

УДК 539.2

ГЛАДКИЙ НЕЛОКАЛЬНЫЙ МОДЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ПРОСТЫХ МЕТАЛЛОВ. РАСЧЕТ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

О. В. Крисько, В. М. Силонов, Т. В. Скоробогатова, Д. П. Бокарев

(кафедра физики твердого тела)

E-mail: sols333@phys.msu.ru

Представлена методика расчета кристаллических параметров гладкого нелокального модельного потенциала простых металлов, характерной особенностью которого является отсутствие нефизических осцилляций его формфактора.

В работе [1] был предложен гладкий нелокальный модельный потенциал простых металлов (ГНМП), формфактор которого отличается от аналогичных отсутствием нефизических осцилляций. Параметрами данного потенциала являются величины, характеризующие глубины потенциальных ям ионов A_{nl} при различных значениях главного и орбитального квантовых чисел n, l , и значения, характеризующие радиусы модельных сфер R_m . В настоящей работе A_{nl} находятся из спектроскопических данных значений термов свободных ионов [2] при фиксированных R_m . Для расчета электронных и атомных свойств металлов и сплавов необходимо разработать методику определения этих параметров для кристаллического состояния. Переход от параметров, найденных из термов свободных ионов, к параметрам для кристаллического состояния, производится с использованием метода квантового дефекта [3].

Основными свойствами псевдопотенциалов являются: а) совпадение значений псевдопотенциалов ионов с «кулоновским» потенциалом иона Z/r вне радиуса атомной сферы; б) ограниченность значений псевдопотенциала при малых r ; в) равенство значений «кулоновских» волновых функций псевдоволновым функциям электронов вне радиуса атомной сферы; г) зависимость псевдопотенциала от энергии электрона [4, 5].

Расчет волновых функций Кулона проводился с помощью таблиц и соотношений предложенных в работ [6]. Уравнение Шрёдингера для радиальной части волновой функции $R_{nl}(r)$ центрально-симметричного потенциала $U(r)$ имеет вид

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R_{nl}(r)}{\partial r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} R_{nl}(r) + (-E_{nl} + U(r)) R_{nl}(r) = 0, \quad (1)$$

где E_{nl} — собственные значения энергии электрона (в ридбергах) в n, l -состоянии.

Для решения уравнения (1) с кулоновским потенциалом $U(r) = -2Zr$ (в ридбергах) представим радиальную часть в виде $R_{nl}(r) \rightarrow \chi_{nl}(r)/r$ и произведем замену переменных $x = Zr, b = E_{nl}/Z^2$. Тогда из уравнения (1) получим уравнение относительно $\chi_{nl}(x, b)$

$$\left(\frac{d^2}{dx^2} - \frac{l(l+1)}{2x^2} + \frac{2}{x} - b \right) \chi_{nl}(x, b) = 0. \quad (2)$$

Волновую функцию Кулона $\chi_{nl}(x, b)$ в [6] записывают в виде линейной комбинации функций $P_l(x, b)$ и $Q_l(x, b)$

$$\begin{aligned} \chi_{nl}(x, b) &= \\ &= \Gamma_l \left[P_l(x, b) \cos \left(\frac{\pi}{\sqrt{b}} \right) + Q_l(x, b) \sin \left(\frac{\pi}{\sqrt{b}} \right) \right], \\ \chi'_{nl}(x, b) &= \\ &= \Gamma_l \left[P'_l(x, b) \cos \left(\frac{\pi}{\sqrt{b}} \right) + Q'_l(x, b) \sin \left(\frac{\pi}{\sqrt{b}} \right) \right], \end{aligned} \quad (3)$$

где

$$\Gamma_l = (-1)^{l+1} \frac{\Gamma(l+1+1/\sqrt{b}) (2\sqrt{b})^{l+1-1/\sqrt{b}}}{(2l+1)!},$$

$\Gamma(\dots)$ — гамма-функция.

Уравнение (2) для $l = 0$ решалось численно методом Рунге-Кутты с использованием начальных условий для $\chi_{nl}(x, b)$ и $\chi'_{nl}(x, b)$ при $x = 1$, которые получены в [6] и приведены в таблице.

