf{q}_i),\ p_{\Lambda}^{2*}(\mathbf{q}_i)\},$$

$$p_{\Lambda}^{1*}(\mathbf{q}_i) \equiv \begin{pmatrix} p_{\Lambda 1}^{1*}(\mathbf{q}_i) & 0 \\ 0 & p_{\bar{\Lambda} 2}^{2*}(\mathbf{q}_i) \end{pmatrix},\quad p_{\Lambda}^{2*}(\mathbf{q}_i) \equiv \begin{pmatrix} p_{\Lambda 1}^{2*}(\mathbf{q}_i) & 0 \\ 0 & p_{\bar{\Lambda} 2}^{1*}(\mathbf{q}_i) \end{pmatrix},$$

$$p_{\Lambda 1}^{1*}(\hat{\mathbf{q}}_i) = 4\pi i^{l} j_l(q_i R_{cs}) \Omega_{\Lambda}^{*}(\hat{\mathbf{q}}_i),$$

$$p_{\bar{\Lambda} 2}^{1*}(\mathbf{q}_i) = 4\pi i^{\bar{l}} j_{\bar{l}}(q_i R_{cs})\left(-i\Omega_{\bar{\Lambda}}^{*}(\hat{\mathbf{q}}_i)\right),$$

$$p_{\Lambda 1}^{2*}(\mathbf{q}_i) = \frac{4\pi i^{l}}{2l+1}\left[l j_{l-1}(q_i R_{cs}) - (l-1) j_{l+1}(q_i R_{cs})\right]\Omega_{\Lambda}^{*}(\hat{\mathbf{q}}_i),$$

$$p_{\bar{\Lambda} 2}^{1*}(\mathbf{q}_i) = \frac{4\pi i^{\bar{l}}}{2\bar{l}+1}\left[\bar{l} j_{\bar{l}-1}(q_i R_{cs}) - (\bar{l}-1) j_{\bar{l}+1}(q_i R_{cs})\right]\left(-i\Omega_{\bar{\Lambda}}^{*}(\hat{\mathbf{q}}_i)\right).$$

Релятивистское обобщение граничных условий Вигнера - Зейтца аналогично условиям, предложенным в [4], и с учетом сферической симметрии МТ-потенциала примет вид:

$$g_{njl1,s}(R_{cs}) = 1,\ h_{nj\bar{l}1,s}(R_{cs}) = 0,\ g_{njl2,s}(R_{cs}) = 0,\ h_{nj\bar{l}2,s}(R_{cs}) = 1,$$

$$\left.\frac{\partial g_{njl1,s}}{\partial r}\right|_{r=R_{cs}} = 0,\ \left.\frac{\partial h_{nj\bar{l}1,s}}{\partial r}\right|_{r=R_{cs}} = 1,\ \left.\frac{\partial g_{njl2,s}}{\partial r}\right|_{r=R_{cs}} = 1,\ \left.\frac{\partial h_{nj\bar{l}2,s}}{\partial r}\right|_{r=R_{cs}} = 0.$$

2. Основные уравнения релятивистского обобщения метода МЛПСО

При нахождении матричных элементов релятивистского гамильтониана и матрицы перекрывания будем учитывать, что гамильтониан имеет различное представление в области МТ-сфер (ω_{I}) и во внешней области (out):

$$\hat{\mathbf{H}}_{\mathrm{D}} = \hat{\mathbf{H}}_{\mathrm{D}}^{\mathrm{I}} \cdot \theta(\mathbf{r} \in \omega_{\mathrm{I}}) + \hat{\mathbf{H}}_{\mathrm{D}}^{\mathrm{II}} \cdot \theta(\mathbf{r} \in \mathrm{out}),$$

где $\hat{\mathbf{H}}_{\mathrm{D}}^{\mathrm{I}} = c\hat{\boldsymbol{\alpha}}\hat{\mathbf{p}} + (\boldsymbol{\beta} - \mathbf{I})m_e c^2 + \mathbf{I}\cdot V^{\mathrm{I}}(\mathbf{r})$, $\hat{\mathbf{H}}_{\mathrm{D}}^{\mathrm{II}} = c\hat{\boldsymbol{\alpha}}\hat{\mathbf{p}} + (\boldsymbol{\beta} - \mathbf{I})m_e c^2 + \mathbf{I}\cdot V^{\mathrm{II}}(\mathbf{r})$, $\mathbf{I}$ - единичная матрица размерностью 4×4.

