ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 1, № 2 (1997) с. 279–281

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 1, No 2 (1997) p. 279–281

РІВНОВАЖНІ АТОМНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЕРЕХІДНИХ ТА РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ

П. М. Якібчук
Львівський державний університет імені Івана Франка, кафедра теоретичної фізики
Україна, UA–290005, Львів, вул. Драгоманова, 12
(Отримано 16 грудня 1996)

У рамках раніше запропонованого нелокального модельного потенціялу отримано формули для розрахунку повної енергії зв'язку і рівноважних атомних радіусів для перехідних та рідкісноземельних металів. Для ілюстрації цього підходу виконано числовий розрахунок вказаних характеристик для 4d-перехідних металів.

Ключові слова: формфактор псевдопотенціялу, енергія зв'язку.

PACS number(s): 05.20.-y, 03.30.+p

У праці [1] на підставі концепції повністю ортогоналізованих плоских хвиль [2] та методу фазових функцій ми встановили структуру модельного потенціялу (МП) перехідних та рідкісноземельних металів. Становить інтерес з використанням цього МП розрахувати такі атомні властивості перехідних та рідкісноземельних металів, як повна енергія зв'язку $E_{\text{зв}}$ та рівноважні атомні радіуси R_a.

У другому порядку теорії збурень за МП повну енергію зв'язку можна записати так:

$$E_{\text{зв}} = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + E^{(i)}. \qquad (1)$$

Тут $E^{(0)} = \frac{3}{10}Z^* k_F^2 + E_{\text{обм}-\text{кор}}$ — енергія взаємодіючого однорідного електронного газу (в атомних одиницях на йон), Z^* — ефективна валентність; k_F — хвильовий вектор Фермі; $E_{\text{обм}-\text{кор}}$ — обмінно–кореляційна енергія, для якої використано наближення Нозьєра–Пайнса [3]

$$E_{\text{обм}-\text{кор}} = -\frac{0.458}{r_s}Z^* + \frac{Z^*}{2}\left[-0.115 + 0.031\ln r_s\right], \qquad (2)$$

де $r_s = \left(\frac{3\Omega_0}{4\pi Z}\right)^{\frac{1}{3}}$ — параметр Гелл–Манна–Бракнера, $E^{(i)}$ — енергія йонної підсистеми, яку можна записати у вигляді [4]

$$E^{(i)} = \frac{Z^{*2} a_M}{R_a} + \frac{1}{2N}\sum_{\mathbf{R}\neq\mathbf{R}'}\left[V_{i-i}\left(\mathbf{R},\mathbf{R}'\right) - \frac{Z^{*2}}{|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|}\right]. \qquad (3)$$

Перший доданок у (3) — електростатична енергія ґратки точкових йонів, поміщених у компенсуючий однорідний фон (a_M — стала Маделунґа, R_a — рівноважний атомний радіус). Другий доданок — енергія взаємодії йонних залишків без кулонівської взаємодії точкових йонів. У випадку перехідних та рідкісноземельних металів врахування цього доданка є обов'язковим, оскільки в цих металах наявне перекриття зовнішніх (d- або f-) орбіталей. Взаємодію йонних залишків можна врахувати за допомогою потенціялів $V_{i-i}(R)$, визначених теоретично з перших принципів або шляхом апроксимації $\left\{V_{i-i}(R) - (z^*)^2/R\right\}$ потенціялом відштовхування типу потенціялу Борна–Майєра $v_{\text{Б}-\text{М}}(r) = a\exp(-r/\rho)$. Енергію, що відповідає цьому потенціялу відштовхування, можна записати у вигляді

$$E_{\text{Б}-\text{М}} = \frac{\Omega_0}{8\pi}\sum_{\mathbf{h}}|S(\mathbf{h})|^2\frac{1-\varepsilon(h)}{\varepsilon^*(h)}\left[v^0_{\text{Б}-\text{М}}(h)\right]^2, \qquad (4)$$

де $v^0_{\text{Б}-\text{М}}(q)$ — фур'є–зображення потенціялу Борна–Майєра,

$$v^0_{\text{Б}-\text{М}}(q) = \frac{8\pi\rho^3 a}{\Omega_0}\frac{1}{\left[1+(q\rho)^2\right]^2}, \qquad (5)$$

$$S(q) = \frac{1}{N}\sum_j \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{R}_j),$$