Для промежуточных b значения $P_0, dP_0/dx, Q_0, dQ_0/dx$ рассчитывались с использованием данных таблицы и интерполяции по Лагранжу. Функции $\chi_{nl}(x, b)$ и $\chi'_{nl}(x, b)$ при $l > 0$ получались из $\chi_0(x, b)$ и $\chi'_0(x, b)$ с использованием рекуррентных соотношений [6] для P_l, P'_l, Q_l, Q'_l :

$$(2L+1)F_{L-1} = \left(\frac{L}{x} - \frac{1}{L} \right) F_{L-1} + F'_L, \quad (4)$$

$$\left(\frac{1}{L^2} - b \right) F_L = (2L+1) \left[\left(\frac{L}{x} - \frac{1}{L} \right) F_{L-1} - F'_{L-1} \right]. \quad (5)$$

Начальные значения $\chi(x)$ и $\chi'(x)$ при $x = 1$, $l = 0$

| b | $P_0(1, b)$ | $dP_0(1, b)/dx$ | $Q_0(1, b)$ | $dQ_0(1, b)/dx$ |
|------|-------------|-----------------|-------------|-----------------|
| -0.6 | 0.236745 | -0.293556 | 0.214571 | 0.406202 |
| -0.4 | 0.251779 | -0.262870 | 0.207870 | 0.415095 |
| -0.2 | 0.267189 | -0.230547 | 0.200725 | 0.422468 |
| 0.0 | 0.282980 | -0.196548 | 0.193124 | 0.428287 |
| 0.2 | 0.299159 | -0.160834 | 0.185039 | 0.432527 |
| 0.4 | 0.315732 | -0.123364 | 0.176451 | 0.435138 |
| 0.6 | 0.332706 | -0.084096 | 0.167343 | 0.436067 |
| 0.8 | 0.350086 | -0.042989 | 0.157701 | 0.435251 |
| 1.0 | 0.367879 | 0.000000 | 0.147511 | 0.432628 |
| 1.2 | 0.386092 | 0.044914 | 0.136759 | 0.428129 |

В равенствах (4), (5) через F_L обозначены функции P_l , P'_l , Q_l , Q'_l . Преобразуя (4), (5), получаем

$$F_L = \frac{(2L+1)L^2}{1-L^2b} \left[\left(\frac{L^2-x}{xL} \right) F_{L-1} - F'_{L-1} \right], \quad (6)$$

$$F'_L = (2L+1)F_{L-1} + \frac{x-L^2}{xL} F_L. \quad (7)$$

Окончательно для орбитальных квантовых чисел, равных 1, 2, имеем

$$\chi_1(x, b) = \Gamma_l \frac{3}{b-1} \left[\left(1 - \frac{1}{x} \right) \chi_0(x, b) + \chi'_0(x, b) \right], \quad (8)$$

$$\chi'_1(x, b) = \Gamma_l \left[\left(1 - \frac{1}{x} \right) \chi_0(x, b) + 3\chi'_0(x, b) \right], \quad (9)$$

$$\chi_2(x, b) = \Gamma_l \frac{10}{4b-1} \left[\left(1 - \frac{4}{x} \right) \chi_1(x, b) + 2\chi'_1(x, b) \right], \quad (10)$$

$$\chi'_2(x, b) = \Gamma_l \frac{1}{2} \left[\left(1 - \frac{4}{x} \right) \chi_1(x, b) + 10\chi'_1(x, b) \right]. \quad (11)$$

Таким образом, полученные соотношения (8)–(11) позволяют при известных χ_0 рассчитывать χ_1 и χ_2 . В работе эти соотношения использовались для расчета волновых функций Кулона и их производных для данного b и l , равных 1, 2.