В области МТ-сфер потенциал записывается в виде разложения по сферическим гармоникам, а во внешней области представляется как ряд Фурье по векторам обратной решетки:

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} V^{\mathrm{I}} = \sum\limits_{\Lambda} V_l(r) Y_{\Lambda}(\hat{\mathbf{r}}),\ \mathbf{r} \in \omega_{\mathrm{I}}. \\ V^{\mathrm{II}} = \sum\limits_{\mathbf{g}} V_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{g}\mathbf{r}},\ \mathbf{r} \in \mathrm{out}. \end{cases}$$

Матричные элементы гамильтониана вычислим отдельно для каждой области пространства кристалла с учетом соответствующего базисного набора функций, в результате будем иметь три слагаемых, учитывающих интегрирование по области МТ-сфер ω_{I}, интегрирование по всему пространству кристалла ω за вычетом интегрирования по МТ-сферам с базисными функциями, определенными вне МТ-сфер. Тогда матричные элементы гамильтониана примут следующий вид:

$$H_{\tilde{N}\tilde{N}'}^{ij} = \sum_{\mathbf{v},s}\int_{\omega_{\mathrm{I}}} \tilde{\Psi}_{\tilde{N}}^{i+} \hat{\mathbf{H}}_{\mathrm{D}}^{\mathrm{I}} \tilde{\Psi}_{\tilde{N}'}^{j} d^3 r + \int_{\omega} \Psi_{\tilde{N}}^{i+} \hat{\mathbf{H}}_{\mathrm{D}}^{\mathrm{II}} \Psi_{\tilde{N}'}^{j} d^3 r - \sum_{\mathbf{v},s}\int_{\omega_{\mathrm{I}}} \Psi_{\tilde{N}}^{i+} \hat{\mathbf{H}}_{\mathrm{D}}^{\mathrm{II}} \Psi_{\tilde{N}'}^{j} d^3 r \equiv \tag{3}$$
$$\equiv \left(H_{\tilde{N}\tilde{N}'}^{ij}\right)^1 + \left(H_{\tilde{N}\tilde{N}'}^{ij}\right)^2 - \left(H_{\tilde{N}\tilde{N}'}^{ij}\right)^3,$$

где первый член $\left(H_{\tilde{N}\tilde{N}'}^{ij}\right)^1$ после некоторых алгебраических преобразований представим как

$$\left(H_{\tilde{N}\tilde{N}'}^{ij}\right)^1 = \frac{1}{V^2}\sum_{s}\sum_{\Lambda,\Lambda'}\sum_{\alpha,\alpha'}\sum_{\mathbf{q}_i,\mathbf{q}'_j} e^{-i\mathbf{k}(\boldsymbol{\tau}_i - \boldsymbol{\tau}_j)} e^{-i(\mathbf{g}_i - \mathbf{g}'_j)\boldsymbol{\tau}_s} e^{i\mathbf{g}_i\boldsymbol{\tau}_i} e^{-i\mathbf{g}'_j\boldsymbol{\tau}_j} \left[I_{\alpha\alpha'\Lambda\Lambda'}^{1}(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}'_j, R_{cs}) + \right. \tag{4}$$
$$\left. + I_{\alpha\alpha'\Lambda\Lambda'}^{2}(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}'_j, R_{cs}) + I_{\alpha\alpha'\Lambda\Lambda'}^{3}(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}'_j, R_{cs})\right].$$

Первое слагаемое в (4), отвечающее за спин-орбитальное взаимодействие, после интегрирования по области МТ-сфер примет следующий окончательный вид:

$$I^{1}_{\alpha\alpha',\tilde{\Lambda}\tilde{\Lambda}'}\left(\mathbf{q}_i,\mathbf{q}'_j,R_{cs}\right)=-c\times so^{1}_{\alpha\alpha',\tilde{\Lambda}\tilde{\Lambda}'}\left(\mathbf{q}_i,\mathbf{q}'_j\right)\times so^{1}_{\alpha\alpha',\tilde{\Lambda}\tilde{\Lambda}'}\left(R_{cs}\right), \tag{5}$$

где спин-орбитальный член в к-пространстве обратной решетки представляется матрицей-строкой размерностью 1×2 для каждого индекса α и α'.

