

键轨道参数的直接计算

钟 学 富

(中国科学院半导体研究所)

1986年3月21日收到

本文用单个 STO 拟合的价波函数计算了原子间相互作用的矩阵元,从而得到表征键轨道的各主要参数。结果显示在一个不大的范围内合理调节 STO 的轨道指数几乎可以精确重复半经验的数值,这表明以原子轨道为基组成键波函数是一个不坏的近似。

由于键轨道模型 (BOM) 优美的公式体系^[1],以它为基础发展某些算法使得能够从原子数据出发说明固体的各种基本性质是一个很有吸引力的目标。为此就要改变现有 BOM 的半经验性质。我们曾经指出直接采用自由原子的波函数 (Roothaan 的计算^[2]) 组成键波函数的可能性,那里采用的是一种替换算法,即由价电荷受近邻原子的各种作用的能量平均来代替原子间相互作用的矩阵元^[3]。虽然这种做法符合微扰论的一般法则,并且能显示各种基本相互作用的强弱关系,但和 BOM 本身公式体系并不是严格等价的。因此,直接进行原子间矩阵元的计算,进一步考验在 BOM 中采用原子波函数的可能性是有意义的。

选定和半经验结果进行比较的仍然是表征键轨道的主要参数 V_z^A 、 V_z^B , 特别是极性 a_p^A 。按照 [1] 中的定义

$$a_p^A = V_z^A / \sqrt{V_z^{A^2} + V_z^{B^2}}. \quad (1)$$

其中 V_z^A 是我们主要的计算对象,它和原子杂化轨道之间相互作用的矩阵元 M_z 的关系是

$$V_z^A = M_z / (1 - S^2). \quad (2)$$

而 V_z^A 可直接由原子能级得到

$$V_z^A = (\epsilon_z^A - \epsilon_z^B) / (1 - S^2)^{1/2}. \quad (3)$$

ϵ_z^A 和 ϵ_z^B 分别为金属和非金属性原子的杂化能量, S 是两个相对的杂化轨道

$$\left. \begin{aligned} |h^A\rangle &= \frac{1}{2} (|S^A\rangle + |P_x^A\rangle + |P_y^A\rangle + |P_z^A\rangle) \\ |h^B\rangle &= \frac{1}{2} (|S^B\rangle - |P_x^B\rangle - |P_y^B\rangle - |P_z^B\rangle) \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

之间的交叠积分。容易证明

$$M_z = -\langle h^A | H | h^B \rangle = (-V_{ss} + 2\sqrt{3}V_{sp} + 3V_{pp}) / 4. \quad (5)$$

其中 V_{ss} , V_{sp} , V_{pp} (以及未进入公式的 V_{pp}) 就是需要计算的矩阵元。而

$$S = \langle h^A | h^B \rangle = (S_{ss} - 2\sqrt{3}S_{sp} - 3S_{pp}) / 4. \quad (6)$$

V_{ss}, \dots 等用原子波函数写出(对哈密顿量 H 采取双心近似)为:

$$\left. \begin{aligned}
 V_{ss\sigma} &= \langle S^A | H | S^B \rangle = \varepsilon_s^B \langle S^A | S^B \rangle + \langle S^A | V_A | S^B \rangle \\
 V_{sp\sigma} &= \frac{1}{2} (\langle S^A | H | P_z^B \rangle - \langle P_z^A | H | S^B \rangle) \\
 &= \frac{1}{2} (\varepsilon_p^B \langle S^A | P_z^B \rangle + \langle S^A | V_A | P_z^B \rangle - \varepsilon_z^B \langle P_z^A | S^B \rangle - \langle P_z^A | V_A | S^B \rangle) \\
 V_{pp\sigma} &= \langle P_z^A | H | P_z^B \rangle = \varepsilon_p^B \langle P_z^A | P_z^B \rangle + \langle P_z^A | V_A | P_z^B \rangle.
 \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

注意在(7)式中 z 轴选在两个原子联线的方向上,而不是(4)式中沿晶轴的方向。 V_A 表示原子 A 的裸离子实势场。能量原点则在两个杂化能级的中间,即 $E_0 = (\varepsilon_s^A + \varepsilon_z^A)/2$ 。

在[3]中已经对采用原子波函数的方法做了具体说明,包括用4—5个零阶的Slater轨道(STO)来拟合裸离实的势场,用同阶的单个STO拟合价波函数(s 和 p 轨道)。因此,算出(7)式的一系列双心积分就得到 M_{ij} ,加上 S ,再经过(3)、(2)、(1)式便得到极性 α_p^A (以及 V_z^A 、 V_z^B)。

