ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 1, № 1 (1996) с. 134–147

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 1, No 1 (1996) p. 134–147

ПСЕВДОПОТЕНЦІАЛ У МЕТОДІ ФАЗОВИХ ФУНКЦІЙ. СТРУКТУРА МОДЕЛЬНОГО ПСЕВДОПОТЕНЦІАЛУ ПЕРЕХІДНИХ ТА РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ

В. В. Фурман, П. М. Якібчук
Львівський державний університет імені Івана Франка, кафедра теоретичної фізики
Україна, 290005, Львів, вул. Драгоманова, 12
(Отримано 1 березня 1996)

Ґрунтуючись на формалізмі методу фазових функцій та теорії розсіяння запропоновано критерії побудови модельних псевдопотенціалів для перехідних та рідкісноземельних металів з урахуванням ефектів гібридизації та релятивістських ефектів, зокрема спін–орбітальної взаємодії. На підставі умови існування зв'язаних станів отримано фазове рівняння для парціальної амплітуди розсіяння на псевдопотенціалі та асимптотики, які справедливі для різних модельних псевдопотенціалів. З аналізу поведінки амплітуди розсіяння визначено загальну структуру псевдопотенціалів перехідних та рідкісноземельних металів.

Ключові слова: амплітуда розсіяння, модельний псевдопотенціал, гібридизація, спін–орбітальна взаємодія

PACS number(s): 71.10.+x; 34.80.Kw; 61.14.Dc

ВСТУП

Упродовж останніх років ведуться інтенсивні дослідження властивостей перехідних та рідкісноземельних металів методом псевдопотенціалу [1–9]. Насамперед слід назвати праці Моріарті [1, 2, 10–12], в яких була розвинена теорія псевдопотенціалів з "перших принципів" і проведені числові розрахунки таких властивостей, як енергія зв'язку, потенціалів міжйонної взаємодії, фононних спектрів та інше. Все ж проблема узагальнення методу псевдопотенціалу з "перших принципів" на випадок металів з незаповненими d- (або f-) оболонками залишається не до кінця вирішеною [3–6, 13]. Щодо цього слід відзначити клас псевдопотенціалів, які зберігають норму [8, 14–18] та ультрам'які псевдопотенціали [19].

У теорії перехідних та рідкісноземельних металів актуальною є задача побудови "слабких" модельних потенціалів, формфактори яких швидко б спадали до нуля при великих значеннях імпульсів розсіяння, що дало б змогу ефективно застосовувати теорію збурень [5, 7, 9]. У методі модельного псевдопотенціалу (МП) найбільш важливим аспектом є побудова апріорного МП. Цього можна досягти, якщо для визначення параметрів МП використовувати таку експериментальну інформацію, яка безпосередньо не пов'язана з досліджуваними за допомогою даного МП характеристиками [20–21].

Дуже плідним виявляється поєднання концепції псевдопотенціалів з теорією розсіяння [5, 22]. Аналітичність амплітуди розсіяння та матриці розсіяння при використанні псевдопотенціалу накладає певні вимоги на його структуру та спосіб представлення. При дійсних значеннях хвильового вектора $\mathbf{k}$ амплітуда розсіяння визначає парціальний переріз розсіяння, а в комплексній площині змінної $\mathbf{k}$ описує стаціонарні та квазістаціонарні зв'язані стани системи. Полюси парціальної амплітуди розсіяння, які лежать на додатній уявній півосі, відповідають енергіям зв'язаних станів. Автори [23–25] відмітили, що методом фазових функцій можна отримати критерій існування зв'язаних станів при розв'язуванні рівняння Шредінґера з заданим потенціалом. Оскільки псевдохвильова функція повинна бути гладкою, що відповідає існуванню не більше ніж одного зв'язаного стану, то такий критерій дає змогу накласти певні вимоги на псевдопотенціал. Останні можна використати для визначення параметрів МП.

Представлення плоских хвиль дає змогу виразити повну матрицю розсіяння та диференціальний переріз розсіяння через фази розсіяння на псевдопотенціалі. Особливості поведінки матриці та амплітуди розсіяння [26–29] для комплексних значень енергії можна використати для побудови псевдопотенціалу перехідних та рідкісноземельних металів з урахуванням ефектів гібридизації. Умова збереження парності для елементів матриці розсіяння з врахуванням спіну дає змогу врахувати спін–орбітальну взаємодію у псевдопотенціалі.

I. ЗВ'ЯЗОК МІЖ АМПЛІТУДОЮ РОЗСІЯННЯ І ФОРМФАКТОРОМ ПСЕВДОПОТЕНЦІАЛУ

У методі МП ефективний потенціал електрон–йонної взаємодії апроксимується деякою операторною функцією, яка містить невідомі параметри [20–22]

$$W(\mathbf{r}) = V(r) + \sum_{l=0}^{L_0} f_l(\mathbf{r}, \mu_1^l, \mu_2^l, ..)\hat{P}_l, \tag{1.1}$$

де як $V(r)$ найчастіше вибирають кулонівський потенціал притягання для йона з валентністю z; $f_l(\mathbf{r}, \mu_1^l, \mu_2^l, ..)$ — модельна функція, за допомогою якої описують відштовхування валентного електрона від заповнених внутрішніх оболонок; $\left\{\mu_i^l\right\}_{i=1,N}$ —

набір параметрів даного МП, які визначають з відповідно вибраних умов, що забезпечують побудову "слабкого" МП; $\hat{P}_l$ — проекційний оператор, який проектує хвильові функції електронів провідності на підпростір хвильових функцій електронів йонного залишку; а L_0 — максимальне значення орбітального квантового числа, для якого існують зв'язані стани в йонному залишку. Завдяки наявності в псевдопотенціалі проекційного оператора $\hat{P}_l$; радіальне рівняння Шредінґера розбивається на L_0 рівнянь

$$\left\{\frac{1}{2r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\right)-\left[W_l(r)+\frac{l(l+1)}{2r^2}-E_l\right]\right\}\Re_l(r)=0,$$

які з урахуванням того, що

$$\Re_l(r)=\frac{1}{r}\Psi_l(r),$$

можна записати так:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2}-\frac{l(l+1)}{r^2}-2(W_l(r)-E_l)\right]\Psi_l(r)=0, \qquad (1.2)$$

де

$$W_l(r)=-\frac{z}{r}+f_l(r,\mu_1^l,\mu_2^l,..)$$

l-компонента МП. Псевдохвильову функцію $\Psi_l(r)$ можна представити у вигляді лінійної комбінації [23–25] розв'язків вільного рівняння Шредінґера

$$\Psi_l(r)=4\pi i^l\exp\{i\delta_l(k,r)\}$$
$$\times\{\cos\delta_l(k,r)j_l(kr)-\sin\delta_l(k,r)n_l(kr)\},$$

якими є функції Рікатті–Беселя:

$$j_l(kr)=\sqrt{\frac{\pi kr}{2}}J_{l+1/2}(kr),$$

$$n_l(kr)=\sqrt{\frac{\pi kr}{2}}J_{-l-1/2}(kr).$$

Згідно з методом фазових функцій [23–25], рівняння Шредінґера для псевдохвильової функції $\Psi_l(r)$ зводиться до фазового рівняння з псевдопотенціалом $W_l(r)$:

$$\frac{d\delta_l(k,r)}{dr}=-\frac{2W_l(r)}{k}$$
$$\times\{\cos\delta_l(k,r)j_l(kr)-\sin\delta_l(k,r)n_l(kr)\}^2, \qquad (1.3)$$

причому, фазова функція, яка є результатом дії $W_l(r)$ на псевдохвильову функцію $\Psi_l(r)$, задовольняє початкову умову $\delta_l(k,0)=0$, а $k=\sqrt{2E_l}$. Розв'язок рівняння (1.3) повністю визначається парціальною складовою МП. Знайдемо зв'язок між парціальною амплітудою розсіяння і відповідною складовою МП у металі. Аналогом рівняння (1.2) для кристала буде таке рівняння:

$$(E-\hat{H}_0)\Psi=\hat{W}\Psi, \qquad (1.4)$$

з псевдопотенціалом

$$\hat{W}(\mathbf{r})=\sum_{R_j}\hat{w}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j).$$

У стаціонарних процесах розсіяння хвильову функцію на великих відстанях від розсіюючого центру прийнято представляти у вигляді суперпозиції падаючої та розсіяної хвилі.