Уравнение Шрёдингера для радиальной части волновой функции $R_l(r)$ ГНМП записывается в виде

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R_{nl}^{\text{ps}}(r)}{\partial r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} R_{nl}^{\text{ps}}(r) + (-E_{nl} + U^G(r)) R_{nl}^{\text{ps}}(r) = 0, \quad (12)$$

где $R_{nl}^{\text{ps}}(r)$ — радиальная часть псевдоволновой функции ГНМП,

$$U^G(r) = - \left(2 \left(\frac{Z}{r} \left(\vartheta(r, R_m)^{-1} - 1 \right) + A_{nl} \right) \vartheta(r, R_m) \right) [\text{Ry}], \quad (13)$$

где

$$\vartheta(r, R_m) = \frac{1}{(1 + (r/R_m)^{2M})^K}, \quad (14)$$

K, M — натуральные числа. Из (13) видно, что $U^G(r) \rightarrow -O\left(\frac{Z}{r}\right)$ при $r \rightarrow \infty$ и $U^G(r) \rightarrow -A_{nl}$ при $r \rightarrow 0$. Отсюда следует, что псевдоволновая функция ГНМП при r , стремящихся к нулю, и r , стремящихся к бесконечности, близка к псевдоволновой функции потенциала [7]. При этом потенциал ГНМП не имеет особенностей при $r = R_m$ в отличие от ступенчатых потенциалов типа потенциала Хейне–Абаренкова (ХА). Отметим, что чем больше степень M , тем ближе ГНМП к ступенчатому потенциалу.

Параметры ГНМП свободного иона рассчитывались следующим образом. Фиксировалось значение R_m при заданных K, M в $U^{\text{SNMP}}(r)$ и E_{nl} . Далее решалось уравнение (12) с варьированием A_{nl} . Искомое A_{nl} находилось из условий: 1) совпадение нуля псевдоволновой функции $\chi_{nl}^{\text{ps}}(r'; R'_m, A'_{nl}, E'_{nl})$ ГНМП вне области радиуса атома с нулем волновой функции $\chi_{nl}(r)$ кулоновского потенциала; 2) совпадение нуля производной псевдоволновой функции $\chi_{nl}^{\text{ps}}(r'; R'_m, A'_{nl}, E'_{nl})$ ГНМП вне области радиуса атома с нулем производной волновой функции $\chi_{nl}(r)$ кулоновского потенциала; 3) при $r \gg R_a$ совпадение логарифмических производных псевдоволновой функции ГНМП и функции Кулона. На рис. 1 приведен пример расчета волновых функций Кулона $\chi_{nl}(r)$ и псевдоволновых функций ГНМП для случая трехвалентного иона алюминия. Псевдоволновые функции $\chi_{nl}^{\text{ps}}(r'; R'_m, A'_{nl}, E'_{nl})$ рассчитывались численно методом Рунге–Кутты с помощью уравнения (12) для электрона в поле трехвалентного иона алюминия для состояний $5s, 3p, 4d$ при $R_m = 1.6$ а.е., $E_{5s}/Z^2 = -0.0596$ Ry, $E_{3p}/Z^2 = -0.177814$, $E_{4d}/Z^2 = -0.064465$, $M = 1$ и $K = 4$. Условие совпадения нулей $\chi_{nl}(r, E_{nl})$ для кулоновского и ГНМП вне радиуса атомной сфера атома алюминия выполнялось при $A_{5s} = -4.0003$, $A_{3p} = -1.2446$, $A_{4d} = 3.8548$ а.е. Видно также, что в области ионного остова волновые функции значительно отличаются. Волновая функция Кулона меняет знак в отличие от псевдоволновой функции гладкого потенциала. При $r > R_a$ (R_a — радиус атома) волновые функции практически совпадают. При других значениях главного и орбитального квантовых чисел наблюдалась аналогичная картина.

В работе [3] предложено для получения параметров псевдопотенциала иона в кристаллическом состоянии использовать метод квантового дефекта. Этот метод дает возможность получить параметры ГНМП иона в конденсированном состоянии, опираясь на характеристики псевдопотенциала иона в свободном состоянии. Основным требованием метода является наличие линейной зависимости одного из