$$so^{1}_{\alpha\alpha',\tilde{\Lambda}\tilde{\Lambda}'}\left(\mathbf{q}_i,\mathbf{q}'_j\right)\equiv$$

$$\equiv\left(\tilde{f}^{*}_{njl}(\mathbf{q}_i)\Omega^{*}_{\Lambda}(\hat{\mathbf{q}}_i)\begin{Bmatrix}p^{1}_{\Lambda 1}(\mathbf{q}_i)\,p^{2'*}_{\tilde{\Lambda}'2'}(\mathbf{q}'_j)\\ p^{2}_{\Lambda 1}(\mathbf{q}_i)\,p^{1'*}_{\tilde{\Lambda}'2'}(\mathbf{q}'_j)\\ p^{1}_{\Lambda 1}(\mathbf{q}_i)\,p^{1'*}_{\tilde{\Lambda}'2'}(\mathbf{q}'_j)\\ p^{2}_{\Lambda 1}(\mathbf{q}_i)\,p^{2'*}_{\tilde{\Lambda}'2'}(\mathbf{q}'_j)\end{Bmatrix}\tilde{f}_{n'j'\tilde{l}'}(\mathbf{q}'_j)\Omega_{\tilde{\Lambda}'}(\hat{\mathbf{q}}'_j)\quad \tilde{f}^{*}_{nj\tilde{l}}(\mathbf{q}_i)\Omega^{*}_{\tilde{\Lambda}}(\hat{\mathbf{q}}_i)\begin{Bmatrix}p^{2}_{\tilde{\Lambda}2}(\mathbf{q}_i)\,p^{1'*}_{\Lambda'1'}(\mathbf{q}'_j)\\ p^{1}_{\tilde{\Lambda}2}(\mathbf{q}_i)\,p^{2'*}_{\Lambda'1'}(\mathbf{q}'_j)\\ p^{2}_{\tilde{\Lambda}2}(\mathbf{q}_i)\,p^{2'*}_{\Lambda'1'}(\mathbf{q}'_j)\\ p^{1}_{\tilde{\Lambda}2}(\mathbf{q}_i)\,p^{1'*}_{\Lambda'1'}(\mathbf{q}'_j)\end{Bmatrix}\tilde{f}_{n'j'l'}(\mathbf{q}'_j)\Omega_{\Lambda'}(\hat{\mathbf{q}}'_j)\right). \tag{6}$$

Матрица-столбец 2×1 в прямом пространстве состоит из интегралов от произведения двух радиальных решений (малой и большой компонент с различными квантовыми числами орбитального момента) уравнения Дирака по радиусу МТ-сферы и от произведения двух спинорных сферических функций с соответствующими квантовыми числами орбитального момента по угловой части Ω_r пространства МТ-сферы:

$$so^{1}_{\alpha\alpha',\tilde{\Lambda}\tilde{\Lambda}'}\left(R_{cs}\right)\equiv\begin{pmatrix}so^{1}_{1\alpha\alpha',\tilde{\Lambda}\tilde{\Lambda}'}\left(R_{cs}\right)\\ so^{1}_{2\alpha\alpha',\tilde{\Lambda}\tilde{\Lambda}'}\left(R_{cs}\right)\end{pmatrix},\ \alpha=\overline{1,2};\ \ \alpha'=\overline{1',2'}, \tag{7}$$

$$\begin{aligned}so^{1}_{1\alpha\alpha',\tilde{\Lambda}\tilde{\Lambda}'}\left(R_{cs}\right)&=i^{l'-\tilde{l}'+1}\left(1+æ'-2\hbar\right)\int_0^{R_{cs}}r_s g^{*}_{njl\alpha,s}(r_s)h_{n'j'\tilde{l}'\alpha',s}(r_s)dr_s\int_{\Omega_r}\Omega^{*}_{\Lambda}(\hat{\mathbf{r}}_s)\Omega_{\Lambda'}(\hat{\mathbf{r}}_s)d\hat{\mathbf{o}}+\\ &+i^{l'-\tilde{l}'-l}\hbar\left\{\int_0^{R_{cs}}r_s^2 g^{*}_{njl\alpha,s}(r_s)\frac{\partial}{\partial r}\left(h_{n'j'\tilde{l}'\alpha',s}(r_s)\right)dr_s\int_{\Omega_r}\Omega^{*}_{\Lambda}(\hat{\mathbf{r}}_s)\Omega_{\Lambda'}(\hat{\mathbf{r}}_s)d\hat{\mathbf{o}}+\right.\\ &\left.+\int_0^{R_{cs}}r_s^2 g^{*}_{njl\alpha,s}(r_s)h_{n'j'\tilde{l}'\alpha',s}(r_s)dr_s\int_{\Omega_r}\Omega^{*}_{\Lambda}(\hat{\mathbf{r}}_s)\left(\mathbf{n}_s\nabla_{\omega}\right)\Omega_{\Lambda'}(\hat{\mathbf{r}}_s)d\hat{\mathbf{o}}\right\},\end{aligned} \tag{8}$$