Розв'язок (1.4) можна виразити через розв'язок незбуреної задачі $\Phi(\mathbf{r})$ таким чином:

$$\Psi(\mathbf{r})=\Phi(\mathbf{r})+\int d\mathbf{r}'G(\mathbf{r}-\mathbf{r}')W(\mathbf{r}')\Psi(\mathbf{r}'). \qquad (1.5)$$

Якщо функцію Ґріна взяти у вигляді розбіжної хвилі, а для $\Phi(\mathbf{r})$ скористатися однохвильовим наближенням $\Phi(\mathbf{r})=|\mathbf{k}\rangle$, де $|\mathbf{k}\rangle=\exp[i\mathbf{kr}]/\Omega$, то

$$\Psi_{\mathbf{k}}^{(+)}(\mathbf{r})=|\mathbf{k}\rangle-\frac{1}{2\pi}\int d\mathbf{r}'\frac{e^{i\mathbf{k}|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}W(\mathbf{r}')\Psi_{\mathbf{k}}^{(+)}(\mathbf{r}'). \quad (1.6)$$

Тоді асимптотику псевдохвильової функції запишемо так:

$$\Psi_{\mathbf{k}}^{(+)}(\mathbf{r})\,|_{r\to\infty}=|\mathbf{k}\rangle+F(\mathbf{k},\mathbf{k}')\frac{e^{i\mathbf{kr}}}{r}, \qquad (1.7)$$

де амплітуда розсіяння $F(\mathbf{k},\mathbf{k}')$ виражається через потенціал електрон–йонної взаємодії (МП у нашому випадку)

$$F(\mathbf{k},\mathbf{k}')=-\frac{1}{2\pi}\int dre^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}}\hat{W}(\mathbf{r})\Psi_{\mathbf{k}}^{(+)}(\mathbf{r}). \qquad (1.8)$$

Оскільки псевдохвильова функція є розв'язком рівняння Ліппмана–Швінґера

$$\Psi_{\mathbf{k}}^{(+)}=\Phi+\frac{1}{E-\hat{H}_0+i0}\hat{W}\Psi_{\mathbf{k}}^{(+)}, \qquad (1.9)$$

то оператор переходу $\hat{T}$, який відповідає за взаємодію

$$\hat{W}\Psi_{\mathbf{k}}^{(+)}=\hat{T}\Phi,$$

має таке означення:

$$\Psi^{(+)} = \Phi + \frac{1}{E - \hat{H}_0 + i0}\hat{T}\Phi. \qquad (1.10)$$

Формула (1.10) дає змогу визначити взаємозв'язок між амплітудою розсіяння та оператором переходу ($\hat{T}$-матрицею)

$$F(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = -\frac{1}{2\pi}\left\langle \mathbf{k}\right| \hat{T} \left|\mathbf{k}'\right\rangle. \qquad (1.11)$$

Амплітуда $F(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ і матриця $\hat{S}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$, визначені на ізоенергетичній поверхні, пов'язані між собою співвідношенням

$$F(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \frac{i}{2k}\sum_l (2l+1)\{1 - S_l(\mathbf{k}, \mathbf{k}')\}P_l(\cos(\vartheta)), \qquad (1.12)$$

де $\vartheta-$ кут розсіяння; $P_l(\cos\vartheta)$ — поліном Лежандра. Очевидно, що особливості матриці розсіяння та її діагональних елементів $S_l(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ будуть одночасно особливостями парціальних амплітуд розсіяння $F_l(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$.

Рівняння Ліппмана–Швінґера для псевдопотенціалу в імпульсному представленні можна записати [26, 27]:

$$\left\langle \mathbf{k}'\right| \hat{T}(E) \left|\mathbf{k}\right\rangle = \left\langle \mathbf{k}'\right| W \left|\mathbf{k}\right\rangle + \frac{1}{4\pi^3}\int \frac{d\mathbf{q}}{2E - q^2}\left\langle \mathbf{k}'\right| W \left|\mathbf{q}\right\rangle \left\langle \mathbf{q}\right| \hat{T}(E) \left|\mathbf{k}\right\rangle. \qquad (1.13)$$

Зі спектрального представлення для $\hat{T}$-матриці випливає, що амплітуда розсіяння має полюси, які належать до дискретного спектра і є зв'язаними станами системи ($E < 0$). Резонансам амплітуди розсіяння з комплексними значеннями енергії $E = E_r - i\gamma_r$ відповідають квазідискретні стани, а розріз вздовж додатної дійсної осі відноситься до неперервного спектра системи ($E > 0$).

Парціальна складова матриці переходу пов'язана з l-компонентою формфактора псевдопотенціалу рівнянням

$$\left\langle \mathbf{k}'\right| T_l(E) \left|\mathbf{k}\right\rangle = \left\langle \mathbf{k}'\right| W_l \left|\mathbf{k}\right\rangle + \frac{1}{4\pi^2}\int \frac{d\mathbf{q}}{2E - q^2}\left\langle \mathbf{k}'\right| W_l \left|\mathbf{q}\right\rangle \left\langle \mathbf{q}\right| T_l(E) \left|\mathbf{k}\right\rangle, \qquad (1.14)$$

де $\left\langle \mathbf{k}\right| W_l \left|\mathbf{k}'\right\rangle$ — l-компонента формфактора МП. Аналогічно парціальну амплітуду розсіяння можна записати у вигляді

$$\left\langle \mathbf{k}'\right| F_l(E) \left|\mathbf{k}\right\rangle = -\frac{4\pi}{\Omega}\left\langle \mathbf{k}'\right| W_l \left|\mathbf{k}\right\rangle + \frac{1}{2\pi^2}\int \frac{d\mathbf{q}}{2E - q^2}\left\langle \mathbf{k}'\right| W_l \left|\mathbf{q}\right\rangle \left\langle \mathbf{q}\right| F_l(E) \left|\mathbf{k}\right\rangle). \qquad (1.15)$$

Як відомо, екранований формфактор нелокального МП визначається співвідношенням [20–22]

$$\left\langle \mathbf{k}\right| W \left|\mathbf{k}+\mathbf{q}\right|\rangle = \frac{V(q)}{\varepsilon^*(q)} + f(|\mathbf{k}|, |\mathbf{k}+\mathbf{q}|) + \left(1 - \frac{\varphi(q)}{\varepsilon^*(q)}\right) g(q), \qquad (1.16)$$

де

$$g(q) = \frac{4}{\pi^2 q^2 \varepsilon(q)}\int_{k_f} d\mathbf{k}\, f(|\mathbf{k}|, |\mathbf{k}+\mathbf{q}|)/(\mathbf{k}^2 - |\mathbf{k}+\mathbf{q}|)$$

функція, що враховує екранування нелокальної складової МП

$$f(|\mathbf{k}|, |\mathbf{k}+\mathbf{q}|) = \frac{4\pi}{\Omega_0}\sum_l (2l+1)\int_0^\infty f_l(r) j_l(|\mathbf{k}| r) j_l(|\mathbf{k}+\mathbf{q}| r) r^2 dr,$$

а

$$V(q) = -\frac{4\pi z}{\Omega_0 q^2}$$

фур'є–зображення кулонівського потенціалу.

Діелектрична проникність електронів провідності, у якій обмінно–кореляційні ефекти враховуються за допомогою функції $\varphi(q)$, задана таким чином:

$$\varepsilon^*(q) = 1 + \frac{4\pi}{q^2}\Pi(q),$$

$$\Pi(q) = \frac{k_f}{\pi^2}\frac{\chi(x)}{1-(4\mu^2/x^2)\varphi(q)\chi(x)},$$

де $\mu^2 = 1/\pi k_f$, $x = q/k_f$.

