

## Расчет элементов тензора комплексной диэлектрической проницаемости для анизотропных материалов

Ю.М. Александров, В.В. Яцышен

Волгоградский государственный университет  
400062, Российская Федерация, г. Волгоград  
Университетский пр., 100

Произведен квантовомеханический расчет частотной зависимости элементов тензора действительной части комплексной диэлектрической проницаемости силицена на основе данных о волновых функциях, полученных с помощью пакета SIESTA.

*Ключевые слова:* ab initio, DFT, SIESTA, силицен, элементы тензора, комплексная диэлектрическая проницаемость.

В работе исследовался силицен – двумерный материал, аналог графена, имеет ряд предпочтительных отличий от него. В последнее время он и устройства на его основе довольно активно изучаются [3–6]. Пока нет отработанной технологии получения данного материала в силу его низкой стабильности [3]. Однако структурные, электрические и оптические свойства в силу их особенности продолжают исследоваться [7–9]. На рис. 1 представлена молекулярная структура силицена.

Цель данной работы – рассчитать недиагональные элементы тензора комплексной диэлектрической проницаемости пленки титана, используя подход Аграновича, Гинзбурга, изложенный в [1, с. 339]. Согласно этому подходу, компоненты тензора определяются по формуле:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ij}^{(n)}(\omega, \vec{k}) = & \left( 1 - \frac{4\pi}{\omega^2 V} \sum_{\alpha} \frac{e_{\alpha}^2}{m_{\alpha}} \right) \delta_{ij} - \\ & - \frac{4\pi c^2}{\hbar \omega^2 V} \sum_{m \neq n} \left[ \frac{M_{nm}^i(-\vec{k}) M_{mn}^j(\vec{k})}{\omega - \omega_m + \omega_n} - \right. \\ & \left. - \frac{M_{mn}^i(-\vec{k}) M_{nm}^j(\vec{k})}{\omega + \omega_m - \omega_n} \right]. \end{aligned} \quad (1)$$

Под  $n$  подразумевается основное состояние.

Для определения матричных элементов  $M_{mn}^j(\vec{k})$  необходимо знать вид волновых функций.

Для их получения взята программа SIESTA, которая использует метод МО ЛКАО. В качестве базисных функций выбираются NAO (numerical atomic orbitals), которые представляют собой

численное решение уравнения Кона-Шэма для изолированного псевдоатома с теми же приближениями (обменный функционал, псевдопотенциал), что и для конденсированной системы.

$$\left( -\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l(r) \right) R_l(r) = E_l R_l(r).$$

Решение данного уравнения производится методом Нумерова.

Базисная функция представляется в виде:

$$\phi_{lmn}(\vec{r}) = R_{ln}(|\vec{r}_l|) Y_{lm}(\hat{r}_l).$$

Базис характеризуется размером (количеством функций на один атом), диапазоном (пространственным расширением орбиталей), формой радиальной части. В качестве радиальной части берутся гауссовы функции, в качестве угловой – функции Бесселя.

Интересно то, что базисные функции строятся для изолированных атомов, а используются в конденсированном веществе. Это делается для большей гибкости при описании различных систем.

Однако было решено использовать численные данные о базисных функциях, которыми оперирует SIESTA. В данной программе они представлены в виде

$$\Psi_{\mu} = \sum_{\nu} c_{\mu\nu} \phi_{\nu},$$

где  $c_{\mu\nu}$  – коэффициенты при базисных волновых функциях  $\phi_{\nu}$ , радиальная часть которой представлена таблично, а угловая аналитически.