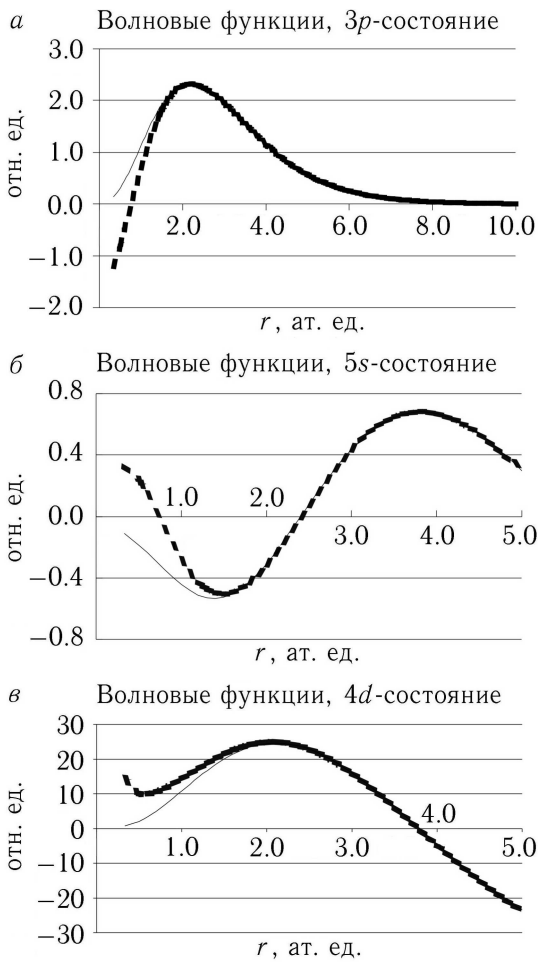


Рис. 1. Волновые функции $\chi_{nl}(r, E_{nl})$ кулоновского потенциала (пунктир) и псевдволновые функции $\chi_{nl}^{ps}(r'; R'_m, A'_{nl}, E'_{nl})$ ГНМП внешнего электрона двухвалентного иона алюминия (сплошная кривая)

параметров псевдопотенциала от энергии электрона в поле свободного иона при фиксированном значении орбитального квантового числа l , что позволяет с помощью интерполяции получать параметры псевдопотенциала иона для кристаллического состояния. Проведенный анализ показал возможность применения метода квантового дефекта для случая ГНМП. Так, оказалось, что параметры A_{nl} , характеризующие в ГНМП глубины потенциальных ям, при $R_i \leq R_m \leq R_a$ (R_i — радиус иона) линейно зависят от E_{nl} (при фиксированных l) в области энергий валентного электрона в поле иона с полностью заполненными электронными оболочками для различных простых металлов.

Полученные линейные зависимости A_{nl} от E_{nl} использовались для оценки значений параметров потенциала ГНМП для энергии электрона в зоне проводимости, отсчитанной от энергии разделенных валентных электронов и ионов E_F^{ex} . Выражение для E_F^{ex} имеет вид [7]

$$E_F^{ex} = -|BEE| - |MIE| + E_c + E_{ex} + 0.4K_F^2 + \frac{1.2Z}{R_a} - V_0 \text{ [Ry]}, \quad (15)$$

где

$$E_c = 0.115 - 0.031 \ln R_s, \quad E_{ex} = \frac{0.916}{R_s},$$

$$R_s = \left(\frac{3\Omega}{4\pi Z} \right)^{1/3}, \quad R_a = \left(\frac{3\Omega}{4\pi} \right)^{1/3},$$

$$K_F^2 = \left(\frac{3\pi^2 Z}{\Omega} \right)^{2/3}, \quad V_0 = \frac{Z}{R_a} \left[3 - \frac{3}{4} \left(\frac{R_m}{R_a} \right)^2 \right],$$