Тут функція $\chi(x)$ визначається через діелектричну функцію Лінхарда

$$\varepsilon(q) = 1 + \frac{1}{2\pi k_f \eta^2}\left(\frac{1-\eta^2}{2\eta}\ln\left|\frac{1+\eta}{1-\eta}\right| + 1\right)$$

з $\eta = q/2k_f$ співвідношенням

$$\chi(x) = \varepsilon(q) - 1.$$

Згідно з (1.16) матричний елемент l-ї компоненти МП має такий вигляд:

$$\langle \mathbf{k}\,|W_l\,|\mathbf{k}+\mathbf{q}|\,\rangle = \frac{V(q)}{\varepsilon^*(q)} + f_l(|\mathbf{k}|\,,|\mathbf{k}+\mathbf{q}|) + \left(1-\frac{\varphi(q)}{\varepsilon^*(q)}\right)g(q). \tag{1.17}$$

Враховуючи вираз (1.17) для l-компоненти формфактора МП, інтегральне рівняння (1.15) для парціальної амплітуди можна переписати так:

$$\langle \mathbf{k}+\mathbf{q}|\,F_l(E)\,|\mathbf{k}\rangle = -\frac{4\pi}{\Omega}\left(\frac{V(q)}{\varepsilon^*(q)} + f_l(|\mathbf{k}|\,,|\mathbf{k}+\mathbf{q}|) + \left(1-\frac{\varphi(q)}{\varepsilon^*(q)}\right)g(q)\right)$$

$$+\frac{1}{2\pi^2}\int\frac{d\mathbf{q}'}{2E-q'^2}\left(\frac{V(q')}{\varepsilon^*(q')} + f_l(|\mathbf{k}|\,,|\mathbf{k}+\mathbf{q}'|) + \left(1-\frac{\varphi(q')}{\varepsilon^*(q')}\right)g(q')\right)\langle \mathbf{q}'|\,F_l(E)\,|\mathbf{k}\rangle. \tag{1.18}$$

Рівняння (1.18), що пов'язує парціальну амплітуду розсіяння з l-компонентою формфактора МП дає змогу простежити за характерними особливостями поведінки цих величин залежно від внеску у процеси розсіяння формфакторів МП. Вигляд формфактора МП буде подібним до виразу складових для парціальної амплітуди розсіяння. В цьому легко пересвідчитись [30], якщо застосувати до (1.18) борнівське наближення.

II. ПСЕВДОПОТЕНЦІАЛ І УМОВА ІСНУВАННЯ ЗВ'ЯЗАНИХ СТАНІВ

Рівняння (1.3) задає зв'язок між фазовою функцією $\delta_l(k,r)$ та l-компонентою МП. Враховуючи (1.18), визначимо зв'язок між парціальною амплітудою розсіяння та l-компонентою МП.

Розглянемо рівняння Шредінґера з власним значенням енергії відповідного стану, що дорівнює енергії спостережуваного спектроскопічного терму. Для від'ємних значень енергії E_{nl}, які відповідають зв'язаним станам, розв'язок рівняння Шредінґера для йона з МП $W_l(r)$ (1.1) є суперпозицією реґулярного та нереґулярного розв'язків вільного рівняння Шредінґера (з $W_l(r) = 0$) від уявного аргументу ikr [25]. Тому єдиною комбінацією для визначення розв'язку будуть функції Рікатті–Ганкеля, що відповідають розбіжній хвилі ($h_l^{(\pm)}(kr)$)

$$\Psi_l(k,r) = 2\pi i^l\left\{h_l^{(-)}(kr) + S_l(k)h_l^{(+)}(kr)\right\}. \tag{2.1}$$

Для заданого l діагональний елемент матриці розсіяння $S_l(k)$ пов'язаний із парціальною амплітудою розсіяння (1.12) таким чином:

$$F_l(k) = \frac{i}{2k}(1-S_l(k)).$$

Парціальну амплітуду розсіяння $F_l(k)$, що відповідає l-компоненті МП $W_l(r)$, можна записати у вигляді

[25]:

$$F_l(k) \to F_l(k,r) = \exp(i\delta_l(k,r)) \sin \delta_l(k,r). \qquad (2.2)$$

Для дійсних значень k вона визначає парціальний переріз розсіяння, а в комплексній площині змінної k описує стаціонарні та квазістаціонарні зв'язані стани системи [26–30]. Полюси ж парціальної амплітуди розсіяння, які лежать на додатній уявній півосі ($k = ik_{nl}$ ($k_{nl} > 0$)), відповідають енергіям зв'язаних станів

$$2E_{nl} = -{k_{nl}}^2. \qquad (2.3)$$

Оскільки функція $F_l(k,r)$ є комплексною, то зі співвідношення (1.3) отримуємо таке рівняння Рікатті–Бесселя:

$$\frac{dF_l(k,r)}{dr} = -\frac{2W_l(r)}{k}(j_l(kr) + iF_l(k,r)h_l^{(1)}(kr))^2, \quad (2.4)$$

де $h_l^{(1)}(kr)$ — функція Рікатті–Ганкеля першого роду, яка відповідає розбіжній хвилі [31]

$$h_l^{(1)}(kr) = \sqrt{\frac{\pi kr}{2}} H_{l+1/2}^{(2)}(kr).$$

Замінивши [25]

$$F_l(k,r) = i^{2l+1} G_l(k,r)$$

та врахувавши, що $k = ik_{nl}(k_{nl} > 0)$, для функції $G_l(k,r)$ отримуємо рівняння на дійсній множині

$$\frac{dG_l(k,r)}{dr} = -\frac{2W_l(r)}{k}(i_l(kr) + G_l(k,r)\frac{2}{\pi}k_l(kr))^2. \quad (2.5)$$

У (2.5) використані функції Рікатті–Бесселя і Рікатті–Ганкеля уявного аргументу [31]

$$i_l(kr) = \sqrt{\frac{\pi kr}{2}} I_{l+1/2}(ikr) = (-i)^{l+1} j_l(ikr),$$

$$k_l(kr) = \sqrt{\frac{\pi kr}{2}} K_{l+1/2}(ikr) = \frac{\pi}{2} h_l^{(1)}(ikr),$$

які є розв'язками вільного радіального рівняння Шредінґера з $k^2 < 0$ і мають таку асимптотичну поведінку:

$$i_l(kr)_{kr\to 0} \to \frac{(kr)^{l+1}}{(2l+1)!!}, \quad i_l(kr)_{kr\to\infty} \to \frac{1}{2}e^{kr}, \qquad (2.6)$$

$$k_l(kr)_{kr\to 0} = \frac{\pi(2l-1)!!}{2(kr)^l}, \quad k_l(kr)_{kr\to\infty} = \frac{\pi}{2}e^{-kr}. \quad (2.7)$$

Умова, з якої можна визначити енергетичні рівні $2E_{nl} = -k_{nl}^2$ для $W_l(r)$, є $G_l(k_{nl},\infty) = \infty$. Позбутись цієї синґулярності й оперувати скінченними значеннями функції можна за допомогою заміни

$$G_l(k,r) = \tan(\zeta_l(k,r)).$$

Тоді рівняння (2.5) і умову існування зв'язаних станів запишемо у вигляді

$$\frac{d\zeta_l(k_{nl},r)}{dr} = -\frac{2W_l(r)}{k_{nl}}$$

$$\times\left(\cos\zeta_l(k_{nl},r)i_l(k_{nl}r) + \sin\zeta_l(k_{nl},r)\frac{2}{\pi}k_l(k_{nl}r)\right)^2, \quad (2.8)$$

$$\zeta_l(k_{nl},\infty) = (2n+1)\frac{\pi}{2} \qquad (2.9)$$

з початковою умовою $\zeta_l(k_{nl},0) = 0$.

Співвідношення (2.8) і (2.9) дають змогу оцінити кількість зв'язаних станів для l-компоненти МП $W_l(r)$. Можна розглянути і зворотну задачу: для заданої енергії E_{nl} визначити потенціал, який би забезпечував, принаймні, один зв'язаний стан для функції $\zeta_l(k_{nl},r)$. Такого типу задачі виникають під час побудови апріорних МП, коли основною експериментальною інформацією для визначення параметрів є енергії спостережуваних спектроскопічних термів $-E_{nl}$. Параметри такого МП визначають шляхом розв'язування радіального рівняння Шредінґера для l-компоненти МП $W_l(r)$ з власним значенням $E_l = -|E_{nl}|$. Оскільки рівняння (2.8) є диференціальним рівнянням першого порядку, то значно вигідніше визначати параметри МП, розв'язуючи його, ніж радіальне рівняння Шредінґера, яке є диференціальним рівнянням другого порядку. Функція $\zeta_l(k,r)$, яку отримуємо з (2.8), має характерні асимптотики при малих r та при $r \to \infty$, які зумовлені співвідношеннями (2.6) і (2.7), а також і тим, що

$$\zeta_l(k,r)_{r\to 0} \to 0,$$

$$\zeta_l(k,r)_{r\to\infty} \to \frac{\pi}{2}(2n+1).$$

Оскільки при $r \to 0$, $\zeta_l(k,r)_{r\to 0} \to 0$, то

$$\zeta_l(k_{nl},r)_{r\to 0} \approx -\frac{2}{k_{nl}}\int\limits_0^r W_l(t) i_l^2(k_{nl}t)dt. \qquad (2.10)$$

При $r \to \infty$ з асимптотичної поведінки $\zeta_l(k,r)$ отримуємо

$$\zeta_l(k_{nl},r)_{r\to\infty} \cong (2n+1)\frac{\pi}{2}$$

$$+\frac{2}{k_{nl}}\int_r^\infty W_l(t)k_l^2(k_{nl}t)dt. \tag{2.11}$$

Зрозуміло, що кількість зв'язаних станів для l-компоненти розсіяної хвилі залежить від вигляду відповідної компоненти МП $W_l(r)$ та значень її параметрів.