$S(q)$ — структурний фактор (N — кількість йонів, R_j — координата j-го йона). Діелектричні проникності перехідних (рідкісноземельних) металів без урахування ($\varepsilon(q)$) та з урахуванням ($\varepsilon^*(q)$) обмінно–кореляційних ефектів визначаються формулами [5]

$$\varepsilon(q) = 1 - \frac{8}{\pi^2 q^2}\left\{\int\limits_{k_s\le k_F} d^3\mathbf{k}_s\frac{\cos^2\frac{\beta(k_s)}{2}}{k_s^2 - |\mathbf{k}_s+\mathbf{q}|^2} + \int\limits_{k_{d(f)}\le k_{D(F*)}} d^3\mathbf{k}_{d(f)}\frac{\sin^2\frac{\beta\left(k_{d(f)}\right)}{2}}{k^2_{d(f)} - \left|\mathbf{k}_{d(f)}+\mathbf{q}\right|^2}\right\}, \qquad (6)$$

$$\varepsilon^*(q) = 1 + \{\varepsilon(q) - 1\}(1 + \chi(q)).$$

Функція $\chi(q)$ враховує поправки на обмін та кореляцію між електронами провідності. Параметр $\beta\,(k)$ враховує гібридизацію s і $d(f)$ електронів [2]. Інтеґрування в (6) відбувається за квазіімпульсами $\mathbf{k}_s$ та $\mathbf{k}_{d(f)}$, які характеризують стани валентних електронів в s- та $d(f)$-зонах, а $\mathbf{k}_F$ та $\mathbf{k}_{D(F^*)}$ — граничні значення цих імпульсів.

Енергію $E^{(1)}$, яку можна інтерпретувати як енергію взаємодії однорідного розподілу електронів провідності з йоним залишком з урахуванням гібридизації s- та $d(f)$-зон, що наявне в перехідних (рідкісноземельних) металах, можна записати в такій формі:

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= Z^* \lim_{q\to 0}\left(\omega^{(0)}_{\text{МП}}\,(q,k) + \frac{4\pi(z^*)^2}{\Omega_0 q^2}\right) \\ &+ \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}}\left\{\langle \mathbf{k}|\,\Delta\,|d\rangle\,\langle d\,|\mathbf{k}\rangle\right. \\ &+ \left.\langle \mathbf{k}\,|d\rangle\,\langle d|\,\Delta\,|\mathbf{k}\rangle + \langle \mathbf{k}|\,\omega^{\text{гібр}}\,|\mathbf{k}\rangle\right\} \\ &\times\left(1 - \sum_{\mathbf{R}}\sum_{m}\beta^m_{\mathbf{R}}\cos\mathbf{kR}\right). \end{aligned} \tag{7}$$

Тут $\omega^{(0)}_{\text{МП}}\,(k,q)$ — неекранований формфактор затравочного МП, в полі якого використовують МП [6]

$$\omega\,(r) = -\frac{z}{r} + \sum_{l=0}^{l_0}\left(A_l + \frac{z}{r}\right)e^{-\frac{r}{R_l}}\hat{P}_l \tag{8}$$

Його параметри A_l і R_l визначали з розв'язку фазового рівняння та умови існування зв'язаних станів [1].

В останньому доданку формули (7) достатньо підсумовувати лише за двома координатними сферами [4], оскільки інтеґрали перекриття $\beta^*_{RR'}$ швидко спадають до нуля. Зауважимо, що вибравши апроксимацію

$$\Psi^{(\text{розрах})}_{d(f)} = \gamma r^2\exp\left(-\mu r\right)Y_{d(f)},$$

інтеґрали $\beta^a_R(\alpha = \sigma,\pi,\delta)$ можна визначити аналітично [2]. При цьому параметри μ і γ необхідно підібрати так, щоб функція $\Psi^{(\text{розрах})}_{d(f)}$ якнайкраще узгоджувались з $\Psi_{d(f)}$, отриманою в [1].

Останній доданок в $E_{\text{зв}}$ — це енергія зонної структури

$$E_{\text{зон.стр.}} = \frac{\Omega_0}{8\pi}\sum_{\mathbf{h}}\left|S\,(\mathbf{h})\right|^2F\,(\mathbf{h})\,. \tag{9}$$

Підсумовування в (9) відбувається за векторами зворотної ґратки. Для перехідних (рідкісноземельних) металів характеристична функція зонної структури $F(q)$ визначається формулою

$$\begin{aligned} F(q) = \frac{\Omega_0 q^2}{8\pi}&\left\{\frac{1-\varepsilon(q)}{\varepsilon^*(q)}\left[v_q + v_{\text{гібр}}(q) + \delta V_{d(f)}(q)\right]^2\right. \\ &+\left.\frac{2\varepsilon(q)}{\varepsilon^*(q)}g(q)\left[v_q + v_{\text{гібр}}(q) + \delta V_{d(f)}(q)\right] + \left[1 - \frac{\chi(q)}{\varepsilon^*(q)}\right]\varepsilon(q)g^2(q) + h(q)\right\}. \end{aligned} \tag{10}$$

Потенціал v_q — фур'є–зображення кулонівського потенціялу, $\delta V_{d(f)}$ зумовлений відхиленням густини $d(f)$-електронів у кристалі відносно густини ізольованого йона [5]

$$\delta V_{d(f)}(q) = \frac{4\pi S(q)}{\Omega q^2}\left\{\sum_{\mathbf{k}_s\le\vec{k}_f}\sin^2\frac{\beta(k_s)}{2} + \sum_{k_{d(f)}\le k_{D(F^*)}}\left(\cos^2\frac{\beta(k_{d(f)})}{2} - 1\right)\int\frac{1}{r^2}P^2_{nd}(r)\frac{\sin(qr)}{qr}dr\right\}. \tag{11}$$