Таким образом,

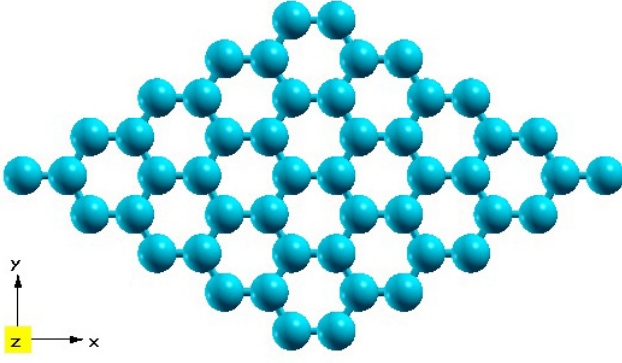


Рис. 1. Молекулярная структура силицена

$$\Psi_{\mu} = \sum_{\nu} c_{\mu\nu} R_{\nu}(r) Y_{\nu}(\theta, \varphi).$$

Далее примем  $\Psi_{\mu} \equiv \Psi_{n0}$  – полная функция основного состояния системы.

Для расчета тензора диэлектрической проницаемости нужно знать компоненты матричных элементов  $M_{nm}^j(\vec{k})$ , которые находятся, исходя из того, что:

$$\begin{aligned} M_{nm}(\vec{k}) &= \langle \Psi_{n0} | \hat{M}(\vec{k}) | \Psi_{m0} \rangle = \\ &= \int \int \int \Psi_{n0}^* \hat{M}(\vec{k}) \Psi_{m0} dx dy dz, \\ \hat{M}(\vec{k}) &= -\sum_{\alpha} \frac{e_{\alpha}}{2m_{\alpha}c} \left( \hat{p}^{\alpha} e^{i\vec{k}\vec{r}_{\alpha}} + e^{i\vec{k}\vec{r}_{\alpha}} \hat{p}^{\alpha} \right), \\ \hat{p}^{\alpha} &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial r_{\alpha}}. \end{aligned}$$

Далее подставляем формулы выше в выражение для матричного элемента:

$$\begin{aligned} M_{nm}(\vec{k}) &= \int_V \Psi_{n0}^*(\vec{r}, \theta, \varphi) \times \\ &\times \left[ -\sum_{\alpha} \frac{e_{\alpha}}{2m_{\alpha}c} \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial r_{\alpha}} \left( e^{i\vec{k}\vec{r}_{\alpha}} \Psi_{m0}(\vec{r}, \theta, \varphi) \right) + \right. \right. \\ &\left. \left. + e^{i\vec{k}\vec{r}_{\alpha}} (-i\hbar) \frac{\partial}{\partial r_{\alpha}} \Psi_{m0}(\vec{r}, \theta, \varphi) \right) \right] dV. \end{aligned}$$

Чтобы получить компоненты матричного элемента, необходимо умножить слева на единичный вектор:

$$\vec{n}_x \hat{p}^{\alpha} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_{\alpha}}.$$

Тогда получаем:

$$\hat{M}_x(\vec{k}) = -\sum_{\alpha} \frac{e_{\alpha}}{2m_{\alpha}c} \left( \hat{p}_x^{\alpha} e^{i\vec{k}_x r_{\alpha}} + e^{i\vec{k}_x r_{\alpha}} \hat{p}_x^{\alpha} \right)$$

Аналогично для  $M_{nm}^y(\vec{k})$  и  $M_{nm}^z(\vec{k})$ .

Из формулы, определяющей матричный элемент видно, что для решения задачи нужно знать частные производные волновой функции по  $x$ ,  $y$ ,  $z$ .

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_{\alpha}} \Psi_{m0}(r, \theta, \varphi) &= \frac{\partial \Psi_{m0}(r, \theta, \varphi)}{\partial r_{\alpha}} \frac{\partial r_{\alpha}}{\partial x_{\alpha}} + \\ &+ \frac{\partial \Psi_{m0}(r, \theta, \varphi)}{\partial \theta_{\alpha}} \frac{\partial \theta_{\alpha}}{\partial x_{\alpha}} + \frac{\partial \Psi_{m0}(r, \theta, \varphi)}{\partial \varphi_{\alpha}} \frac{\partial \varphi_{\alpha}}{\partial x_{\alpha}}. \end{aligned}$$

