

固体光学常数的计算物理

李永平 夏上达

胡 兹 甫

(中国科学技术大学 物理系, 合肥)

(中国科学技术大学 材料科学系)

提 要

本文延伸通常的固体电子结构计算, 根据通常计算所得到的微观物理量以计算固体光学常数等宏观物理量。并以金属 Gd 为例, 给出了简化模型下计算出的理论吸收谱。

关键词: 电子能带计算; 光学常数。

一、引 言

近年来, 计算物理作为和实验物理、理论物理相提并论的一种物理研究方法有了长足的发展。但就固体电子结构而言, 计算的主要是单电子能级(基态和低激发态)和波函数这些微观物理量。从理论上讲, 它们可以和宏观光学常数相联系。但从计算物理方法和程序方面必须有具体可行且可靠的方案。本文就是讨论了如何从微观电子态数据来计算光学吸收率等常数的方法, 并具体地在联合态密度近似下计算了金属 Gd 的吸收谱。

二、复介电常数理论^[1]

由一级微扰理论容易知道, 由能量始态 E_i 向末态 E_f 的直接跃迁几率为

$$P_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \mathcal{L} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i \mp \hbar\omega). \quad (1)$$

式中 \mathcal{L} 为作用算符。 $\mathcal{L} \exp(-i\omega t)$ 导致 $\hbar\omega$ 的吸收跃迁, 对应(1)式中 δ 函数宗量的 $-\hbar\omega$ 项。以半导体的带间跃迁为例, 设单电子基态波函数为 ψ_0 , 激发态波函数为 ψ' (ψ' 一般取导带数据), 这样两态间光跃迁矩阵元为

$$\begin{aligned} \langle f | \mathcal{L} | i \rangle &= \langle \psi' | H_{eR} | \psi_0 \rangle = \frac{e}{mc} \langle \psi_{c(k_f, s_f)} | \mathbf{A} \cdot \mathbf{P} | \psi_{v(k_i, s_i)} \rangle \\ &= \frac{e}{mc} \delta_{s_i, s_f} \langle \psi_{c(k_f)} | \mathbf{A} \cdot \mathbf{P} | \psi_{v(k_i)} \rangle, \end{aligned} \quad (2)$$

其中 H_{eR} 是光波辐射场与电子相互作用的哈密顿, \mathbf{A} 为场矢势, \mathbf{P} 为电子动量。电子态的下标 c 表示导带, v 表示价带, i 为始态, f 为末态, k 为波矢。 s_i, s_f 分别表示始末态的自旋量子数, 下同。

平面光波矢势 $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = A_0 \mathbf{e} \exp[i(\boldsymbol{\eta} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] + \text{c.c.}$, \mathbf{e} 为电场方向极化矢量, $\boldsymbol{\eta}$ 为辐射场波矢。若仅考虑光吸收, 则(2)式中 $\mathbf{A} = A_0 \mathbf{e} \exp(i\boldsymbol{\eta} \cdot \mathbf{r})$, 在能级跃迁的电偶极近似下,

收稿日期: 1989年6月12日; 收到修改稿日期: 1989年12月18日

* 国家自然科学基金资助的课题。

$\mathbf{A} = A_0 \mathbf{e}$ 。完成(1)式在单位体积内对所有 s, k, v, c 的求和, 可得吸收几率

$$W(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{mc} \right)^2 \sum_{v,c} \int_{B,Z} \frac{2d\mathbf{K}}{(2\pi)^3} |\mathbf{e} \cdot \mathbf{M}_{cv}(\mathbf{k})|^2 \cdot \delta[E_c(\mathbf{K}) - E_v(\mathbf{K}) - \hbar\omega]。$$

