

Г. Л. КРАСКО, Н. А. ШЕВЦОВА

ОБ ОДНОЙ МОДЕЛИ ИОННЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ В НЕПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛАХ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 27 III 1975)

Как известно (см. ^(1, 2)), электрон проводимости в кристалле, построенном из ионов непереходных элементов, движется в поле некоторого эффективного (вообще говоря, нелокального) псевдопотенциала. Этот псевдопотенциал существенно отличается от «истинного» ионного потенциала — потенциала, действующего со стороны решетки ионов на некоторый пробный заряд. Вместе с тем, проблема вычисления ионных потенциалов исключительно важна. Знание этих потенциалов необходимо, например, при расчетах энергетической зонной структуры твердых тел методами APW, KKR, OPW и т. д., а также при расчете атомных свойств методом псевдопотенциалов, когда истинный потенциал ионов определяет как сам псевдопотенциал, так и «некулоновское» электростатическое короткодействие между ионами. Проблеме определения ионных потенциалов «из первых принципов» посвящено значительное число работ (см., например, ⁽³⁾). Вместе с тем, пример развития теории модельных псевдопотенциалов убеждает в разумности модельного подхода и в теории ионных потенциалов. В настоящей работе предпринята попытка построения одного модельного потенциала.

Потенциал иона складывается из чисто кулоновского потенциала ядра и потенциала, создаваемого электронами сердцевин ионов. Как известно (см. ⁽¹⁾), в случае ионов непереходных элементов справедливо так называемое приближение «компактной сердцевины» (small core approximation), причем естественно предположить, что сердцевина иона определяется только одним характерным размером — r_c . Далее, радиальные волновые функции электронов сердцевины имеют вид полиномов, умноженных на экспоненты. Поэтому представляется разумным искать модельный потенциал $v(r)$ на классе экспоненциально-степенных функций. Этот потенциал должен, кроме того, обеспечивать правильные предельные переходы. Именно

$$v(r) = \begin{cases} -\frac{A^*}{r} & \text{при } r \rightarrow 0 \ (r \leq r_c) \\ -\frac{Z}{r} & \text{при } r \rightarrow \infty \ (r \gg r_c), \end{cases}$$

где Z — заряд иона, A^* — некоторый эффективный заряд ядра*. Строго говоря, величина A^* не должна быть равна истинному заряду ядра (атомному номеру), так как благодаря компактности сердцевины уже на больших расстояниях ($r \sim r_c$) возможна значительная экранировка ядра (этот вопрос мы подробнее обсудим ниже).

Указанным требованиям удовлетворяет простая функция

$$v(r) = -\frac{Z}{r} - \frac{A^* - Z}{r} e^{-r/r_c} + \frac{B}{r_c} e^{-r/r_c}. \quad (1)$$

* Используются атомные единицы.

Ион	Z	A	ΔA	$A - \Delta A$	A^*	B	r_c	Ион	Z	A	ΔA	$A - \Delta A$	A^*	B	r_c
Li	1	3	0	3	3,182	+0,003	0,270	Rb	1	37	10	27	26,02	+0,132	0,440
Be	2	4	0	4	3,560	-1,670	0,123	Sr	2	38	10	28	28,05	+0,306	0,400
B	3	5	0	5	4,990	+0,410	0,200	Ag	1	47	10	37	35,30	+0,027	0,405
C	4	6	0	6	6,070	+0,380	0,160	Cd	2	48	10	38	37,86	+0,188	0,360
Na	1	11	0	11	9,993	-4,277	0,240	In	3	49	10	39	39,20	+4,150	0,380
Mg	2	12	0	12	11,96	+2,062	0,355	Sn	4	50	10	40	40,35	+3,705	0,378
Al	3	13	0	13	13,05	+2,085	0,313	Sb	5	51	10	41	41,16	+6,515	0,372
Si	4	14	0	14	14,00	+2,160	0,289	Cs	1	55	18	37	35,80	+0,004	0,472
K	1	19	2	17	14,98	-3,085	0,390	Ba	2	56	18	38	38,15	+0,027	0,434
Ca	2	20	2	18	15,90	-4,112	0,342	Au	1	79	28	51	49,17	+0,055	0,433
Cu	1	29	2	27	25,53	+0,628	0,144	Hg	2	80	28	52	53,56	+0,164	0,390
Zn	2	30	2	28	26,81	-5,690	0,253	Tl	3	81	28	53	55,27	+0,338	0,370
Ga	3	31	2	29	28,84	+3,935	0,330	Pb	4	82	28(2)	54	61,40	+0,704	0,310
Ge	4	32	2	30	30,57	+4,885	0,321	Bi	5	83	28(2)	55	64,21	+0,314	0,290
As	5	33	2	31	31,86	+5,010	0,300								

При $A^*=0$ (1) переходит в выражение для модельного псевдопотенциала, предложенного в работе (4), который в дальнейшем успешно использовался в расчетах атомных свойств ряда непреходных металлов и их сплавов.