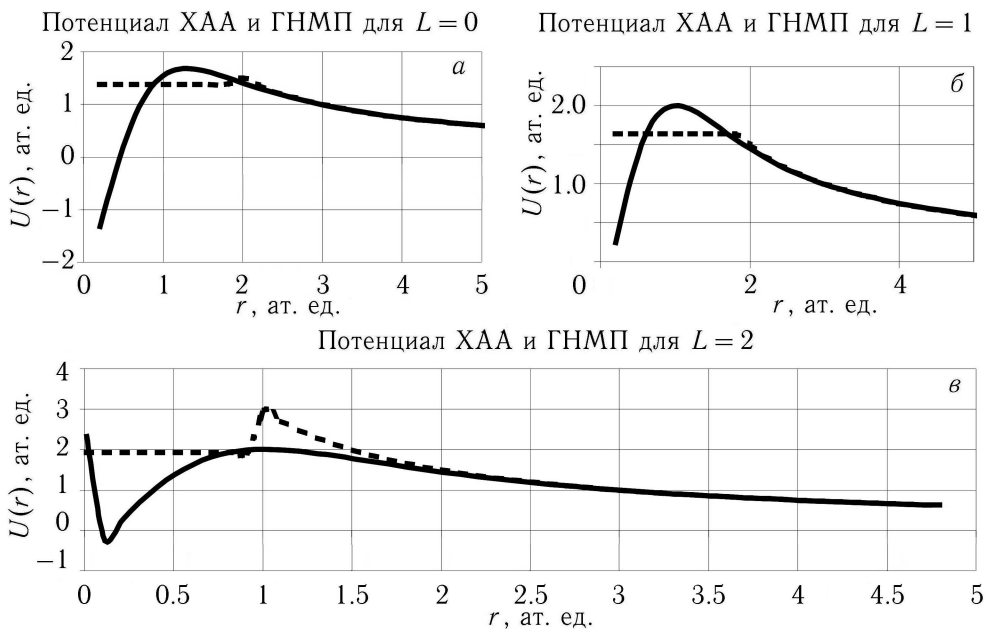


Рис. 2. Потенциал ХАА алюминия [7] при $R_m = 2.0$, $A_0 = 1.38$, $A_1 = 1.64$, $A_2 = 1.92$ ГНМП при $R_m = 1.6$ (пунктир) и $A_0 = -2.4149$, $A_1 = -0.7346$, $A_2 = 2.3471$ (сплошная кривая). Знаки для значений $M = 1$ и $K = 4$

K_F^2 — энергия Ферми электрона проводимости в ридбергах, ВЕЕ — энергия сублимации в расчете на один электрон, МІЕ — энергия ионизации трехвалентного иона в расчете на один электрон, E_c — корреляционная энергия газа электронов проводимости, E_{ex} — обменная энергия электронов, V_0 — средняя энергии электрона в поле ГНМП, Ω — объем, приходящийся на атом в решетке.

Экстраполируя полученные значения A_l к энергии E_F^{ex} , получаем параметры $A_l(E_F)$ ГНМП на уровне Ферми для алюминия при различных R_m , а также их производные по энергии. На рис. 2 приведены графики ГНМП и ступенчатого псевдопотенциала ХАА [7] алюминия в зависимости от r . Из рисунка видно, что ГНМП практически совпадает с потенциалом [7] вне радиуса атомной сферы алюминия. Потенциал ХАА в точке при $r = 2$ имеет особенность. В то же время ГНМП не имеет особенностей внутри атомной сферы и, в отличие от потенциала ХАА, меняет знак при $l = 0$ и $l = 1$, а также нелинейно зависит от r внутри модельной сферы. Отметим, что оба потенциала при решении уравнения Шрёдингера приводят к одним и тем же экспериментальным значениям термов валентных электронов. Как видно из рис. 2, отсутствие особенностей у ГНМП приводит к заметным изменениям значений модельного потенциала в области

ионного остова. Эти изменения могут сказаться при анализе физических свойств металлов и сплавов. Предложенная в работе методика, основанная на гладкой зависимости ГНМП (13) от r и методе квантового дефекта, позволяет получать параметры гладкого модельного псевдопотенциала ионов простых металлов для кристаллического состояния и открывает дополнительные возможности прогноза свойств металлов и сплавов.

Литература

1. Крисько О.В., Силонов В.М., Скоробогатова Т.В., Бокарев Д.П. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2006. № 1. С. 76 (Moscow University Phys. Bull. 2006. N 1. P. 100).
2. Moore C.E. Atomic energy levels. National bureau of standarts. Washington, D.C., 1949. V. I–III.
3. Heine V., Abarenkov I. // Phil. Mag. 1964. **9**. P. 451.
4. Харрисон У. Псевдопотенциалы в теории металлов. М., 1968.
5. Хейне М., Коэн М., Уэйр Д. Теория псевдопотенциала. М., 1973.
6. Кертис А. Волновые функции Кулона. М., 1969.
7. Animalu A.O.E., Heine V. // Phil. Mag. 1965. **12**, N 20. P. 1249.

Поступила в редакцию
21.11.05