式中积分在第一布里渊区, 系数 2 是由自旋求和得来, 被积函数中的因子 $\mathbf{e} \cdot \mathbf{M}_{cv}$ 可写成

$$\mathbf{e} \cdot \mathbf{M}_{cv}(\mathbf{k}) = \langle \varphi_{c\mathbf{k}} | \mathbf{e} \cdot \boldsymbol{\rho} | \varphi_{v\mathbf{k}} \rangle = \mathbf{e} \cdot \int_{B,Z} \varphi_c^*(\mathbf{K}, \mathbf{r}) (-i\hbar\nabla) \varphi_v(\mathbf{K}, \mathbf{r}) d\mathbf{r}。 \quad (4)$$

吸收系数 $\alpha(\omega)$ 是单位时间体积内吸收的能量和能流之比 $\alpha(\omega) = \hbar\omega \cdot W(\omega) / u(c/n)$, 式中 $u = n^2 A_0^2 \omega^2 / 2\pi c^2$ 是辐射场在介质中的平均能量密度, 所以

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi e^2}{ncm^2\omega} \sum_{v,c} \int_{B,Z} \frac{2d\mathbf{K}}{(2\pi)^3} |\mathbf{e} \cdot \mathbf{M}_{cv}(\mathbf{K})|^2 \cdot \delta(E_c(\mathbf{K}) - \hbar\omega) = \frac{4\pi e^2}{ncm^2\omega} \cdot \frac{2}{(2\pi)^3} v(\omega)。 \quad (5)$$

其中

$$v(\omega) = \sum_{v,c} \int_{B,Z} d\mathbf{K} |\mathbf{e} \cdot \mathbf{M}_{cv}(\mathbf{K})|^2 \delta[E_c(\mathbf{K}) - E_v(\mathbf{K}) - \hbar\omega]。 \quad (6)$$

固体唯象光学性质由复介电常数或复折射率表示, 即

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2; \quad N = n + ik; \quad \varepsilon = N^2。 \quad (7)$$

而吸收系数 α 为

$$\alpha = \frac{2k\omega}{c} = \frac{\omega}{nc} \varepsilon_2。 \quad (8)$$

故由(5)和(8)式得复介电常数的虚部

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \frac{2}{(2\pi)^3} v(\omega)。 \quad (9)$$

利用色散关系, 推出 $\varepsilon_1(\omega)$ 为

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{8\pi e^2}{m^2} \sum_{v,c} \int_{B,Z} \frac{2d\mathbf{K}}{(2\pi)^3} \frac{|\mathbf{e} \cdot \mathbf{M}_{cv}(\mathbf{K})|^2}{[E_c\mathbf{K} - E_v(\mathbf{K})]/\hbar} \cdot \frac{1}{[E_c(\mathbf{K}) - E_v(\mathbf{K})]^2/\hbar^2 - \omega^2}。$$

三、数值方法

先讨论一般数值形式的波函数 ψ_c 和 ψ_v 。因为能带计算不可能在 k 轴上取特别密的 k 点(每一点需解一次本征方程), 可采用插值方法提高密度, 以增加积分精度。没经过插值的价, 导带波函数数据为 $PC_k(\mathbf{r}_i)$, $PV_k(\mathbf{r}_i)$; 能量为 EC_k 和 EV_k 。其中 $i=1, 2, \dots, JI$ 表示离散格点的序号。下标 k 表示能级和波函数是对应某 k 点的。

$$\nabla\psi_c = \left(\frac{\partial\psi_c}{\partial x}, \frac{\partial\psi_c}{\partial y}, \frac{\partial\psi_c}{\partial z} \right) = (FP_k C_x, FP_k C_y, FP_k C_z), \quad (10)$$

其中 x 分量式为

$$FP_k C_x(\mathbf{r}_i) = \frac{PC_k(x_i + \Delta x_i, y, z) - PC_k(x_i, y, z)}{2\Delta x_i}, \quad (11)$$

其中 Δx_i 是晶体实空间的坐标步长。

因为除 P 点外波函数均为复数, 故有

$$\begin{aligned} PC_{k,i} &= PC_k R_i + jPC_k I_i \\ FP_k C_l &= FP_k C R_l + jFP_k C I_l \quad (l=x, y, z) \end{aligned} \quad (12)$$