在将计算结果同半经验数据比较时要注意,由于 S 一般不大(多数 ~ 0.2), V_z^A 实际上和原来的数值(令 $S = 0$)相差不多,因此,只消 α_p^A 接近于半经验的结果, V_z^A 也不会相差太多。另一方面,半经验的结果是基于 $S = 0$ 的公式,而现在却并不忽略 S ,所以不能要求计算完全重现半经验的数值。但因 S 毕竟不大,计算的 α_p^A 又决不能和半经验的数值相去太远,特别是必须保持其基本的化学趋势。我们认为,半经验的键轨道参数是基于精度相当高的经验规律(能隙和最近邻原子间距平方成反比),并且作为主要参数和能带结构作过系统的对比(对比同时包括键态之间相互作用的矩阵元,但它们数值较小,不能算主要参数^[4]),应当看作是可靠的标准。

假如将[3]中用单个STO表示的价波函数(表1)原封不动代入进行计算,那么结果也给出大体正确的化学趋势,不过和半经验的数值相差较远,没有实际意义。然而,如果将拟合的STO轨道参数适当调节,办法是给两种原子的 s 和 p 轨道指数同乘一个接近于1的因子,那么结果就几乎可以精确重复半经验的数值。对于同周期的元素组成的III-V族半导体AlP、GaAs、InSb,这些乘数分别为1.20、0.94、0.90,其它不属于同一周期的元素组成的半导体(AlAs、AlSb、GaP、GaSb、InP、InAs)乘数的取值大致相当于将以上的乘数按周期取平均。对于II-VI族半导体ZnSe、CdTe的乘数为1.26和1.10,其余的ZnS、CdS、ZnTe、CdSe等大致也在1.10的范围。这个调节的意义可以从两方面来理解。一是它修正了以单个STO拟合原子轨道(这是一个很粗的近似)时产生的误差。而更重要的是,这个调节弥合了计入和忽略重叠积分 S 的键轨道公式之间的数值差别,即由 $S \neq 0$ 的计算本应给出另一套键轨道参数,而现在却给出了和 $S = 0$ 的公式相同的值。严格说来这样对比并没有意义,但因调节的幅度不大,从着眼于考查应用原子轨道于BOM计算的可能性来说,它却清楚地表明,不经过正交化手续,而只采用一种非常接近于真实原子轨道的赝轨道进行BOM的计算是实际可能的,这也是[3]的一个设想,它为实现由原子波函数描写分子或固体中的价键性质这一古老的愿望指出了一种具体的途径。

我们还要指出一点,就是在上面的乘数中也存在一个重要的趋势。在III-V族化合物中除AlP等少数之外它们都小于1,这表示这些化合物要求有较自由原子的波函数更大

表 1 用单个 STO 拟合的价波函数

元 素	阶 数	s 轨道的指数	p 轨道的指数 单位 $1/a_0$
Al	3	1.04953	0.89134
Si	3	1.18730	1.05881
P	3	1.32693	1.21069
S	3	1.46809	1.35046
Zn	4	1.45958	1.13848*
Ga	4	1.61145	1.31564
Ge	4	1.74224	1.48312
As	4	1.83126	1.62973
Se	4	1.96873	1.75295
Cd	5	1.63375	1.29066*
In	5	1.77151	1.46609
Sn	5	1.89039	1.61950
Sb	5	1.99256	1.75094
Te	5	2.09908	1.85929

带*的是按周期表的外插值。

的重叠，而 II-VI 族化合物则正好相反。它无疑反映了 III-V 族化合物半导体有较强的共价性。至于少数例外相信与拟合较低阶的 STO 时较大的误差有关，它可以从波函数的形状来检查。

参 考 文 献

- [1] W. A. Harrison, Electronic Structure and the Properties of Solids, 1980. Freeman & Co.
- [2] Roothaan, Atomic Data and Nuclear Data Tables, 14, 1 (1974).
- [3] 钟学富, 半导体学报, 8, No. 3,(1987).
- [4] Pantelides and Harrison, Phys. Rev., B11, 3006(1975).

Direct Calculation of Bond Orbital Parameters

Zhong Xuefu

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Abstract

A direct calculation for interatomic matrix elements is carried out on the basis of valence wave functions of single STO and the main parameters of BOM are thus obtained. The results indicate that the calculation can reproduce almost exactly the values from semiempirical origin by a reasonable correction of orbital parameters. It is expected that approximating a bond orbital by the true atomic wavefunctions is suitable.