Учитывая (1), преобразуем выражение выше:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_{\alpha}} \left( \sum_{\nu} c_{\mu\nu} R_{\nu}(r) Y_{\nu}(\theta, \varphi) \right) &= \\ &= \frac{\partial \sum_{\nu} c_{\mu\nu} R_{\nu}(r) Y_{\nu}(\theta, \varphi)}{\partial r_{\alpha}} \frac{\partial r_{\alpha}}{\partial x_{\alpha}} + \\ &+ \frac{\partial \sum_{\nu} c_{\mu\nu} R_{\nu}(r) Y_{\nu}(\theta, \varphi)}{\partial \theta_{\alpha}} \frac{\partial \theta_{\alpha}}{\partial x_{\alpha}} + \\ &+ \frac{\partial \sum_{\nu} c_{\mu\nu} R_{\nu}(r) Y_{\nu}(\theta, \varphi)}{\partial \varphi_{\alpha}} \frac{\partial \varphi_{\alpha}}{\partial x_{\alpha}} = \\ &= \sum_{\nu} \left( \frac{\partial (c_{\mu\nu} R_{\nu}(r) Y_{\nu}(\theta, \varphi))}{\partial r_{\alpha}} \right) \frac{\partial r_{\alpha}}{\partial x_{\alpha}} + \\ &+ \sum_{\nu} \left( \frac{\partial (c_{\mu\nu} R_{\nu}(r) Y_{\nu}(\theta, \varphi))}{\partial \theta_{\alpha}} \right) \frac{\partial \theta_{\alpha}}{\partial x_{\alpha}} + \\ &+ \sum_{\nu} \left( \frac{\partial (c_{\mu\nu} R_{\nu}(r) Y_{\nu}(\theta, \varphi))}{\partial \varphi_{\alpha}} \right) \frac{\partial \varphi_{\alpha}}{\partial x_{\alpha}} = \\ &= \sum_{\nu} \left( c_{\mu\nu} Y_{\nu}(\theta, \varphi) \frac{\partial R_{\nu}(r)}{\partial r_{\alpha}} \right) \frac{\partial r_{\alpha}}{\partial x_{\alpha}} + \\ &+ \sum_{\nu} \left( c_{\mu\nu} R_{\nu}(r) \frac{\partial Y_{\nu}(\theta, \varphi)}{\partial \theta_{\alpha}} \right) \frac{\partial \theta_{\alpha}}{\partial x_{\alpha}} + \\ &+ \sum_{\nu} \left( c_{\mu\nu} R_{\nu}(r) \frac{\partial Y_{\nu}(\theta, \varphi)}{\partial \varphi_{\alpha}} \right) \frac{\partial \varphi_{\alpha}}{\partial x_{\alpha}}. \end{aligned}$$

Очевидно, необходимо найти производные  $\Psi_{m0}(r, \theta, \varphi)$  по пространственным координатам  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Ниже приведены результаты.

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \sin \theta \cos \varphi, \quad \frac{\partial r}{\partial y} = \sin \theta \sin \varphi,$$

$$\frac{\partial r}{\partial z} = \cos \theta;$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{\cos \theta \cos \varphi}{r}, \quad \frac{\partial \theta}{\partial y} = \frac{\cos \theta \sin \varphi}{r},$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial z} = \frac{-\sin \theta}{r};$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{-\sin \varphi}{r \sin \theta}, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta}, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0.$$

Выражения для компонент матричных элементов (на примере  $x$ -й) после взятия производных упрощаются:

$$M_{nm}^x(\vec{k}) = \int_V \Psi_{n0}^*(\vec{r}, \theta, \varphi) \times \left[ -\sum_{\alpha} \frac{e_{\alpha}}{2m_{\alpha}c} \left( -i\hbar \left( ik_x e^{i\vec{k}_x r_{\alpha}} \Psi_{m0}(r, \theta, \varphi) + e^{i\vec{k}_x r_{\alpha}} \frac{\partial}{\partial x_{\alpha}} \Psi_{m0}(r, \theta, \varphi) \right) - i\hbar e^{i\vec{k}_x r_{\alpha}} \frac{\partial}{\partial x_{\alpha}} \Psi_{m0}(r, \theta, \varphi) \right) \right] dV.$$