Оскільки псевдохвильова функція $\Psi_l(r)$ відповідного зв'язаного стану повинна бути гладкою, тобто не повинна мати вузлів, то в (2.9) і в наступних співвідношеннях необхідно прийняти $n = l+1$. А це означає, що парціальну складову МП $W_l(r)$ треба вибрати таким чином, щоб функція $\zeta_l(k_{nl}, r)$, яка є розв'язком рівняння (2.8) і відповідає парціальній амплітуді розсіяння, задовольняла умову (2.9).

Під час побудови МП слід користуватись співвідношеннями (2.8) та (2.9), а параметри МП визначати у такий спосіб, щоб для кожної l-ї компоненти існував лише один зв'язаний стан. Це відповідає умовам гладкості псевдохвильової функції та "слабкого" псевдопотенціалу.

III. ВРАХУВАННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ЕНЕРГЕТИЧНОЇ ЗАЛЕЖНОСТІ КВАЗІСТАЦІОНАРНИХ СТАНІВ ДЛЯ ПСЕВДОПОТЕНЦІАЛУ

Особливістю перехідних металів є наявність у них перекриття зон s- і d-електронів, яке приводить до сильного перемішування (гібридизації) s- і d-станів та появи в енергетичному спектрі області так званих резонансних енергій. Оскільки такі процеси адекватно описує теорія розсіяння, то псевдопотенціали перехідних металів повинні відповідати принципам теорії резонансного розсіяння.

Метод псевдопотенціалу для перехідних металів узагальнив Харрісон [20–22] шляхом модифікації методу OPW стосовно перехідних металів. Він отримав псевдопотенціальне рівняння Шредінґера для перехідних металів у вигляді

$$\left[-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} + \hat{W}(\mathbf{r}) - \sum_{\mathbf{d}} \frac{\Delta\,|\mathbf{d}\rangle\,\langle\mathbf{d}\,|\,\Delta}{E_{\mathbf{d}} - E}\right]|\,\Psi\rangle = E\Psi. \tag{3.1}$$

Для перехідних металів інтеґральне рівняння (3.1) неможливо розв'язати методом ітерацій: в енергетичному спектрі є область енергії, для якої перша ж ітерація близька до E_d:

$$E^{(1)}(k) = \frac{k^2}{2} + < k|W|k > \approx E_d.$$

Гібридизаційний потенціал для таких енергій стає великим, і теорія збурень за псевдопотенціалом вже не є застосовною. Ці серйозні труднощі не давали змоги розповсюдити метод псевдопотенціалу, побудованого на базисі OPW, на випадок перехідних металів.

У праці [13] викладено основи методу повністю ортогоналізованих плоских хвиль (COPW). У цьому методі не виникає принципових труднощів, характерних для традиційних методів зонної теорії твердого тіла (приєднаних плоских хвиль (APW), ортогоналізованих плоских хвиль (OPW)) і пов'язаних з переповненістю та лінійною залежністю системи базисних функцій.

Метод COPW дає змогу природним чином поширити концепцію псевдопотенціалів на випадок перехідних та рідкісноземельних металів [13]. Завдяки повноті та ортонормованості системи базисних функцій недіагональні матричні елементи секулярної задачі, яку можна розв'язати методом COPW, є малими величинами. Тому при діагоналізації секулярної матриці методом Льовдіна можна скористатися теорією збурень і в рамках другого порядку теорії збурень за малим параметром розв'язати задачу аналітично [13]. У цьому випадку вихідний псевдопотенціал перехідного металу $\hat{W}$ перенормовується: з'являється додатковий член — потенціал гібридизації, який описує ефекти взаємодії s–d зон [13]:

$$\tilde{W} = \hat{W} + \hat{W}^{\text{гіб}}.$$

Матричні елементи ефективного псевдопотенціалу перехідного металу записували у вигляді

$$\hat{W} = \hat{V} - \sum_\alpha E_\alpha\,|\alpha\rangle\,\langle\alpha| + \left(\sum_\alpha \hat{H}\,|\mathbf{k}_\alpha\rangle\,\langle\alpha| + \text{к.с.} + \sum_\alpha |\alpha\rangle\,\langle\mathbf{k}_\alpha|\,\hat{H}\,|\mathbf{k}_\alpha\rangle\,\langle\alpha|\right) + \left(\sum_{\mathbf{d}} |\mathbf{d}\rangle\,\left\langle\tilde{\mathbf{d}}\right|\Delta + \text{к.с.}\right),$$

а матричні елементи гібридизаційного МП

$$W^{\text{гіб}}_{G_iG_j} = \sum_{\mathbf{d}_n} \frac{H_{G_i\mathbf{d}_n} H_{\mathbf{d}_nG_j}}{E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{d}}}, \tag{3.2}$$

де E_α — власне значення зв'язаних станів електронів йонних залишків у металі; $E_{\mathbf{d}} = H_{\mathbf{dd}}$ — середнє значення гамільтоніана кристала за $\left|\tilde{\mathbf{d}}\right\rangle$ — станом; $|\mathbf{k}_\alpha\rangle$ — певні плоскі хвилі, кількість яких дорівнює кількості електронів йонних залишків і d-електронів перехідного металу. За деталями слід звернутись у [13].

Метод COPW дав змогу розв'язати квантово–механічну задачу теорії збурень у випадку виродження, тобто визначити енергетичний спектр електронів провідності перехідних металів у всій області енергій.

У працях [32, 33] був розвинений метод МП, побудованих на базисі COPW, та запропонована методика визначення їхніх параметрів. Викладемо основні результати [32, 33].

Енергетичний знаменник виразу (3.2) в однохвильовому наближенні для псевдохвильової функції [32, 33]

$$E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{d}} = \frac{1}{2}\left(A_{\mathbf{kk}} + \sqrt{A_{\mathbf{kk}}^2 - 4B_{\mathbf{kk}}}\right),$$

$$A_{\mathbf{kk}} = \frac{1}{2}k^2 + W_{\mathbf{kk}} - E_{\mathbf{d}},$$

$$B_{\mathbf{kk}} = -\sum_{\mathbf{d}_i} H_{\mathbf{kd}_i} H_{\mathbf{d}_i\mathbf{k}}. \qquad (3.3)$$

На підставі цього модельний потенціал перехідного металу записували у вигляді суми:

$$\hat{W} = \hat{W}^{\text{йон}} + \sum_{d_j}\left\{\frac{\Delta\left|\tilde{d}_j\right\rangle\left\langle\tilde{d}_j\right|\Delta}{\Gamma(\mathbf{k})} + \left(\left|\tilde{d}_j\right\rangle\left\langle\tilde{d}_j\right|\Delta\ + c.c.\right)\right\}, \qquad (3.4)$$

де перший доданок є аналогом МП простого металу; другий — гібридизаційний МП; третій — виникає внаслідок того, що $|\mathbf{d}\rangle$ не є власними функціями гамільтоніана кристала.

Функцію $\Gamma(\mathbf{k}) = E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{d}}$ задають формулами (3.3), а оператор Δ визначають таким чином:

$$\Delta\left|\tilde{\mathbf{d}}_i\right\rangle = \delta V(r - R_i)\left|\tilde{\mathbf{d}}_i\right\rangle - \left|\tilde{\mathbf{d}}_i\right\rangle\left\langle\tilde{\mathbf{d}}_i\right|\delta V\left|\tilde{\mathbf{d}}_i\right\rangle.$$

Величина $\delta V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ характеризує відхилення самоузгодженого потенціалу кристалу $V(\mathbf{r})$ від потенціалу вільного йона поблизу i-го вузла.

Оператор Δ описує зміну $\delta V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ в області i-го вузла. Зокрема, при $\delta V = \text{const.}$ $\Delta\left|\tilde{\mathbf{d}}_i\right\rangle \equiv 0$.