$$\begin{aligned}so^{1}_{2\alpha\alpha',\tilde{\Lambda}\tilde{\Lambda}'}\left(R_{cs}\right)&=(-i)^{l-\tilde{l}+1}\left(1+æ\right)\int_0^{R_{cs}}r_s h^{*}_{nj\tilde{l}\alpha,s}(r_s)g_{n'j'l'\alpha',s}(r_s)dr_s\int_{\Omega_r}\Omega^{*}_{\Lambda}(\hat{\mathbf{r}}_s)\Omega_{\Lambda'}(\hat{\mathbf{r}}_s)d\hat{\mathbf{o}}+\\ &+(-i)^{l-\tilde{l}+1}\int_0^{R_{cs}}r_s^2 h^{*}_{nj\tilde{l}\alpha,s}(r_s)\frac{\partial}{\partial r}\left(g_{n'j'l'\alpha',s}(r_s)\right)dr_s\int_{\Omega_r}\Omega^{*}_{\Lambda}(\hat{\mathbf{r}}_s)\Omega_{\Lambda'}(\hat{\mathbf{r}}_s)d\hat{\mathbf{o}}+\\ &+(-i)^{l-\tilde{l}+1}\int_0^{R_{cs}}r_s^2 h^{*}_{nj\tilde{l}\alpha,s}(r_s)g_{n'j'l'\alpha',s}(r_s)dr_s\int_{\Omega_r}\Omega^{*}_{\Lambda}(\hat{\mathbf{r}}_s)\left(\mathbf{n}_s\nabla_{\omega}\right)\Omega_{\Lambda'}(\hat{\mathbf{r}}_s)d\hat{\mathbf{o}}.\end{aligned} \tag{9}$$

Второй член в (4) выглядит следующим образом:

$$I^{2}_{\alpha\alpha',\tilde{\Lambda}\tilde{\Lambda}'}\left(\mathbf{q}_i,\mathbf{q}'_j,R_{cs}\right)=-2\mathbf{I}\cdot m_e c^2\times oo^{2}_{\alpha\alpha',\tilde{\Lambda}\tilde{\Lambda}'}\left(\mathbf{q}_i,\mathbf{q}'_j\right)\times oo^{2}_{\alpha\alpha',\tilde{\Lambda}\tilde{\Lambda}'}\left(R_{cs}\right), \tag{10}$$

$$oo^{2}_{\alpha\alpha',\tilde{\Lambda}\tilde{\Lambda}'}\left(\mathbf{q}_i,\mathbf{q}'_j,R_{cs}\right)\equiv\tilde{f}^{*}_{nj\tilde{l}}(\mathbf{q}_i)\Omega^{*}_{\tilde{\Lambda}}(\hat{\mathbf{q}}_i)\,p^{\alpha}_{\tilde{\Lambda}22}(\mathbf{q}_i)\,p^{\alpha'*}_{\tilde{\Lambda}'22}(\mathbf{q}'_j)\,\tilde{f}_{n'j'\tilde{l}'}(\mathbf{q}'_j)\Omega_{\tilde{\Lambda}'}(\hat{\mathbf{q}}'_j), \tag{11}$$

где

$$oo^{2}_{\alpha\alpha',\tilde{\Lambda}\tilde{\Lambda}'}\left(R_{cs}\right)\equiv\int_0^{R_{cs}}r_s^2 h^{*}_{nj\tilde{l}\alpha,s}(r_s)h_{n'j'\tilde{l}'\alpha',s}(r_s)dr_s\int_{\Omega_r}\Omega^{*}_{\tilde{\Lambda}}(\hat{\mathbf{r}}_s)\Omega_{\tilde{\Lambda}'}(\hat{\mathbf{r}}_s)d\hat{\mathbf{o}}, \tag{12}$$

причем ı

$$\begin{aligned}\Omega^{*}_{\tilde{\Lambda}}(\hat{\mathbf{r}}_s)\Omega_{\tilde{\Lambda}'}(\hat{\mathbf{r}}_s)&=(-i)^{l-\tilde{l}}(\mathbf{n}\boldsymbol{\sigma})\Omega^{*}_{\Lambda}(\hat{\mathbf{r}}_s)\,i^{l'-\tilde{l}'}(\mathbf{n}'\boldsymbol{\sigma})\Omega_{\Lambda'}(\hat{\mathbf{r}}_s)=(-i)^{l-\tilde{l}}\,i^{l'-\tilde{l}'}\left[(\mathbf{n}\mathbf{n}')+\right.\\ &\left.+i\boldsymbol{\sigma}[\mathbf{n}\times\mathbf{n}']\right]\Omega^{*}_{\Lambda}(\hat{\mathbf{r}}_s)\Omega_{\Lambda'}(\hat{\mathbf{r}}_s)=\left\{\mathbf{n}=\mathbf{n}',|\mathbf{n}|=|\mathbf{n}'|=1\right\}=i^{\frac{l'-\tilde{l}'}{l-\tilde{l}}}\Omega^{*}_{\Lambda}(\hat{\mathbf{r}}_s)\Omega_{\Lambda'}(\hat{\mathbf{r}}_s),\end{aligned} \tag{13}$$