Раскрывая скобки, находим:

$$M_{nm}^x(\vec{k}) = \int_V \Psi_{n0}^*(\vec{r}, \theta, \varphi) \times \left[ -\sum_{\alpha} \frac{e_{\alpha}}{2m_{\alpha}c} \left( \hbar k_x e^{i\vec{k}_x r_{\alpha}} \Psi_{m0}(r, \theta, \varphi) - 2i\hbar e^{i\vec{k}_x r_{\alpha}} \frac{\partial}{\partial x_{\alpha}} \Psi_{m0}(r, \theta, \varphi) \right) \right] dV.$$

Далее для тождественных частиц (электронов) сумма под интегралом заменяется произведением:

$$M_{nm}^x(\vec{k}) = \int_V \Psi_{n0}^*(\vec{r}, \theta, \varphi) \times \left[ -\frac{Ne}{2mc} \left( \hbar k_x e^{i\vec{k}_x r} \Psi_{m0}(r, \theta, \varphi) - 2i\hbar e^{i\vec{k}_x r} \frac{\partial}{\partial x} \Psi_{m0}(r, \theta, \varphi) \right) \right] dV,$$

где  $N$  – число электронов в единице объема.

Вынося константы за знак интеграла и опуская проекции, получаем:

$$M_{nm}^x(\vec{k}) = \frac{Ne_{\alpha}\hbar}{2m_{\alpha}c} \int_V \Psi_{n0}^*(\vec{r}, \theta, \varphi) \times \left[ -k_x e^{i\vec{k}_x r_{\alpha}} \Psi_{m0}(r, \theta, \varphi) + 2ie^{i\vec{k}_x r_{\alpha}} \frac{\partial}{\partial x_{\alpha}} \Psi_{m0}(r, \theta, \varphi) \right] dV.$$

После чего интеграл можно разбить на два:

$$M_{nm}^x(\vec{k}) = \frac{Ne\hbar}{2mc} \times \left[ \int_V -\Psi_{n0}^*(r, \theta, \varphi) k_x e^{ik_x r} \Psi_{m0}(r, \theta, \varphi) dV + \int_V 2ie^{ik_x r} \Psi_{n0}^*(r, \theta, \varphi) \frac{\partial}{\partial x} \Psi_{m0}(r, \theta, \varphi) dV \right].$$

Данные интегралы берутся численно, методом трапеций [2], а производные – двухточечным методом. Должен быть учтен тот факт, что подынтегральные функции должны быть безразмерными. Размерность же производных волновой функции  $[L^{-1}]$ . Также размерностью обладает элемент объема  $r^2 \sin \theta dr$ . Необходимо избавиться от размерности:

$$r = r_0 r', \quad dV = d(V_0 V'),$$

где  $r_0 = 0.529E - 8.0$  см (система СГС);  $r'$  – безразмерная величина.

Подставляя соответствующие переменные, получаем:

$$M_{nm}^x(\vec{k}) = \frac{Ne\hbar}{2mc} \left[ \int_0^r \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} -\Psi_{n0}^*(r, \theta, \varphi) k_x e^{ik_x r} \Psi_{m0}(r, \theta, \varphi) \times r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi + \int_0^r \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} 2ie^{ik_x r} \Psi_{n0}^*(r, \theta, \varphi) \times \frac{\partial}{\partial x} \Psi_{m0}(r, \theta, \varphi) r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \right] \approx \frac{Ne\hbar r_0^3}{2mcr_0} \left[ h_r h_{\theta} h_{\varphi} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^l q_{ijk} \left( -\Psi_{n0}^*(r', \theta, \varphi) \times k_x e^{ik_x r_0 r'} \Psi_{m0}(r', \theta, \varphi) r^2 \sin \theta \right) + h_r h_{\theta} h_{\varphi} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^l q_{ijk} 2ie^{ik_x r'} \Psi_{n0}^*(r', \theta, \varphi) \times \frac{\partial}{\partial x} \Psi_{m0}(r', \theta, \varphi) r^2 \sin \theta \right].$$