Оскільки сам перехід від апріорного ПП перехідного металу до МПП є спрощенням задачі, то всі величини, які є у формулі (3.4), потрібно визначати у нульовому порядку за псевдопотенціалом.

Гібридизаційний доданок у (3.4) задається формулами (3.3). Як перший доданок у (3.4) вибирали МПП ізольованого йона, що запропонований у праці [34],

$$\hat{W}^{\text{йон}}(r) = -\frac{z}{r} + \sum_{l=0}^{L_0} e^{-r/R_l}\left(A_l + \frac{z}{r}\right)\hat{P}_l, \qquad (3.5)$$

з параметрами R_l і A_l, який виявився досить ефективним під час аналізу широкого кола атомних властивостей простих металів.

Матричні елементи гібридизаційного потенціалу в (3.4) [33]:

$$W^{\text{гіб}}(\mathbf{k},\mathbf{q}) = \frac{20\pi}{\Omega_0}\frac{J\left(|\mathbf{k}+\mathbf{q}|\right)J(\mathbf{k})}{\Gamma(\mathbf{k})}P_2(\cos\Theta), \qquad (3.6)$$

де $J(\mathbf{k})$ — коефіцієнти гібридизації і

$$J(\mathbf{k}) = \int_0^\infty j_2(kr)\delta V(r)\varphi_d^0(r)rdr$$

$$-\int_0^\infty j_2(kr)\varphi_d^0(r)rdr\int_0^\infty(\varphi_d^0(r))^2\delta V(r)dr,$$

$\varphi_d^0(r)$ — радіальна частина хвильової функції; $P_2(\cos\Theta)$ — поліном Лежандра; Θ — кут між $\mathbf{k}$ і $\mathbf{k}+\mathbf{q}$.

Реалізований у такий спосіб підхід побудови МПП перехідного металу фактично ґрунтується на заміні $\hat{T}$-матриці, яка описує реальні, впорядковані у часі процеси розсіяння, на матрицю реакції ($\hat{K}$-матрицю), за допомогою якої описують стаціонарні процеси, зі збереженням принципу причинності. Формально такий перехід від нестаціонарних до стаціонарних станів виконують за допомогою заміни парціальної амплітуди розсіяння на $\tan\delta_l(E)$ у виразі для оператора переходу

$$\hat{K}(E,\theta) = -\frac{4\pi}{\Omega}\sum_{l=0}^{L_0}(2l+1)\tan\delta_l(E)P_l(\cos(\theta)). \quad (3.7)$$

З'ясуємо, як на підставі теорії резонансного розсіяння, можна представити гібридизаційний доданок $\hat{W}^{\text{гіб}}$ МП у COPW.

Для стану з енергією, близькою до значення енергії квазідискретного рівня, амплітуда розсіяння адекватно описує процес резонансу, а фаза розсіяння $\delta_l^r(E)$ матиме вигляд [26–29]

$$\delta_l^r(E) = \delta_l^{\text{пот}}(E) - \arctan\left\{\frac{\gamma_r}{2(E-E_r)}\right\}, \quad (3.8)$$

де γ_r — ширина резонансу; $\delta_l^{\text{пот}}(E)$ — фаза потенціального розсіяння.

При $|E-E_r| << \gamma_r$ фаза розсіяння $\delta_l^r(E)$ співпадає з фазою потенціального розсіяння $\delta_l^{\text{пот}}(E)$. У випадку зміни енергії в резонансній області від $E << E_r$ до $E >> E_r$ фаза розсіяння буде змінюватися на π. Якщо при енергії, меншій від резонансного значення, фаза близька до 0, то при енергії, більшій від резонансної, вона дорівнює π, а при резонансному значенні енергії — $\pi/2$. Якщо підставити (3.8) в (3.7), то у борнівському наближенні отримуємо МПП аналогічний до (3.4), [20–22]. Зрозуміло, що перехід до стаціонарних процесів розсіяння при описі резонансних залежностей у вигляді $\hat{K}$-матриці є наближеним. Тому потрібно простежити за поведінкою парціальної амплітуди розсіяння для комплексних значень енергії, що відповідають квазістаціонарним, або квазізв'язаним, станам з $E = E_r - i\gamma_r$. Для енергій, близьких до резонансних, парціальну амплітуду розсіяння із (3.8) можна записати у вигляді

$$F_l(\mathbf{k},\mathbf{k}') = F_l^{\text{пот}}(\mathbf{k},\mathbf{k}') - \frac{(2l+1)}{2k}\gamma_r P_l(\cos\vartheta)e^{i\delta_l^{\text{пот}}}\left\{\frac{(E-E_r)}{(E-E_r)^2+\frac{\gamma_r^2}{4}} - \frac{i\gamma_r}{(E-E_r)^2+\frac{\gamma_r^2}{4}}\right\}, \quad (3.9)$$

де ϑ — кут розсіяння між $\mathbf{k}$ і $\mathbf{k}'$.

Оскільки d-зона утворюється з окремих d-рівнів, то її ширина γ_{d_m} та середина E_{d_m} будуть залежні від $|\mathbf{k}|$, і нам фактично потрібно оперувати із залежностями $\mathrm{E}_{\mathbf{d}}(\mathbf{k})$ та $\gamma_{\mathbf{d}}(\mathbf{k})$. Тому для опису електрон–йонної взаємодії в перехідних металах доцільно розглянути підхід, що ґрунтується на теорії резонансного розсіяння і взаємодії d-зон з плоскими хвилями, які відповідають неперервному спектру [35, 36]. Наявність квазізв'язаних рівнів, що вироджуються у вузьку d-зону, яка розміщена в зоні провідності і перекривається зі станами, що належать до неперервного спектра, дає таке співвідношення для $\hat{T}$-матриці [35]:

$$\hat{T}\left(E^{\pm}\right) = 2\gamma_{\mathbf{d}}(\mathbf{k})\frac{E^{\pm}-\frac{1}{2}(\varepsilon_d(\mathbf{k})+\varepsilon(\mathbf{k}))}{[E^{\pm}-\varepsilon_{\mathbf{d}}(\mathbf{k})][E^{\pm}-\varepsilon(\mathbf{k})]+2\gamma_{\mathbf{d}}(\mathbf{k})[E^{\pm}-\frac{1}{2}(\varepsilon_{\mathbf{d}}(\mathbf{k})+\varepsilon(\mathbf{k}))]}.$$

У випадку, коли $(\varepsilon_{\mathbf{d}}(\mathbf{k})-\varepsilon(\mathbf{k}))^2 >> 4\gamma_{\mathbf{d}}^2(\mathbf{k})$, $\hat{T}$-матрицю запишемо

$$\hat{T}\left(E^{\pm}\right) = \gamma_{\mathbf{d}}(\mathbf{k})\left\{\frac{1}{E^{\pm}-\varepsilon_{\mathbf{d}}(\mathbf{k})+i\gamma_{\mathbf{d}}(\mathbf{k})} + \frac{1}{E^{\pm}-\varepsilon(\mathbf{k})+i\gamma_{\mathbf{d}}(\mathbf{k})}\right\}$$

Для оператора переходу, що описує взаємодію $|\mathbf{k}\rangle$ та $|\mathbf{d}\rangle$ станів, використаємо отримане в [36] співвідношення

$$\langle\mathbf{k}|\,\hat{T}^{\text{гіб}}\left(E^{\pm}\right)|\mathbf{k}'\rangle = -\sum_{\mathbf{d}}\frac{\langle\mathbf{k}'|\,\hat{H}\,|\mathbf{d}\rangle\,\gamma_{\mathbf{d}}(\mathbf{k})\,\langle\mathbf{k}|\,\hat{H}\,|\mathbf{d}\rangle}{(\varepsilon_{\mathbf{d}}(\mathbf{k})-\varepsilon(\mathbf{k}))^2+\frac{(\gamma_{\mathbf{d}}(\mathbf{k}))^2}{4}}. \quad (3.10)$$