причем для каждого α и α' в $\begin{cases}\alpha=1\\ \alpha=2\\ \alpha'=1'\\ \alpha'=2'\end{cases}\Rightarrow\begin{cases}p^{1}_{\tilde{\Lambda}22}(\mathbf{q}_i)=p^{2}_{\tilde{\Lambda}2}(\mathbf{q}_i)\\ p^{2}_{\tilde{\Lambda}22}(\mathbf{q}_i)=p^{1}_{\tilde{\Lambda}2}(\mathbf{q}_i)\\ p^{1'*}_{\tilde{\Lambda}'22}(\mathbf{q}'_j)=p^{2'*}_{\tilde{\Lambda}'2'}(\mathbf{q}_i)\\ p^{2'*}_{\tilde{\Lambda}'22}(\mathbf{q}'_j)=p^{1'*}_{\tilde{\Lambda}'2'}(\mathbf{q}_i)\end{cases}$:

Интеграл, содержащий выражение для заданного неявно кристаллического потенциала $V(\mathbf{r}_s)$, оставляем без соответствующих преобразований и запишем в виде:

$$I^3_{\alpha\alpha',\bar{\Lambda}\bar{\Lambda}'}(\mathbf{q}_i,\mathbf{q}'_j,R_{cs}) \equiv \int_{\omega_1}(g^*_{njl\alpha,s}(r_s)\Omega^*_\Lambda(\hat{\mathbf{r}}_s)\tilde{f}^*_{njl}(\mathbf{q}_i)\Omega^*_\Lambda(\hat{\mathbf{q}}_i)p^\alpha_{\bar{\Lambda}11}(\mathbf{q}_i) - \\ -h^*_{nj\bar{l}\alpha,s}(r_s)\Omega^*_{\bar{\Lambda}}(\hat{\mathbf{r}}_s)\tilde{f}^*_{nj\bar{l}}(\mathbf{q}_i)\Omega^*_{\bar{\Lambda}}(\hat{\mathbf{q}}_i)p^\alpha_{\bar{\Lambda}22}(\mathbf{q}_i))\times \\ \times V(\mathbf{r}_s)\begin{pmatrix} p^{\alpha'*}_{\bar{\Lambda}'11}(\mathbf{q}'_j)\tilde{f}_{n'j'l'}(\mathbf{q}'_j)\Omega_{\Lambda'}(\hat{\mathbf{q}}'_j)g_{n'j'l'\alpha',s}(r_s)\Omega_{\Lambda'}(\hat{\mathbf{r}}_s) \\ -p^{\alpha'*}_{\bar{\Lambda}'22}(\mathbf{q}'_j)\tilde{f}_{n'j'\bar{l}'}(\mathbf{q}'_j)\Omega_{\bar{\Lambda}'}(\hat{\mathbf{q}}'_j)h_{n'j'\bar{l}'\alpha',s}(r_s)\Omega_{\bar{\Lambda}'}(\hat{\mathbf{r}}_s)\end{pmatrix}d^3r_s \tag{14}$$

Теперь представим аналитическое выражение для второго члена $\left(H^{ij}_{\tilde{N}\tilde{N}'}\right)^2$ матричных элементов гамильтониана в (3):

$$\left(H^{ij}_{\tilde{N}\tilde{N}'}\right)^2 \equiv H^2_{so} + H^2_{oo} + H^2_V, \tag{15}$$

где

$$H^2_{so} = \frac{c\hbar}{v}\sum_{\mathbf{q}_i} e^{i\mathbf{g}_i(\boldsymbol{\tau}_i-\boldsymbol{\tau}_j)}q_i\Omega^*_\Lambda(\hat{\mathbf{q}}_i)\Omega_{\Lambda'}(\hat{\mathbf{q}}_i)\left[i^{l'-\bar{l}'+1}\tilde{f}^*_{nj\bar{l}}(\mathbf{q}_i)\tilde{f}_{n'j'\bar{l}'}(\mathbf{q}_i) + (-i)^{l-\bar{l}+1}\tilde{f}^*_{nj\bar{l}}(\mathbf{q}_i)\tilde{f}_{n'j'l'}(\mathbf{q}_i)\right], \tag{16}$$