关于(4)式中的被积函数因子,仍以 x 分量为例,有

$$(\psi_c^* \nabla_x \psi_v)_k = GR_k(x_i) + jGI_k(x_i) \quad \dot{i} = 1, 2, 3, \dots, J1 \quad (13)$$

$$GR_k(x_i) = PC_k R_x \cdot FP_k VR_x - PC_k I_x \cdot FP_k VI_x$$

$$GI_k(x_i) = PC_k R_x \cdot FP_k VI_x + PC_k I_x \cdot FP_k VR_x \quad (14)$$

(4)式积分可采用变步长辛普生方法,即令

$$MR_k(\mathbf{r}_i) = \int GR(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}; \quad MI_k(\mathbf{r}_i) = \int GI(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}, \quad (15)$$

用数组 Y_K 表示 $|\mathbf{e} \cdot \mathbf{M}|^2$ 项,得

$$Y_K = |\mathbf{e} \cdot \mathbf{M}|^2 = [\sum_i MR_k(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{e}_i]^2 + [\sum_i I_k(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{e}_i]^2, \quad (16)$$

式中 $\mathbf{e}_i = (e_{1i}; e_{2i}; e_{3i})$ 在偏振光吸收中是已知常数。同前,下标 k 表一特定 k 点。

(6)式中积分 $U_{(w)}$ 已化成非零项的求和。求和自变量为离散的 K_i 。对应布氏区某一 k 矢,其 $Y_{(k)}$ 已给出,还必须作的是判别 $[E_c(k) - E_v(k) \cdot \hbar\omega]$ 是否为零,如是,则 $Y_{(k)}$ 贡献于积分。亦即, $\alpha(w)$ 化为

$$\alpha(w) = \frac{8\pi e^2}{n c m^2 w} \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{v,c} \sum_k Y(k) \delta_{E_c(k), E_v(k) + \hbar\omega} \quad (17)$$

特别应指出的是,上式用对 k 的累加求和代替积分并引入 δ 记号代替 δ 函数,这相当于将 δ 函数视为理想的无限窄的函数。这种处理特别适合于计算机运算,因它直接联系于机器编码中的条件记数。在 $\alpha(\omega)$ 的积分表示式(5)中的 δ 函数应是有宽度的,因为微扰作用的时间限定性(由测不准关系)引起能级的加宽。我们可以给这个能级宽度一个估计并配以适当的权重因子使其本身的积分贡献是归一的,来计算跃迁几率。但只要宽度取得足够小使在加宽范围内 $Y_{(k)}$ 可看成常数,就可采用 δ 记号代替 δ 函数。因而上述累加方法是近似正确的。在此情况下判断式(17)中 δ 记号的值还依赖于机器的数值精度。同时可看出,由于 δ 记号的值只能为 0 或 1, k 轴上分点的疏密也是很关键的因素。

以上方法主要误差来源是插值过程和数值积分,它们也是运算量最大的过程。为避免这种困难,由作者所参与的 LCAO 方法计算固体电子结构时,采用了高斯轨道和高斯型波函数,这种表示给梯度微分和积分运算带来极大的方便。因为它们均可以解析推导。例如积分运算最后仅归为 Γ 函数和误差函数计算。这将使运算量极大减少,精度大大提高。

四、联合态密度及对金属 Gd 的计算结果

如果(5)式中跃迁矩阵元不随能带和 k 矢变化,有

$$|\mathbf{e} \cdot \mathbf{M}_{cv(k)}|^2 = |\langle \varphi_{ck} | \mathbf{e} \cdot \mathbf{P} | \psi_{vk} \rangle|^2 = A, \quad (18)$$

则(5)式变为

$$\alpha(w) = \frac{4\pi e^2}{n m^2 c w} \cdot \frac{2}{(2\pi)^3} \cdot A \cdot \sum_{i,f} \sum_k \delta_{E_f(k), E_i(k) + \hbar\omega} \quad (19)$$