Получив матричные элементы, можно рассчитать компоненты тензора диэлектрической проницаемости. Для этого преобразуем формулу, учитывая тождественность электронов и вынося общий множитель за скобки, а также факт, что величины в зависимости должны быть безразмерными.

Диагональные компоненты представляются системой:

$$\varepsilon_{ii}^{(n)}(\omega, \vec{k}) = 1 - \frac{4\pi}{(\omega_0 \omega')^2 V} \left( \frac{Ne^2}{m} + \frac{c^2}{\hbar} \left( \frac{Ne\hbar n_0^2}{2mc} \right)^2 \times \sum_{m \neq n} \left[ \frac{M_{nm}^i(-\vec{k}) M_{mn}^i(\vec{k})}{\omega_0 (\omega' - \omega'_m + \omega'_n)} - \frac{M_{mn}^i(-\vec{k}) M_{nm}^i(\vec{k})}{\omega_0 (\omega' + \omega'_m - \omega'_n)} \right] \right).$$

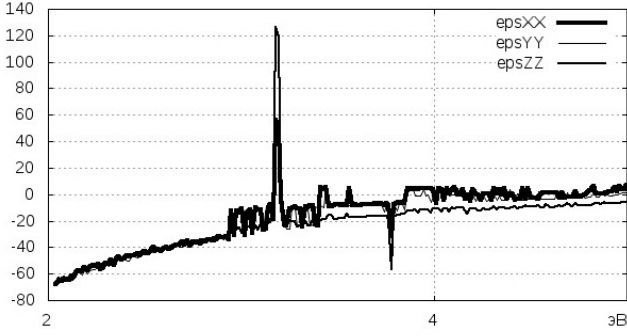


Рис. 2. Действительная часть диэлектрической проницаемости кремния без учета релаксационных процессов. Диагональные элементы  $\epsilon_{xx}$ ,  $\epsilon_{yy}$ ,  $\epsilon_{zz}$ . Гамма-точка зоны Бриллюэна

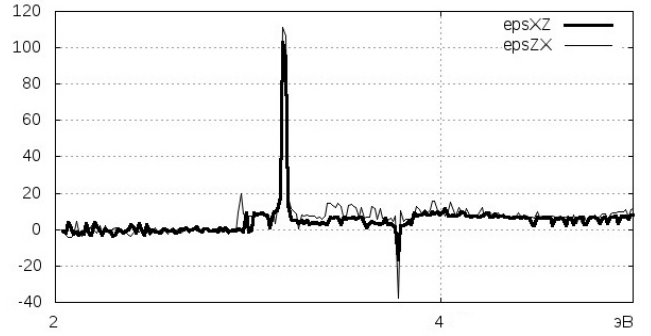


Рис. 4. Действительная часть диэлектрической проницаемости кремния без учета релаксационных процессов. Недиагональные элементы  $\epsilon_{xz}$ ,  $\epsilon_{zx}$ . Гамма-точка зоны Бриллюэна