Тут $P_{nd}(r)$ — радіяльна частина хвильової функції. Потенціал $v_{\text{гібр}}(q)$ зумовлений флюктуацією електронної густини внаслідок гібридизації s- і $d(f)$-електронів [5]

$$v_{\text{гібр}}(q) = \frac{4\pi S(q)}{\Omega q^2}\left\{\sum_{k_{d(f)}\le k_{D(F^*)}}\sin\beta(k_{d(f)})n_{s-d(f)}(\mathbf{q} + k_{d(f)}) - \sum_{\mathbf{k}_S\le\vec{k}_F}\sin\beta(k_S)n_{s-d}(\mathbf{q} + \mathbf{k}_s)\right\}, \tag{12}$$

де $n_{s-d}(\mathbf{q}+\mathbf{k}) = \frac{1}{\Omega}\int e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{k})\mathbf{r}}\psi_{d(f)}(\mathbf{r})d\mathbf{r}$.

У формулі (10) через $g(q)$ та $h(q)$ позначені такі функції:

$$g(q) = -\frac{4}{\pi q^3 \varepsilon(q)} \left[\int_0^{k_F} f(kq) \ln \left| \frac{q-2k}{q+2k} \right| kdk + \int_{k_F}^{k_{D(F^*)}} \sin^2 \frac{\beta(k)}{2} f(kq) \ln \left| \frac{q-2k}{q+2k} \right| kdk \right], \tag{13}$$

$$h(q) = -\frac{4}{\pi q^3} \left[\int_0^{k_F} f^2(kq) \ln \left| \frac{q-2k}{q+2k} \right| kdk + \int_{k_F}^{k_{D(F^*)}} \sin^2 \frac{\beta(k)}{2} f^2(kq) \ln \left| \frac{q-2k}{q+2k} \right| kdk \right]. \tag{14}$$

Функція $f(k,q)$, що фігурує у формулах (13) та (14), задається сумою складових, що описують потенціяльну взаємодію $\omega^{\text{пот}}(k,q)$, додаткову $\omega_{\text{дод}}(k,q)$, резонансну $\omega^0_{\text{рез}}(k,q)$ та спін–орбітальну $\omega^{s-o}(k,q)$, визначена в [1].

За наведеною схемою можна розрахувати повну енергію зв'язку перехідних та рідкісноземельних металів. Рівноважні атомні радіуси R_a вибирали як такі значення R_a, при яких повна енергія зв'язку є мінімальною. Для ілюстрації цього підходу в таблиці наведені результати числового розрахунку енергії зв'язку та рівноважних атомних радіусів для 4d-перехідних металів.

Добре узгодження розрахованих величин з відповідними експериментальними даними свідчать про реальність запропонованого нами нелокального МП для опису електрон–йонної взаємодії в перехідних металах.

На закінчення автор висловлює подяку професорові І. О. Вакарчуку за постійний інтерес до цієї роботи та науковому співробітнику В. В. Фурману за допомогу в числових розрахунках.

Йон	Рівноважний атомний радіус, а.о.е.		Енергія зв'язку, Ry/атом	
	Розрах.	Експ. [7]	Розрах.	Експ. [7]
Rh^{+3}	4.373	4.554	2.820	2.810
Y^{+3}	3.194	3.163	3.747	3.761
Zr^{+4}	6.172	6.239	3.357	3.348
Mo^{+6}	17.531	17.702	2.930	2.929

Таблиця. Повна енергія зв'язку і рівноважні атомні радіуси 4d-перехідних металів.

[1] В. В. Фурман, П. М. Якібчук, Журн. фіз. досл. **1**, 134 (1996).

[2] И. Р. Юхновский, З. А. Гурский, *Кватово-статистическая теория неупорядоченных систем* (Наукова думка, Киев, 1991).

[3] Д. Пайнс, Ф. Нозьер, *Теория квантовых жидкостей* (Мир, Москва, 1967).

[4] М. И. Жовтанецкий, З. А. Гурский, Я. И. Дутчак, П. М. Якибчук, Металлофизика **5**, № 3, 16 (1983).

[5] М. І. Жовтанецький, П. М. Якібчук, В. В. Фурман. Вісн. Львів. ун-ту. Сер. фіз. **19**, 3 (1985).

[6] Я. Й. Дутчак, П. М. Якібчук, М. І. Жовтанецький, Укр. физ. журн. **21**, 34 (1976).

[7] В. Г. Самсонов, *Свойства элементов. Физические свойства (Справочник)* (Металлургия, Москва, 1976).

EQUILIBRIUM ATOMIC PROPERTIES OF TRANSITION AND RARE–EARTH METALS

P. M. Yakibchuk
Lviv State University, Chair for Theoretical Physics
12 Drahomanov Str., Lviv, UA–290005, Ukraine

Within the framework of the recently proposed nonlocal model potential the formulas for binding energy and equilibrium atomic radia of transition and rare–earth metals are received. Numerical calculation of the above characteristics for the 4d-transition metals is carried out for such an approach.