$$H^2_{oo} = 2\mathbf{I}\frac{m_e c^2}{v}i^{\frac{l'-\bar{l}'}{l-\bar{l}}}\sum_{\mathbf{q}_i} e^{i\mathbf{g}_i(\boldsymbol{\tau}_i-\boldsymbol{\tau}_j)}\tilde{f}^*_{nj\bar{l}}(\mathbf{q}_i)\tilde{f}_{n'j'\bar{l}'}(\mathbf{q}_i)\Omega^*_\Lambda(\hat{\mathbf{q}}_i)\Omega_{\Lambda'}(\hat{\mathbf{q}}_i), \tag{17}$$

$$H^2_V = \frac{1}{N_c}\frac{1}{v'}\sum_{\mathbf{q}_i,\mathbf{q}'_j} e^{i\mathbf{g}_i\boldsymbol{\tau}_i}e^{-i\mathbf{g}'_j\boldsymbol{\tau}_j}\tilde{\Phi}_{\tilde{N}}(\mathbf{q}_i)^+\tilde{\Phi}_{\tilde{N}'}(\mathbf{q}'_j)\int_\omega e^{-i(\mathbf{q}_i-\mathbf{q}'_j)\mathbf{r}}V(\mathbf{r})d^3r, \tag{18}$$

$$\tilde{\Phi}_{\tilde{N}}(\mathbf{q}_i)^+\tilde{\Phi}_{\tilde{N}'}(\mathbf{q}'_j) = (\tilde{f}^*_{njl}(\mathbf{q}_i)\Omega^*_\Lambda(\hat{\mathbf{q}}_i) - i\tilde{f}^*_{nj\bar{l}}(\mathbf{q}_i)\Omega^*_{\bar{\Lambda}}(\hat{\mathbf{q}}_i))\begin{pmatrix}\tilde{f}_{n'j'l'}(\mathbf{q}'_j)\Omega_{\Lambda'}(\mathbf{q}'_j) \\ i\tilde{f}_{n'j'\bar{l}'}(\mathbf{q}'_j)\Omega_{\bar{\Lambda}'}(\mathbf{q}'_j)\end{pmatrix} = \\ = \Omega^*_\Lambda(\hat{\mathbf{q}}_i)\Omega_{\Lambda'}(\hat{\mathbf{q}}'_j)\left\{\tilde{f}^*_{njl}(\mathbf{q}_i)\tilde{f}_{n'j'l'}(\mathbf{q}'_j) + i^{\frac{l'-\bar{l}'}{l-\bar{l}}}\tilde{f}^*_{nj\bar{l}}(\mathbf{q}_i)\tilde{f}_{n'j'\bar{l}'}(\mathbf{q}'_j)\frac{1}{q_i q'_j}\left[(\mathbf{q}_i\mathbf{q}'_j) + i\boldsymbol{\sigma}\left[\mathbf{q}_i\times\mathbf{q}'_j\right]\right]\right\}.$$

Третий член в (3) имеет следующую алгебраическую структуру:

$$\left(H^{ij}_{\tilde{N}\tilde{N}'}\right)^3 \equiv H^3_{so} + H^3_{oo} + H^3_V, \tag{19}$$

$$H^3_{so} = \frac{c\hbar}{v^2}\sum_s\sum_{\mathbf{q}_i,\mathbf{q}'_j} e^{i(\mathbf{g}_i-\mathbf{g}'_j)\boldsymbol{\tau}_s}\Omega^*_\Lambda(\hat{\mathbf{q}}_i)\Omega_{\Lambda'}(\hat{\mathbf{q}}'_j)\left\{i^{l'-\bar{l}'+1}\tilde{f}^*_{njl}(\mathbf{q}_i)\tilde{f}_{n'j'\bar{l}'}(\mathbf{q}'_j)q'_j + \right. \\ \left. +(-i)^{l-\bar{l}+1}\tilde{f}^*_{nj\bar{l}}(\mathbf{q}_i)\tilde{f}_{n'j'l'}(\mathbf{q}'_j)\frac{1}{q_i}\left[(\mathbf{q}_i\mathbf{q}'_j) + i\boldsymbol{\sigma}\left[\mathbf{q}_i\times\mathbf{q}'_j\right]\right]\right\}\int_{\omega_1} e^{-i(\mathbf{q}_i-\mathbf{q}'_j)\mathbf{r}_s}d^3r_s, \tag{20}$$

$$H^3_{oo} = 2\mathbf{I}\frac{m_e c^2}{v^2}i^{\frac{l'-\bar{l}'}{l-\bar{l}}}\sum_s\sum_{\mathbf{q}_i,\mathbf{q}'_j} e^{i(\mathbf{g}_i-\mathbf{g}'_j)\boldsymbol{\tau}_s}\tilde{f}^*_{nj\bar{l}}(\mathbf{q}_i)\tilde{f}_{n'j'\bar{l}'}(\mathbf{q}'_j)\Omega^*_\Lambda(\hat{\mathbf{q}}_i)\Omega_{\Lambda'}(\hat{\mathbf{q}}'_j)\times \\ \times\frac{1}{q_i q_j}\left[(\mathbf{q}_i\mathbf{q}'_j) + i\boldsymbol{\sigma}\left[\mathbf{q}_i\times\mathbf{q}'_j\right]\right]\int_{\omega_1} e^{-i(\mathbf{q}_i-\mathbf{q}'_j)\mathbf{r}_s}d^3r_s, \tag{21}$$