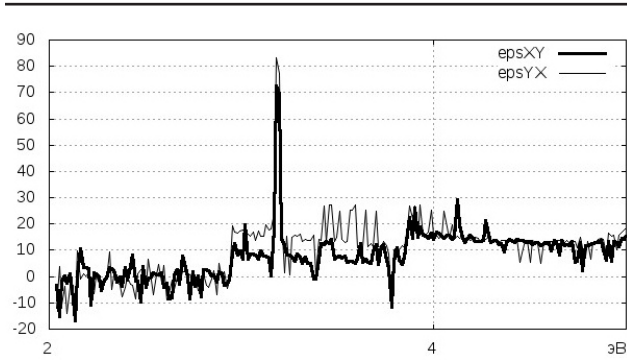


Рис. 3. Действительная часть диэлектрической проницаемости кремния без учета релаксационных процессов. Недиагональные элементы  $\epsilon_{xy}$ ,  $\epsilon_{yx}$ . Гамма-точка зоны Бриллюэна

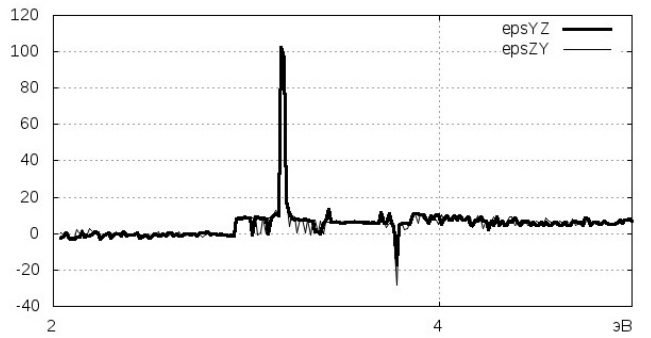


Рис. 5. Действительная часть диэлектрической проницаемости кремния без учета релаксационных процессов. Недиагональные элементы  $\epsilon_{yz}$ ,  $\epsilon_{zy}$ . Гамма-точка зоны Бриллюэна

Далее:

$$\begin{aligned} \epsilon_{ii}^{(n)}(\omega, \vec{k}) = & 1 - \frac{4\pi(\hbar_0\hbar')^2}{(E_0E')^2 V_0V'} \times \\ & \times \left( \frac{N(e_0e')^2}{m_0m'} + \frac{N^2\hbar_0^4(e_0e')^2(\hbar_0\hbar')^2}{4(m_0m')^2} \times \right. \\ & \left. \times \sum_{m \neq n} \left[ \frac{M_{nm}^i(-\vec{k})M_{mn}^i(\vec{k})}{E_0(E' - E'_m + E'_n)} - \frac{M_{mn}^i(-\vec{k})M_{nm}^i(\vec{k})}{E_0(E' + E'_m - E'_n)} \right] \right). \end{aligned}$$

После упрощения получаем:

$$\begin{aligned} \epsilon_{ii}^{(n)}(\omega, \vec{k}) = & 1 - \frac{4\pi N e_0^2 \hbar_0^2 (\hbar')^2}{m_0 V_0 E_0^2 V'} \left( \frac{\hbar' e'}{E'} \right)^2 \times \\ & \times \left( \frac{1}{m'} + \frac{N \hbar_0 r_0^4 \hbar'}{4 m_0 E_0} \cdot \left( \frac{1}{m'} \right)^2 \times \right. \\ & \left. \times \sum_{m \neq n} \left[ \frac{M_{nm}^i(-\vec{k})M_{mn}^i(\vec{k})}{(E' - E'_m + E'_n)} - \frac{M_{mn}^i(-\vec{k})M_{nm}^i(\vec{k})}{(E' + E'_m - E'_n)} \right] \right). \end{aligned}$$

Учитывая, что  $\hbar' = e' = c' = m' = 1$ , получаем:

$$\begin{aligned} \epsilon_{ii}^{(n)}(\omega, \vec{k}) = & 1 - \frac{4\pi N e_0^2 \hbar_0^2}{m_0 V_0 E_0^2 V'} \frac{1}{V'} \left( \frac{1}{E'} \right)^2 \left( 1 + \frac{N \hbar_0 r_0^4}{4 m_0 E_0} \times \right. \\ & \left. \times \sum_{m \neq n} \left[ \frac{M_{nm}^i(-\vec{k})M_{mn}^i(\vec{k})}{(E' - E'_m + E'_n)} - \frac{M_{mn}^i(-\vec{k})M_{nm}^i(\vec{k})}{(E' + E'_m - E'_n)} \right] \right). \end{aligned}$$