Фурье-образ потенциала (1)

$$v(q) = \int d^3r v(r) e^{iqr}$$

имеет вид

$$v(q) = -\frac{4\pi}{q^2} \left\{ Z + (A^* - Z) \frac{(qr_c)^2}{(qr_c)^2 + 1} - 2B \frac{(qr_c)^2}{[(qr_c)^2 + 1]^2} \right\}. \quad (2)$$

С помощью уравнения Пуассона легко находим отсюда фурье-образ распределения заряда иона i , вычитая из него точечный заряд $+A^*$, определяем распределение заряда собственно электронов сердцевин:

$$\rho(q) = -(A^* - Z) + (A^* - Z) \frac{(qr_c)^2}{(qr_c)^2 + 1} - 2B \frac{(qr_c)^2}{[(qr_c)^2 + 1]^2}. \quad (3)$$

Из (3) видно, что полный заряд электронов сердцевин $\rho(0) = -(A^* - Z)$, как и должно быть для иона заряда $+Z$.

Чтобы найти неизвестные параметры модели A^* , B и r_c , можно попытаться сравнить $\rho(q)$ с соответствующей величиной, рассчитанной «из первых принципов», т. е. путем решения самосогласованных уравнений Шредингера для всех электронов сердцевин иона.

Заметим, что величина $\rho(q)$ играет важную роль в теории рассеяния рентгеновских лучей (так называемый атомный фактор рассеяния $f(q)$). Расчеты $f(q)$ производились многократно (см., например, (5-7)). Результаты расчетов представляются обычно в виде таблиц значений $f(q)$ в некоторых точках q_i . Мы воспользуемся этой информацией и в качестве критерия для определения параметров A , B и r_c будем требовать минимальности величины *

$$I = \sum_{(q_i)} (\tilde{f} - \tilde{\rho})^2, \quad (4)$$

где

$$\tilde{f} = f(q_i) - f(0); \quad \tilde{\rho} = \rho(q_i) - \rho(0).$$

Минимизируя величину (4) одновременно по трем параметрам, мы определили A^* , B и r_c для 29 элементов периодической системы (значения f брались из работ (5-7)). Результаты расчетов приведены в табл. 1.

Как видно из данных этой таблицы, значения A^* — эффективного заряда ядра обнаруживают интересную корреляцию:

$$A^* \approx A - \Delta A, \quad (5)$$

* Фактически мы требуем совпадения (в смысле минимальности I) «некулоновских» вкладов в распределении электронов истинного и модельного ионов.

где A — истинный заряд ядра (атомный номер элемента), а $\Delta A=0$ для элементов коротких периодов, 2 — для элементов IV периода, (2+8) — для элементов V периода и (2+8+8) и (2+8+18) — для элементов VI периода, т. е. величины ΔA для трех последних периодов равны числам электронов, находящихся в наиболее глубоких замкнутых электронных оболочках, отвечающих конфигурациям He, Ne, Ar и заполненных оболочек Cu.

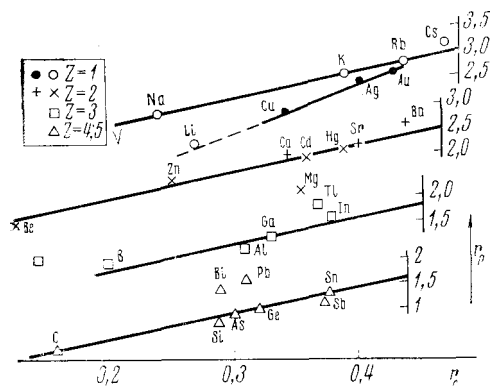


Рис. 1. Связь между величинами r_c и ионными радиусами Полинга r_p (значения r_p взяты из книги ⁽⁸⁾)

точках ($r < r_c$), по-видимому, не представляет интереса в задачах теории твердого тела.