Очевидно, що і гібридизаційний доданок МП перехідного металу, який враховує s–d взаємодію, відповідно до (1.18), повинен мати аналогічний вигляд. Врахуємо той факт, що парціальна амплітуда розсіяння (3.9) повинна задовольняти дисперсійні співвідношеня та оптичну теорему [26, 27]

$$Im\left\{F_l(k)\right\} = \frac{k}{4\pi}\sigma_l(k),$$

$$F_l(k) = Re\left\{F_l(k)\right\} + i\frac{k}{4\pi}\sigma_l(k).$$

Якщо вираз для перерізу розсіяння при наявності резонансу записати у вигляді суми трьох доданків, кожен з яких відповідно описує потенціальне розсіяння, взаємодію між потенціальним і резонансним розсіянням та резонанс на квазідискретному рівні

$$\sigma_l(k) = \frac{\pi}{k^2}(2l+1)\left[4\sin^2\delta_l^{\text{пот}} - 4\ Re\left\{\frac{e^{i\delta_l^{\text{пот}}}\sin\delta_l^r\gamma_r}{E-E_r+i\frac{\gamma_r}{2}}\right\} + \frac{\gamma_r^2}{(E-E_r)^2+\frac{\gamma_r^2}{4}}\right], \tag{3.11}$$

то гібридизаційний доданок МП перехідного металу з урахуванням (3.10), який відповідальний за $s-d$ взаємодію, можна переписати так:

$$\langle\mathbf{k}+\mathbf{q}|\,W^{\text{гіб}}\,|\mathbf{k}\rangle = \frac{20\pi}{\Omega_0}\left\{\sum_{\mathbf{d}_m}\frac{\langle\mathbf{k}+\mathbf{q}|\,\Delta\,|\mathbf{d}_m\rangle\,\langle\mathbf{d}_m|\,\Delta\,|\mathbf{k}\rangle\,\gamma_{\mathbf{d}_m}(\mathbf{k})}{(E_{\mathbf{d}_m}-E(\mathbf{k})^2+\left(\frac{\gamma_{\mathbf{d}_m}(\mathbf{k})}{2}\right)^2}\right\}P_2(\cos\Theta), \tag{3.12}$$

де

$$\langle\mathbf{k}+\mathbf{q}|\,\Delta\,|\mathbf{d}_m\rangle = \langle\Psi_{\mathbf{d}_m}|\,\delta V\,|\mathbf{k}+\mathbf{q}\rangle\,.$$

Якщо значення енергії [37]

$$E(k) = E^{(1)}(k) \approx k^2/2 + <k|W|k> - <0|W|0>$$

є близьким до E_{d_m}, то функція $|d_m\rangle$ є розв'язком $\Psi_{d_m}(r)$ радіального рівняння Шредінґера і поза атомною сферою гладко зшивається з $n_2(k_r r)$. У цьому випадку енергетична залежність перерізу розсіяння має резонансний характер, а $k_r = \sqrt{2E_{dm}}$. Ширину резонансу $\gamma_{d_m}(k)$ можна записати у вигляді [38]

$$\frac{\gamma_{d_m}(k)}{2} = k\left\{\int\limits_0^{R_a} j_2(kr)\delta V(r)\Psi_{d_m}(r)r^2dr\right\}^2, \tag{3.13}$$

а енергію E_{d_m} визначити, розв'язуючи радіальне рівняння Шредінґера у кристалі для d-стану. Як атомний потенціал для d-стану можна вибирати d-компоненту МП, визначену для зв'язаного d-стану йона перехідного металу $V^{\text{ат}}(R) = W_d(R)$.

Зауважимо, що кристалічний потенціал $V^{\text{кр}}(R)$ пов'язаний з атомним $V^{\text{ат}}(R)$ співвідношенням

$$V^{\text{кр}}(R) = V^{\text{ат}}(R) - \delta V^{\text{екр}}(R). \tag{3.14}$$

У працях [20–22, 32–34] як екрануючий потенціал у (3.14) використано потенціал однорідного розподілу електронів у сфері Віґнера–Зайтца (нульове наближення за псевдопотенціалом):

$$\delta V^{\text{екр}}(r) = \begin{cases} -\dfrac{zr^2}{2R_a^3}, & r \le R_a \\ \dfrac{z}{r}, & r > R_a \end{cases} + V_{xc}(n(r)), \tag{3.15}$$

де R_a — радіус сфери Віґнера–Зайтца; $V_{xc}(n(r))$ враховує внесок обмінно–кореляційних ефектів.

Більш строго було б використовувати як $\delta V^{\text{екр}}(R)$ екрануючий потенціал

$$V^{\text{екр}}(\mathbf{r}) = \int e^{i\mathbf{qr}}\left\{\frac{V(q)}{\varepsilon^*(q)} + (1-\frac{\varphi(q)}{\varepsilon^*(q)})g(q)\right\}d\mathbf{q}. \tag{3.16}$$

Для знаходження розв'язку фазового рівняння визначимо парціальну складову псевдопотенціалу в кристалі з урахуванням (3.16)

$$W_l^{\text{кр}}(\mathbf{r}) = W_l^{\text{йон}}(\mathbf{r}) + V^{\text{екр}}(\mathbf{r}).$$

Тоді

$$\left\{-\nabla^2 + W_{\mathbf{d}}^{\text{кр}}(\mathbf{r})\right\}|\Psi_{\mathbf{d}_m}\rangle = (E_{\mathbf{d}_m} - \Delta)\,|\Psi_{\mathbf{d}_m}\rangle$$

і для величини E_{d_m}, яка характеризує середину зони, отримуємо:

$$E_{d_m} = E_d^{\text{йон}} - \langle\Psi_{d_m}|\,\delta V\,|\Psi_{d_m}\rangle + \langle\Psi_{d_m}|\,\Delta\,|\Psi_{d_m}\rangle\,. \tag{3.17}$$

Як показано в [39], положення країв d-зони можна відшукати з крайових зв'язуючих та антизв'язуючих умов на поверхні сфери Віґнера–Зайтца. Потенціал кристала, що діє на хвильову функцію $\Psi_{d_m}^{\text{кр}}(R)$, створює зсув фаз $\delta_{d_m}(E_{d_m}, R)$, який задовольняє фазове рівняння для електронів d-зони:

$$\frac{d}{dR}\delta_{d_m}(E_{d_m},R) = -\frac{2W_d^{\text{кр}}}{k_{d_m}}\{(j_2(k_{d_m}R)\cos(\delta_{d_m}(E_{d_m},R) - n_2(k_{d_m}R)\sin(\delta_{d_m}(E_{d_m},R)\}^2. \tag{3.18}$$

Причому величина значення хвильового вектора $\mathbf{k}_{d_m}$ визначається з рівняння

$$E_{d_m} = \frac{k_{d_m}^2}{2} + < k_{d_m}|W|k_{d_m} > - < 0|W|0 > .$$

Із умови зшивання [39] на поверхні атомної сфери $(r = R_a)$ логарифмічних похідних хвильової функції і відповідної зовнішньої компоненти розв'язку (3.18)

$$\frac{\Psi'_{d_m}(r)}{\Psi_{d_m}(r)} = \frac{j'_2(k_{d_m}r) - \tan(\delta_{d_m}(k_{d_m},r)n'_2(k_{d_m}r)}{j_2(k_{d_m}r) - \tan(\delta_{d_m}(k_{d_m},r)n_2(k_{d_m}r)} \tag{3.19}$$

для мінімального та максимального значення хвильового вектора k_{d_m} можна записати:

$$\tan(\delta_d(E_d^{\min},R_a)) = -\frac{j'_2(k_d^{\min}R_a)}{n'_2(k_d^{\min}R_a)}, \tag{3.20}$$

$$\tan(\delta_d(E_d^{\max},R_a)) = -\frac{j_2(k_d^{\max}R_a)}{n_2(k_d^{\max}R_a)}. \tag{3.21}$$

Ці співвідношення будуть крайовими умовами для фазового рівняння (3.18) і умовами визначення країв d-зони. Тому в (3.12) підсумовування здійснюється у цих межах, а у всіх формулах $|d_m\rangle = \Psi_{d_m}(r)$ і є розв'язком рівняння Шредінґера для d-стану йона з параметрами МП (3.5), визначеними за (2.8).

IV. ВРАХУВАННЯ СПІН–ОРБІТАЛЬНОЇ ВЗАЄМОДІЇ У МОДЕЛЬНОМУ ПСЕВДОПОТЕНЦІАЛІ

Відомо, що релятивістські ефекти починають відігравати суттєву роль для металів з великим зарядом ядра. Оскільки рідкісноземельні метали (РЗМ) розташовані в другій половині періодичної системи елементів, то ці ефекти, зокрема спін–орбітальна взаємодія, і будуть мати найбільший прояв.