上式中 k 空间积分换为对 k 的求和,价导带标号 v, c 换成始末态标号 i, f , 从而推广到一般晶体。定义联合态密度

$$J = \sum_{i,f} J_{if} = \sum_{i,f} \sum_k \delta_{E_f(k), E_i(k) + \hbar\omega} \quad (20)$$

在联合态密度近似下求光吸收谱的工作就转化为求联合态密度。该态密度的计算较为简单，它就是对所有带的各始末态中，能级关系满足上述理想 δ 函数条件的点数求和。可直观地看出，当始末态的能带近似平行时，联合态密度出现峰值。其主要缺点就是：跃迁矩阵元实际上并非常数。但作为与实验吸收谱的对比，联合态密度方法不失为一简单的理论谱近似。

使用作者先前对 Gd 金属用高斯轨道的 LOAO 计算得出的数据^[2]，用联合态密度方法给出该稀土金属的理论吸收谱示于图 1。图中虚线为实验得出的 Gd 薄膜的吸收曲线^[3]，纵坐标是按实验曲线而定标。理论谱是相对于实验谱来定标的。从图 1 看出理论和实验基本吻合。在 2.5 eV 处差距较大。差距产生原因是多方面的。除上面提及的理论近似性以及取点的多少外，对稀土材料光学性质的测量本身也较困难，很难认为实验曲线绝对准确，因为该材料对环境温度敏感，而理论计算采用固定的晶格参数。本文着重于计算体系研制，目的在于例如寻求一套对吸收窗口材料特定参数要求的模拟计算方法。本文结果说明已有初步的进展。

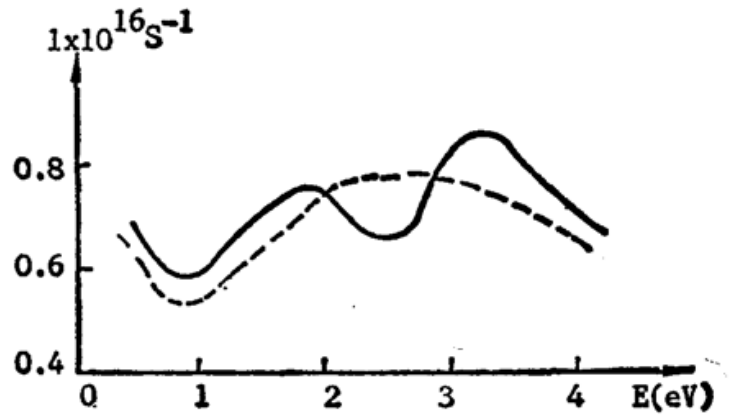


Fig. 1 The theoretical and experimental absorption spectra of metal Gd
(— theoretical; --- experimental)

五、小 结

本文主要介绍了从晶体微观电子结构的计算过渡到宏观光学常数的计算途径。并用简单的联合态密度近似给出了 Gd 金属吸收率的计算实例和实验的比较。

至于线性和非线性极化率，因为它们也与电子波函数有关，故在原理上可以用本数值方法计算。但非线性极化率涉及到高激发态，故还需要高激发态数据作为虚能级，用高阶微扰论处理。

参 考 文 献

- [1] F. Bassani and G. Pastori Parravicini; "Electronic States and Optical Transitions in Solids", (Pergamon Press, 1975), 149~155.
- [2] 李永平;《物理学报》,1988, 37, No. 12 (Dec), 2011~2016.
- [3] J. Krizek and K. N. B. Taylor; *J. Phys. F.*, 1975, 5, 774.

Computational physics of the optical constants of solids

LI YONGPING AND XIA SHANGDA

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

HU ZIPU

(Department of Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei)

(Received 12 June 1989; revised 18 December 1989)

Abstract

A computational physics method is described for calculating the macro-optical constants of solids based on the micro-data obtained from computation of electronic structure in solids. As an example, the absorption coefficient of metal Gd is calculated under the approximation of joint density of states.

Key words: calculation of electronic band; optical constant.