

90

ОБ ОДНОМ МОДЕЛЬНОМ ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛЕ

Г.Л.Краско, З.А.Гурский

Развитие теории псевдопотенциалов [1] в последние годы показало, что во многих случаях модельным псевдопотенциалом должно быть отдано предпочтение перед так называемыми псевдопотенциалами "из первых принципов".

Наиболее универсальным из известных модельных псевдопотенциалов является, по-видимому, потенциал Хейнеу - Абаренкова - Анималу (ХАА) [2 - 5], в котором неизвестные параметры определяются из спектроскопических данных, т.е. экспериментальная информация о свойствах атомов данного металла учитывается на почти микроскопическом уровне.

Главный недостаток модельных потенциалов (в том числе и ХАА) состоит в том, что они обычно описываются в r -пространстве разрывной функцией. Вследствие этого их Фурье-образы (формфакторы) при больших q осциллируют и не обеспечивают достаточно быстрой сходимости рядов (или интегралов). Поэтому при вычислении сумм по обратному пространству приходится искусственно вводить довольно произвольный экспоненциальный демпфирующий фактор [4]. Этот недостаток оказывается наиболее существенным при изучении так называемых атомных свойств металлов (устойчивости кристаллических решеток, при расчетах фононных спектров, энергий связи, энергий различных дефектов и т.д.). В настоящей работе мы попытаемся построить такой модельный псевдопотенциал, который не обладал бы указанным недостатком, т.е. был непрерывным в r -пространстве.

Обозначим через $w^0(r)$ неэкранированный локальный псевдопотенциал, создаваемый одним ионом. Его формфактор

$$w^0(q) = \frac{1}{\Omega_0} \int d^3 r w^0(r) e^{iqr}, \quad (1)$$

где Ω_0 – атомный объем.

Пусть r_c – некоторый радиус, характеризующий размер области внутренних электронных оболочек. Очевидно, при $r \gg r_c$, любой модельный неэкранированный потенциал должен вести себя как кулонов-

ский, т.е. $w^0(r > r_c) = -Z/r$ (Z – валентность иона)¹⁾. Однако наиболее важной является область $r \leq r_c$, так как именно в этой области поведение потенциала определяет специфику данного металла. Известно [1], что из-за ортогональности волновых функций электронов проводимости и электронов внутренних оболочек в области $r \leq r_c$ притяжение частично или полностью компенсируется отталкиванием, так что при $r \rightarrow 0$ $w^0(r)$ может оказаться конечной величиной (это использовано в потенциале ХАА), однако знак ее заранее не известен. Поведение $w^0(r)$ в этой области определяет и характер зависимости $w^0(q)$ при $q \geq 1/r_c$. Можно показать [1], что функция $w^0(q)$ должна убывать при больших q не слабее, чем $1/q^4$. Это соответствует учету ортогональности волновой функции электрона проводимости и s -функций внутренних оболочек.

Таким образом, мы сформулировали некоторые требования, которым должны удовлетворять модельный псевдопотенциал и его формфактор. Радиальные волновые функции внутренних оболочек выражаются через произведения полиномов и экспонент, поэтому кажется разумным искасть $w^0(r)$ в классе экспоненциально-степенных функций. Нетрудно видеть, что указанным выше требованиям удовлетворяет простая функция²⁾

$$w^0(r) = Z \left\{ \frac{e^{-r/r_c} - 1}{r} + \frac{\alpha}{r_c} e^{-r/r_c} \right\} \quad (2)$$

и ее Фурье-образ:

$$w^0(q) = \frac{4\pi Z}{\Omega_0} \frac{(2\alpha - 1)(qr_c)^2 - 1}{q^2 [(qr_c)^2 + 1]^2}. \quad (3)$$

Для определения неизвестных параметров α и r_c необходимы два независимых уравнения. Заметим, что $w^0(r)$ есть, фактически, потенциал "псевдоиона" валентности Z . Естественно потребовать, чтобы энергия основного состояния электрона в поле этого модельного иона совпадала с соответственной энергией для истинного иона. Ины-

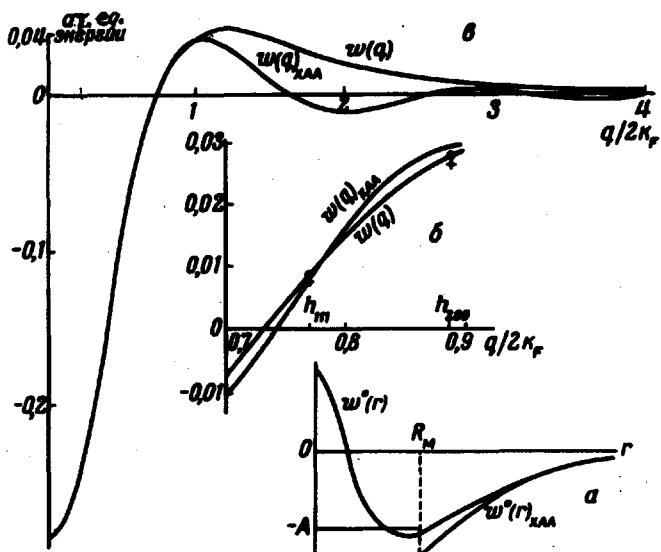
¹⁾ Здесь и в дальнейшем все величины измеряются в атомных единицах (ат. ед.).

²⁾ Отметим, что к тому же классу функций относится и модельный потенциал Филлипса – Клеймана [6], использовавшийся ими для описания полупроводников. Этот потенциал, однако, при $r \rightarrow 0$ не остается конечным.