$$H^3_V = \frac{1}{v^2}\sum_s\sum_{\mathbf{q}_i,\mathbf{q}'_j} e^{i(\mathbf{g}_i-\mathbf{g}'_j)\boldsymbol{\tau}_s}\tilde{\Phi}_{\tilde{N}}(\mathbf{q}_i)^+\tilde{\Phi}_{\tilde{N}'}(\mathbf{q}'_j)\int_{\omega_1} e^{-i(\mathbf{q}_i-\mathbf{q}'_j)\mathbf{r}_s}V(\mathbf{r}_s)d^3r_s. \tag{22}$$

Аналогично представлению матричных элементов гамильтониана запишем матрицу перекрывания:

$$O^{ij}_{\tilde{N}\tilde{N}'} = \sum_{\mathbf{v},s}\int_{\omega_1}\tilde{\Psi}^{i+}_{\tilde{N}}\tilde{\Psi}^j_{\tilde{N}'}d^3r_s + \int_\omega\Psi^{i+}_{\tilde{N}}\Psi^j_{\tilde{N}'}d^3r - \sum_{\mathbf{v},s}\int_{\omega_1}\Psi^{i+}_{\tilde{N}}\Psi^j_{\tilde{N}'}d^3r_s \equiv \left(O^{ij}_{\tilde{N}\tilde{N}'}\right)^1 + \left(O^{ij}_{\tilde{N}\tilde{N}'}\right)^2 - \left(O^{ij}_{\tilde{N}\tilde{N}'}\right)^3, \tag{23}$$

где

$$\left(O^{ij}_{\tilde{N}\tilde{N}'}\right)^1 = \frac{1}{v'}\sum_x\sum_{\bar{\Lambda},\bar{\Lambda}'}\sum_{\alpha,\alpha'}\sum_{q_i,q'_j} e^{-i\mathbf{k}(\boldsymbol{\tau}_i-\boldsymbol{\tau}_j)}e^{-i(\mathbf{g}_i-\mathbf{g}'_j)\boldsymbol{\tau}_s}e^{i\mathbf{g}_i\boldsymbol{\tau}_i}e^{-i\mathbf{g}'_j\boldsymbol{\tau}_j}O^1_{\alpha\alpha',\bar{\Lambda},\bar{\Lambda}'}(\mathbf{q}_i,\mathbf{q}'_j)O^1_{\alpha\alpha',\bar{\Lambda},\bar{\Lambda}'}(R_{cx}), \tag{24}$$

$$O^1_{\alpha\alpha',\bar{\Lambda},\bar{\Lambda}'}(\mathbf{q}_i,\mathbf{q}'_j) \equiv \\ \equiv(\tilde{f}^*_{njl}(\mathbf{q}_i)\Omega^*_\Lambda(\hat{\mathbf{q}}_i)p^\alpha_{\bar{\Lambda}11}(\mathbf{q}_i)p^{\alpha'*}_{\bar{\Lambda}'11}(\mathbf{q}'_j)\tilde{f}_{n'j'l'}(\mathbf{q}'_j)\Omega_{\Lambda'}(\hat{\mathbf{q}}'_j)\tilde{f}^*_{nj\bar{l}}(\mathbf{q}_i)\Omega^*_{\bar{\Lambda}}(\hat{\mathbf{q}}_i)p^\alpha_{\bar{\Lambda}22}(\mathbf{q}_i)p^{\alpha'*}_{\bar{\Lambda}'22}(\mathbf{q}'_j)\tilde{f}_{n'j'\bar{l}'}(\mathbf{q}'_j)\Omega_{\bar{\Lambda}'}(\hat{\mathbf{q}}'_j)), \tag{25}$$

$$O^{1}_{\alpha\alpha',\tilde\Lambda\tilde\Lambda'}\left(R_{cs}\right)\equiv\begin{pmatrix}O^{1}_{1\alpha\alpha',\tilde\Lambda\tilde\Lambda'}\left(R_{cs}\right)\\ O^{1}_{2\alpha\alpha',\tilde\Lambda\tilde\Lambda'}\left(R_{cs}\right)\end{pmatrix}, \tag{26}$$