Обозначая,

$$A \equiv \frac{4\pi N e_0^2 \hbar_0^2}{m_0 V_0 E_0^2}, \quad B \equiv \frac{N \hbar_0}{4 m_0 E_0} \left( \frac{\Delta V_0}{r_0} \right)^2.$$

Все константы в СГС.

$$\begin{aligned} \epsilon_{ii}^{(n)}(\omega, \vec{k}) = & 1 - A \frac{1}{V'} \left( \frac{1}{E'} \right)^2 \left( 1 + B \times \right. \\ & \left. \times \sum_{m \neq n} \left[ \frac{M_{nm}^i(-\vec{k})M_{mn}^i(\vec{k})}{(E' - E'_m + E'_n)} - \frac{M_{mn}^i(-\vec{k})M_{nm}^i(\vec{k})}{(E' + E'_m - E'_n)} \right] \right). \end{aligned}$$

$E'$  – в ридберг,  $V'$  – в кубических борах.

Недиагональные компоненты выразятся формулой:

$$\begin{aligned} \epsilon_{ij}^{(n)}(\omega, \vec{k}) = & -\frac{4\pi c^2}{\hbar \omega^2 V} \times \\ & \times \sum_{m \neq n} \left[ \frac{M_{nm}^i(-\vec{k})M_{mn}^j(\vec{k})}{\omega - \omega_m + \omega_n} - \frac{M_{mn}^i(-\vec{k})M_{nm}^j(\vec{k})}{\omega + \omega_m - \omega_n} \right]. \end{aligned}$$

На рис. 2–5 приведены графики качественных результатов на основании данных формул.

## Список литературы

1. Агранович В.М., Гинзбург В.Л. Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов. М.: Наука, 1979.
2. Блюмин А.Г., Федотов А.А., Храпов П.В. Численные методы вычисления интегралов и решения задач для обыкновенных дифференциальных уравнений. М.: Физматлит, 2010.

- новенных дифференциальных уравнений: методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Численные методы». М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2008.
3. The instability of silicene on Ag(111) / A. Acun [et al.] // Appl. Phys. Lett. 2013. № 103. P. 263119.
  4. Chao Lian, Jun Ni. Strain induced phase transitions in silicene bilayers: a first principles and tight-binding study // AIP Advances. 2013. № 3. P. 052102.
  5. Tahir M., Schwingenschlög U. Magnetocapacitance of an electrically tunable silicene device // Appl. Phys. Lett. 2012. № 101. P. 132412.
  6. Epitaxial growth of a silicene sheet / Boubekour Lalmi [et al.] // Appl. Phys. Lett. 2010. № 97. P. 223109.
  7. Structural, electronic, and optical properties of hydrogenated few-layer silicene: Size and stacking effects / Yang Liu [et al.] // J. Appl. Phys. 2013. № 114. P. 094308.
  8. Xiaokun Gu, Ronggui Yang. First-principles prediction of phononic thermal conductivity of silicene: a comparison with graphene // J. Appl. Phys. 2015. № 117. P. 025102.
  9. Thermal conductivity and spectral phonon properties of freestanding and supported silicene / Zuyuan Wang [et al.] // J. Appl. Phys. 2015. № 117. P. 084317.

---

## Calculation of the elements of the complex dielectric tensor for anisotropic materials

*Y.M. Aleksandrov, V.V. Yatsishen*

The calculations of the real part of complex dielectric constant of silicene is produced by the first principles. Using the SIESTA program, the wave functions were constructed. For a silicene layer the reflection frequency – angle spectra have been analyzed in the ATR configuration. The surface polaritons may be generated in this case.

*Keywords:* abinitio, DFT, SIESTA, silicene, tensor elements, complex dielectric tensor.

---