ми словами, потенциал $w^0(r)$ должен удовлетворять радиальному уравнению Шредингера

$$\left(\frac{d^2}{2dr^2} - w^0(r) + E_s \right) \psi_0(r) = 0, \quad (4)$$

где E_s — первый ионизационный потенциал истинного иона валентности $Z = 1$, а $\psi_0(r)$ — волновая функция основного состояния.



Как известно, существуют эксперименты, из которых могут быть определены значения формфактора экранированного псевдопотенциала $w(q)$ на первых узлах обратной решетки. Приравнивая теоретическое и экспериментальное значение $w(q)$ в некотором узле обратной решетки h , получаем недостающее второе уравнение:

$$w(h) = \frac{w^0(h)}{\epsilon(h)} = w(h)_{\text{эксп}} \quad (5)$$

($\epsilon(q)$ — статическая диэлектрическая проницаемость электронного газа).

Система уравнений (4), (5) решалась на ЭЦВМ "Минск-22". Полученные для ряда элементов значения a и r_c представлены в таблице. Там же приведены экспериментальные и теоретические значения формфакторов, в том числе и для потенциала ХАА (значения, удовлетворяющие уравнению (5), подчеркнуты). Величины E_s в (4) принимались равными соответствующим спектроскопическим значениям для свободных ионов (для Pb, как и в работе [5], учитывалась поправка на спин-ор-

Z	Ω_0	σ	r_c	$q_0 X_{AA}$	q_0	$q = h(10\bar{1}0)$		$q = h(0002)$		$q = h(10\bar{1}1)$	
						$w(q)_{\text{ЭКС}}$	$w(q)_{XAA}$	$w(q)$	$w(q)_{\text{ЭКС}}$	$w(q)_{XAA}$	$w(q)$
Mg 2	155,9	2,588	0,427	1,14	1,146	$\pm 5 \cdot 10^{-4} [11]$	$5 \cdot 2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 5 \cdot 10^{-3}$	$\pm 0,010 [11]$	$0,0127$	$0,0120$
Zn 2	102,0	5,929	0,242	1,42	1,255	$\pm 0,024 [8]$	$0,0056$	$0,024$	$\pm 0,018 [8]$	$-0,0082$	$0,0124$
$q = h(11\bar{1})$											
						$w(q)_{\text{ЭКС}}$	$w(q)_{XAA}$	$w(q)$	$w(q)_{\text{ЭКС}}$	$w(q)_{XAA}$	$w(q)$
									$\pm 0,0281 [9]$	$0,0297$	$0,0281$
Al 3	111,3	2,665	0,355	1,35	1,354	$\pm 0,00895 [9]$	$0,0078$	$0,00893$	$\pm 0,0265 [8]$		
In 3	175,3	2,674	0,362	1,32	1,326	$\pm 0,0256 [8]$	$-0,0156$	$-0,0108$	$\pm 0,0103 [8]$	$0,0171$	$0,0098$
Pb 4	203,4	3,929	0,254	1,50	1,506	$-0,0421 [12]$	$-0,042$	$-0,042$	$-0,0194 [12]$	$-0,0155$	$-0,0170$

битальное взаимодействие); функция $\epsilon(q)$ с обменными и корреляционными поправками принималась такой же, как и в [4].

Для рассмотренных металлов $a > 1$; как видно из (1), это означает, что в области $r < r_c$ электроны испытывают не притяжение, а отталкивание. На рис. 1, а для сравнения схематически изображены $w^0(r)$ и $w^0(r)_{ХАА}$. На рис. 1, б, в показаны формфактор нашего потенциала $w(q)$ и $w(q)_{ХАА}$ для Al. Точками и крестиками отмечены экспериментальные значения, взятые соответственно из работ [9] и [8].

Важной характеристикой псевдопотенциала является величина q_0 — нуль $w(q)$ (для формфактора ХАА — первый нуль) [7]. Как видно из таблицы, значения q_0 , отвечающие нашему потенциалу, и q_0 ХАА очень близки (последние считаются надежными и по ним часто производится "подгонка" других модельных потенциалов). Видно также, что значения $w(q)$ на тех узлах, которые не использовались в (5), хорошо согласуются с соответствующими экспериментальными значениями.

Можно надеяться, что предложенный модельный псевдопотенциал окажется полезным при изучении ряда свойств металлов, в том числе — атомных свойств.

Авторы выражают благодарность Г.П.Мотулевич и Л.В.Келдышу за обсуждение работы.

Институт metallurgии
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
15 апреля 1969 г.

Литература

- [1] W. A. Harrison. Pseudopotentials in the Theory of Metals
W. A. Benjamin, Inc. N. Y.-Amst., 1966. (У. Харрисон. Псевдопотенциалы в теории металлов. М., Изд. Мир, 1968).
- [2] V. Heine, I. Abarenkov. Phil. Mag., 9, 451, 1964.
- [3] A. O. E. Animalu, V. Heine. Phil. Mag., 12, 1249, 1965.
- [4] A. O. E. Animalu. Proc. Roy. Soc., A294, 376, 1966.
- [5] A. O. E. Animalu. Phil. Mag., 13, 53, 1968.
- [6] J. C. Phillips, L. Kleinman. Phys. Rev., 116, 287, 1959.
- [7] N. W. Ashcroft. J. Phys. C. (Proc. Roy. Soc.), 1, Ser. 2, 232, 1968.

- [8] Г.П.Мотулевич. УФН, 97, 211, 1969.
 - [9] N. W. Ashcroft. Phil. Mag., 8, 2055, 1963.
 - [10] Р.Т.Мина, М.С.Хайкин. ЖЭТФ, 51, 62, 1966.
 - [11] J. B. Ketterson, R. W. Stark. Phys. Rev., 156, 748, 1967.
 - [12] J. B. Anderson, A. V. Gold. Phys. Rev., 139, A1459, 1965.
-