Что касается найденных значений r_c , то они обнаруживают четкую корреляцию как с ионными радиусами Полинга r_p ⁽⁸⁾, так и с величинами R_A ,

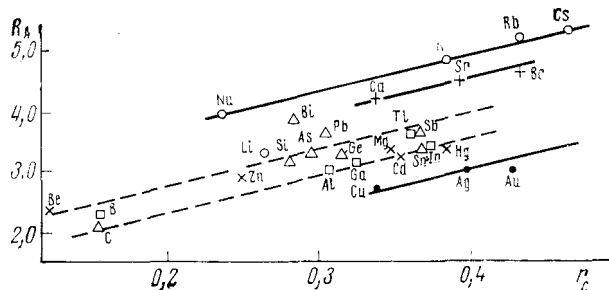


Рис. 2. Связь между величинами r_c и радиусами сфер атомного объема R_A (значения R_A взяты из книги ⁽²⁾)

характеризующими объем Ω_0 , приходящийся на один ион в кристалле соответствующего элемента ($R_A = (\frac{3}{4\pi}\Omega_0)^{1/3}$). Зависимости r_p и R_A от r_c представлены соответственно на рис. 1 и 2. Видно, что «выбросы» наблюдаются главным образом для тяжелых ионов Tl, Pb, Bi (для двух последних не выполняется также соотношение (5)), хотя в стороне от соответствующих прямых лежат также и точки, отвечающие легким элементам — Li и Mg.

Среднеквадратичная относительная погрешность

$$g = \sqrt{\sum_i \left(\frac{\bar{f} - \bar{p}}{\bar{f}} \right)^2 / \sum_i 1}$$

не превышает для всех элементов величины 0,01–0,05. Это, а также указанные выше корреляции, имеющие довольно ясный физический смысл,

позволяют надеяться, что предложенная модель с найденными параметрами является достаточно реалистичной.

В связи с этим обратим внимание на одно обстоятельство. С точки зрения физического смысла, выбор потенциала в виде (1) может показаться не наилучшим из возможных на данном классе функций. Действительно, можно было бы попытаться с самого начала исходить из распределения электронной плотности, задавая его, например, в виде

$$\rho(r) = K(1 + a_1 r + \dots)^2 e^{-r/r_c}, \quad (6)$$

где K — некоторая нормировочная константа, а вторая степень в множителе напоминает об «эффективной волновой функции», которую можно было бы ввести для описания всех $A^* - Z$ электронов сердцевин. Однако в этом случае поиск параметров с помощью критерия (4) приводит к значительно худшим результатам: указанные корреляции величин A^* и r_c отсутствуют, и среднеквадратичная погрешность g оказывается значительно большей. Причина преимущества модели (1) состоит, вероятно, в том, что, задаваясь с самого начала не плотностью, а потенциалом, мы некоторым эффективным образом включаем в рассмотрение и обменное взаимодействие электронов сердцевин, несмотря на то что в дальнейшем при определении $\rho(r)$ пользуемся уравнением Пуассона, а не некоторым более сложным, учитывающим обмен (см., например, (1)). Вероятно, интересно было бы исследовать этот вопрос подробнее, учитывая обменный потенциал явным образом, например в приближении Слэтера.

В заключение выражаем благодарность З. А. Гурскому и А. Я. Беленькому за обсуждение работы.

Институт металловедения и физики металлов
Центрального научно-исследовательского
института черной металлургии им. И. П. Бардина
Москва

Поступило
24 III 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. A. Harrison, Pseudopotentials in the Theory of Metals. N. Y., 1966; пер. У. Харрисон, Псевдопотенциалы в теории металлов, «Мир», 1968. ² Solid State Physics, Eds. F. Seitz, D. Turnbull, H. Ehrenreich, v. 24, N. Y., 1970; пер. В. Хейне, М. Коэн, Д. Уэйр, Теория псевдопотенциалов, «Мир», 1973. ³ Methods in Computational Physics, Ed. B. Alder, S. Fernbach, M. Rotenberg, v. 8, N. Y., 1968. ⁴ Г. Л. Краско, З. А. Гурский, Письма ЖЭТФ, т. 9, 596 (1969). ⁵ International Tables for X-ray Crystallography, v. 2, 1959. ⁶ D. T. Cromer, J. T. Waber, Acta crystallogr., v. 18, 104 (1965). ⁷ P. A. Doyle, P. S. Turner, Acta crystallogr., v. A24, 390 (1968). ⁸ L. Pauling, The Nature of Chemical Bonds, Cornell U. P., 1940; пер. Л. Паулинг, Природа химической связи, М. — Л., 1947.