У наближенні центрально–симетричного поля спін-орбітальна взаємодія має вигляд [29]

$$\hat{H}_{\mathbf{sl}} = \sum_{i=1}^{n}\xi(r_i)\mathbf{l}_i\mathbf{s}_i, \tag{4.1}$$

де

$$\xi(r_i) = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2}\frac{1}{r_i}\frac{\partial V(r_i)}{\partial r_i}. \tag{4.2}$$

У важких елементах, для яких внесок кулонівської взаємодії в МП є значним, додавання індивідуальних орбітальних моментів $\mathbf{l}_i$ та $\mathbf{s}_i$ приводить до сумарних моментів $\mathbf{L}$ та $\mathbf{S}$. Тому спін–орбітальна взаємодія зводиться до зв'язку векторів $\mathbf{L}$ і $\mathbf{S}$ за расселсаундерсівською схемою $\mathbf{L}+\mathbf{S}=\mathbf{J}$ ($\mathbf{J}$ — повний момент) і до часткового зняття виродження терма. Оскільки розщеплення мультиплету, зумовлене дією $\hat{H}_{\mathbf{sl}}$, значно менше від енергетичної відстані між термами, то хвильові функції $\Psi_l(L,S,J,M_J)$ можна компонувати з хвильових функцій окремих термів $\Psi_l(L,S,J,M_L,M_S)$:

$$\Psi_l(L,S,J,M_J) = \sum_{M_L,M_S} C_{M_L}^{M_S}\Psi_l(L,S,J,M_L,M_S),$$

де $C_{M_L}^{M_S}$ — коефіцієнти Клебша–Ґордона. Хвильова функція $\Psi_l(L,S,J,M_J)$, яка є розв'язком рівняння Шредінґера [29]

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(r) - E_l\right]\Psi_l(r) = 0 \tag{4.3}$$

в полі центрально-симетричного потенціалу

$$U(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) - \lambda\left(\frac{\hbar}{mc}\right)^2\left(\frac{1}{\mathbf{r}}\frac{dV(\mathbf{r})}{d\mathbf{r}}\right)\mathbf{ls}, \tag{4.4}$$

є власною функцією операторів: $\mathbf{J}^2$ — квадрата повного моменту імпульсу, $\mathbf{J}_z$ — його проекції на вісь квантування, $\mathbf{L}^2$ — квадрата орбітального моменту, $\mathbf{S}^2$ — квадрата спінового моменту, а λ є сталою спін–орбітальної взаємодії. Оскільки власні значення цих операторів визначаються сукупністю квантових чисел l,j,m,s, то хвильова функція $\Psi_l(r)$ буде залежна від цих чисел

$$\Psi_l \equiv \Psi_{nljm_j}(\mathbf{r}) = \Re_{nlj}(r)Y_{l\frac{1}{2}jm_j}(\theta,\varphi), \tag{4.5}$$

причому спін–кутова функція

$$Y_{lsjm_j}(\theta,\varphi) = \sum_{m+m_s=m_j}(lmsm_s|jm_j)\Upsilon_{lm}(\theta,\varphi)\chi_{sm_s}$$

є власною функцією стану, в якому повний момент кількості руху $\mathbf{J}$ і його проекція m_j мають визначені значення, а $(lmsm_s|jm_j) = C^{m_j}_{m_s}$. Радіальна хвильова функція $\Re_{nlj}(r)$ в (4.5) задовольняє таке рівняння

$$\left\{-\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\right)+2\left[V(r)-a_{lj}\frac{1}{r}\frac{dV(r)}{dr}+\frac{l(l+1)}{2r^2}-E_{nlj}\right]\right\}\Re_{nlj}(r)=0, \tag{4.6}$$

де

$$a_{lj}=\frac{\lambda^2}{2}\left(\frac{\hbar}{mc}\right)^2\begin{cases} l, & j=l+1/2, \\ -(l+1), & j=l-1/2 \end{cases}.$$

Оскільки в рамках методу МП ефективний потенціал електронон–йонної взаємодії апроксимується МП, то в цьому наближенні потенціал в (4.6) можна замінити сумою МП та потенціалу спін–орбітальної взаємодії

$$\left\{V(r)-a_{lj}\frac{1}{r}\frac{dV(r)}{dr}\right\}\Rightarrow\left\{W(r)+W^{so}(r)\mathbf{ls}\right\}.$$

Враховуючи дію проекційного оператора $\hat{P}_l$, рівняння (4.6) запишемо:

$$\left\{\frac{d^2}{dr^2}-2\left[W^j_l(r)+W^{so}_{lj}(r)\mathbf{ls}+\frac{l(l+1)}{2r^2}-E_{nlj}\right]\right\}\Phi^j_{nl}(r)=0 \tag{4.7}$$

Якщо для псевдохвильової функції $\Phi^j_{nl}(r)$, яка є власною функцією гамільтоніана та операторів $\mathbf{j}^2$, $\mathbf{j}_z$ використати таке представлення

$$\Phi^j_{nl}(r)=\frac{1}{(2l+1)^{1/2}}\left\{g_j(r)\begin{bmatrix}(1+l+\frac{1}{2})^{1/2}\chi_{+1/2}Y_l^{l-1/2}\\(1-l+\frac{1}{2})^{1/2}\chi_{-1/2}Y_l^{l+1/2}\end{bmatrix}+iy_j(r)\begin{bmatrix}-(1-l+\frac{1}{2})^{1/2}\chi_{+1/2}Y_l^{l-1/2}\\(1+l+\frac{1}{2})^{1/2}\chi_{-1/2}Y_l^{l+1/2}\end{bmatrix}\right\}, \tag{4.8}$$

то радіальні функції $g_{j\pm1/2}(r)$ і $y_{j\pm1/2}(r)$, через які виражається $\Phi^j_{nl}(r)$, будуть задовольняти таку систему диференціальних рівнянь

$$\begin{cases}\dfrac{dy_{l\pm1/2}(r)}{dr}=\dfrac{l-1/2}{r}y_{l\pm1/2}(r)-\left\{E^{l\pm1/2}_{nl}-W^{l\pm1/2}_l(r)\right\}g_{l\pm1/2}(r),\\ \dfrac{dg_{l\pm1/2}(r)}{dr}=-\dfrac{l+1/2}{r}g_{l\pm1/2}(r)+\left\{E^{l\pm1/2}_{nl}-W^{l\pm1/2}_l(r)\right\}y_{l\pm1/2}(r).\end{cases} \tag{4.9}$$

З (4.9) можна отримати подібні до (1.3) фазові рівняння

$$\frac{d}{dr}\delta^{l\pm1/2}_l(k,r)=-\frac{2W^{l\pm1/2}_l(r)}{k}\left\{(j_2(kr)\cos(\delta^{l\pm1/2}_l(k,r)-n_2(kr)\sin(\delta^{l\pm1/2}_l(k,r)\right\}^2, \tag{4.10}$$

визначені для $l\pm1/2$. Для парціальних складових амплітуд розсіяння з $l\pm1/2$, що відповідають пружному розсіянню, діагональні елементи матриці розсіяння

$$S^j_l=\exp(2i\delta^j_l),$$

а $\delta^{l\pm1/2}_l(k)$ є дійсні фази розсіяння, отримані з (4.10), у станах з визначеними значеннями l і j.

Оскільки один з доданків псевдопотенціалу моделює потенціальне розсіяння, а другий описує спін–орбітальну взаємодію, то цю задачу можна звести до пошуку характеристик розсіяння електрона з спіном 1/2 на безспіновій хвилі $|\mathbf{k}\rangle$.

Амплітуду розсіяння можна записати у вигляді [40]

$$F=G+H\mathbf{ns},$$

де G і H — скалярні амплітуди, що залежать від кута розсіяння, енергії електрона і характеру взаємодії, а $\mathbf{n}$ — нормаль до площини розсіяння.

У станах з відповідним повним моментом $\mathbf{j}$ орбітальний момент l може набувати два значення: $l = j \pm 1/2$, що відповідають різним значенням парності.