$$O^{1}_{1\alpha\alpha',\tilde\Lambda\tilde\Lambda'}\left(R_{cs}\right)\equiv\int_0^{R_{cs}} g^{*}_{njl\alpha,s}\left(r_s\right)g_{n'j'l'\alpha',s}\left(r_s\right)dr_s\int_{\Omega_s}\Omega^{*}_{\Lambda}\left(\hat{\mathbf{r}}_s\right)\Omega_{\Lambda'}\left(\hat{\mathbf{r}}_s\right)d\hat{\mathbf{o}}, \tag{27}$$

$$O^{1}_{2\alpha\alpha',\tilde\Lambda\tilde\Lambda'}\left(R_{cs}\right)\equiv\int_0^{R_{cs}} h^{*}_{nj\bar l\alpha,s}\left(r_s\right)h_{n'j'\bar l'\alpha',s}\left(r_s\right)dr_s\int_{\Omega_s}\Omega^{*}_{\bar\Lambda}\left(\hat{\mathbf{r}}_s\right)\Omega_{\bar\Lambda'}\left(\hat{\mathbf{r}}_s\right)d\hat{\mathbf{o}}, \tag{28}$$

$$\left(O^{ij}_{\tilde N\tilde N'}\right)^{2}=\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{q}_i}e^{i\mathbf{g}_i\boldsymbol{\tau}_i}e^{-i\mathbf{g}'_j\boldsymbol{\tau}_j}\left[\tilde f^{*}_{njl}\left(\mathbf{q}_i\right)\tilde f_{n'j'l'}\left(\mathbf{q}_i\right)+i^{\frac{l'-\bar l'}{l-\bar l}}\tilde f^{*}_{nj\bar l}\left(\mathbf{q}_i\right)\tilde f_{n'j'\bar l'}\left(\mathbf{q}_i\right)\right]\Omega^{*}_{\Lambda}\left(\hat{\mathbf{q}}_i\right)\Omega_{\Lambda'}\left(\hat{\mathbf{q}}_i\right), \tag{29}$$

$$\begin{aligned}\left(O^{ij}_{\tilde N\tilde N'}\right)^{3}=\frac{4\pi R^{2}_{cs}}{V^{2}}\sum_{s}\sum_{\mathbf{q}_i,\mathbf{q}'_j}e^{i\left(\mathbf{g}_i-\mathbf{g}'_j\right)\boldsymbol{\tau}_s}\Bigg[\tilde f^{*}_{njl}\left(\mathbf{q}_i\right)\tilde f_{n'j'l'}\left(\mathbf{q}'_j\right)+i^{\frac{l'-\bar l'}{l-\bar l}}\tilde f^{*}_{nj\bar l}\left(\mathbf{q}_i\right)\tilde f_{n'j'\bar l'}\left(\mathbf{q}'_j\right)\frac{1}{q_i q'_j}\Big[\left(\mathbf{q}_i\mathbf{q}'_j\right)+\\ +i\boldsymbol{\sigma}\left[\mathbf{q}_i\times\mathbf{q}'_j\right]\Big]\Bigg]\Omega^{*}_{\Lambda}\left(\hat{\mathbf{q}}_i\right)\Omega_{\Lambda'}\left(\hat{\mathbf{q}}'_j\right)\frac{j_l\left(\left|\mathbf{q}_i-\mathbf{q}'_j\right|R_{cs}\right)}{\left|\mathbf{q}_i-\mathbf{q}'_j\right|}.\end{aligned} \tag{30}$$

Полученные нами выражения (3) - (30) являются релятивистским обобщением модифицированного метода МЛПСО.

1. Немошкаленко В.В., Антонов В.Н. Методы вычислительной физики в теории твердого тела: зонная теория металлов. Киев, 1985.

2. Дорожкин Н.Н., Раткевич С.В. // Весці НАН Беларусь Сер. фіз.-мат. навук. 2001. № 4. С. 62.

3. Раткевич С.В. // Сборник статей VII Республиканской научной конференции студентов и аспирантов Беларуси "НИРС-2002". Витебск, 2002. С. 9.

4. Takeda T. // J. Phys. F: Metal Phys. 1979. Vol. 9. № 5. P. 815.

5. Goedecker S., Maschke K. // Phys. Rev. 1992. Vol. B45. №2. P. 1597.

6. Davenport J.W. // Phys. Rev. 1984. Vol. B29. № 6. P. 2896.

7. Варшалович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К. Квантовая теория углового момента. Л., 1975.

Поступила в редакцию 10.10.2004.

Николай Николаевич Дорожкин - кандидат физико-математических наук, доцент.

Сергей Владимирович Раткевич - ведущий инженер.