Оскільки взаємодія є парною, то матриця розсіяння матиме діагональний вигляд

$$S^{j}_{l\ (1/2),l(1/2)} = \delta_{ll'} S^{j}_{l}.$$

Розкладаючи амплітуду F на парціальні складові, для амплітуд G і H можна отримати вирази з урахуванням спінової залежності оператора $\hat{S}_l$. Якщо ввести проекційні оператори $\left\{\hat{\Theta}_{l\pm1/2}\right\}$ на стани з $l \pm 1/2$ [26, 40]:

$$\hat{\Theta}_{l+1/2} = \frac{\hat{\mathbf{l}} + 1 + \hat{\mathbf{l}\sigma}}{2l+1}, \qquad \hat{\Theta}_{l-1/2} = \frac{\hat{\mathbf{l}} - \hat{\mathbf{l}\sigma}}{2l+1},$$

то для матриці розсіяння будемо мати

$$\hat{S}_l = S_l^{l+1/2}\hat{\Theta}_{l+1/2} + S_l^{l-1/2}\hat{\Theta}_{l-1/2}.$$

Враховуючи вирази для операторів $\hat{\mathbf{l}\sigma}$ і $\hat{\mathbf{l}} = -i\mathbf{n}\frac{\partial}{\partial\vartheta}$, для амплітуд G і H отримуємо

$$G(\mathbf{k},\mathbf{k}') = \sum_{l=0}^{L_0} (2l+1)\left\{\frac{(l+1)F_l^{l+1/2}(\mathbf{k},\mathbf{k}') + lF_l^{l-1/2}(\mathbf{k},\mathbf{k}')}{(2l+1)}\right\} P_l(\cos(\vartheta)), \tag{4.11}$$

$$H(\mathbf{k},\mathbf{k}') = -\sum_{l=1}^{L_0} (2l+1)\left\{\frac{F_l^{l+1/2}(\mathbf{k},\mathbf{k}') - F_l^{l-1/2}(\mathbf{k},\mathbf{k}')}{(2l+1)}\right\} \frac{\partial}{\partial\vartheta} P_l(\cos(\vartheta)). \tag{4.12}$$

Парціальні амплітуди $F_l^{l\pm1/2}(\mathbf{k},\mathbf{k}')$ пов'язані співвідношенням (1.18) із МП $W_l^{l\pm1/2}(r)$ та його формфактором МП $\langle\mathbf{k}|\, W_l^{l\pm1/2}\, |\mathbf{k}'\rangle$, параметри якого визначені відповідно з (2.8) для енергій $E_l^{l\pm1/2}$. Цей результат дає змогу записати повний йонний МП у вигляді, аналогічному [8, 15, 41]:

$$W^{\text{йон}}(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{L_0} \left\{W_l^{\text{пот}}(\mathbf{r}) + W_l^{SO}(\mathbf{r})\mathbf{ls}\right\} \hat{P}_l, \tag{4.13}$$

$$W_l^{\text{пот}}(\mathbf{r}) = \left\{\frac{(l+1)W_l^{l+1/2}(\mathbf{r}) + lW_l^{l-1/2}(\mathbf{r})}{(2l+1)}\right\},$$

$$W_l^{SO}(\mathbf{r}) = 2\left\{\frac{W_l^{l+1/2}(\mathbf{r}) - W_l^{l-1/2}(\mathbf{r})}{(2l+1)}\right\}.$$

Тому з урахуванням (4.11, 4.12) та (4.13) для сумарного формфактора МП отримуємо

$$< \mathbf{k}|W|\mathbf{k}' > = < \mathbf{k}|W^{\text{пот}}|\mathbf{k}' > + < \mathbf{k}|W^{SO}|\mathbf{k}' >, \tag{4.14}$$

де перший доданок описує потенціальну:

$$< \mathbf{k}|W^{\text{пот}}|\mathbf{k}' > = \sum_{l=0}^{L_0} (2l+1)\left\{\frac{(l+1)W_l^{l+1/2}(\mathbf{k},\mathbf{k}') + lW_l^{l-1/2}(\mathbf{k},\mathbf{k}')}{(2l+1)}\right\} P_l(\cos(\vartheta)), \tag{4.15}$$

а другий — спін–орбітальну взаємодію:

$$< \mathbf{k}|W^{SO}|\mathbf{k}' >= -\sum_{l=1}^{L_0} (2l+1) \left\{ \frac{W_l^{l+1/2}(\mathbf{k},\mathbf{k}') - W_l^{l-1/2}(\mathbf{k},\mathbf{k}')}{(2l+1)} \right\} \frac{\partial}{\partial\vartheta} P_l(\cos(\vartheta)). \tag{4.16}$$

Формули для формфакторів МПП (4.15) та (4.16) співпадають з запропонованими нами в [41] для МПП РЗМ. Аналізові результатів числових розрахунків внеску спін–орбітальної взаємодії у формфактори псевдопотенціалу і властивостей перехідних металів та РЗМ будуть присвячені наші наступні праці.

[1] J. A. Moriarty, J. D. Althoff, Phys. Rev. B **51**, 5609 (1995).

[2] J. A. Moriarty, Phys. Rev. B **49**, 12431 (1994).

[3] С. В. Вонсовский, М. И. Кацнельсон, А. В. Трефилов, ФММ **76**, №3, 3 (1993).

[4] С. В. Вонсовский, М. И. Кацнельсон, А. В. Трефилов, ФММ **76**, №4, 3 (1993).

[5] В. В. Ласуков, ФТТ **35**, 711 (1993).

[6] А. В. Николаев, Н. Т. Зураева, Г. В. Ионов, Б. В. Андреев, ФТТ **35**, 414 (1993).

[7] А. А. Кацнельсон, О. М. Татаринская, М. М. Хрущев, ФММ **64**, 655 (1987).

[8] Е. В. Чулков, В. М. Силкин, Е. Н. Ширыкалов, ФММ **64**, №4, 213 (1987).

[9] В. В. Немошкаленко, В. Ю. Мильман, В. Н. Антонов, Укр. физ. журн. **32**, 1238 (1987).

[10] J. A. Moriarty, Int. J. Quant. Chem. **17**, 541 (1983).

[11] J. A. Moriarty, Phys. Rev. Lett. **55**, 1502 (1985).

[12] J. A. Moriarty, Phys. Rev. B **38**, 3199 (1988).

[13] И. Р. Юхновский, З. А. Гурский, *Квантово–статистическая теория неупорядоченных систем* (Наукова думка, Киев, 1991).

[14] D. R. Hamman, M. Schlüter, C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **3**, 1494 (1979).

[15] G. B. Bachelet, D. R. Hamman, M. Schlüter, Phys. Rev. B **26**, 4199 (1982).

[16] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **32**, 8412 (1985).

[17] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).

[18] K. Laasonen, A. Pasquarello, R. Car, C. Lee, D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **47**, 10142 (1993).

[19] G. Kresse, J. Hafner, J. Phys. Cond. Matt. **6**, 8245 (1994).

[20] У. А. Харрисон, *Псевдопотенциалы в теории металлов* (Мир, Москва, 1968).

[21] В. Хейне, М. Коен, Д. Уейр, *Теория псевдопотенциала*, (Мир, Москва, 1973).

[22] П. Цише, Г. Леманн, *Достижения электронной теории металлов* (Мир, Москва, 1984).

[23] F. Calogero, J. Math. Phys. **6**, 161 (1965).

[24] F. Calogero, J. Math. Phys. **6**, 1105 (1965).

[25] В. В. Бабиков, *Метод фазовых функций в квантовой механике* (Наука, Москва, 1988).

[26] М. Гольдбергер, К. Ватсон, *Теория столкновений* (Мир, Москва, 1967).

[27] С. Сунакава, *Квантовая теория рассеяния* (Мир, Москва, 1979).

[28] А. И. Базь, Я. Б. Зельдович, А. М. Переломов, *Рассеяние, реакции и распады в нерелятивистской квантовой механике* (Наука, Москва, 1966).

[29] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика* (Наука, Москва, 1989).

[30] П. И. Ястребов, А. А. Кацнельсон, *Основы одноэлектронной теории твердого тела* (Наука, Москва, 1981).

[31] М. И. Абрамовиц, И. Стиган, *Справочник по специальным функциям с формулами, графиками и математическими таблицами* (Наука, Москва, 1979).

[32] М. И. Жовтанецкий, З. А. Гурский, Я. И. Дутчак, П. Н. Якибчук, ФММ **51**, 1183 (1981).

[33] М. И. Жовтанецкий, З. А. Гурский, Я. И. Дутчак, П. Н. Якибчук, Укр. физ. журн. **26**, 2048 (1981).

[34] Я. И.Дутчак, П. Н. Якибчук, М. И. Жовтанецкий, Препринт Ин-та теор. физики АН УССР, № ИТФ–75–26Р, Киев, 1975.

[35] R. A. Van Santen, Physica **62**, 51 (1972).

[36] R. A. Van Santen, Physica **62**, 84 (1972).

[37] С. А. Вакарчук, П. Н. Якибчук, В. В. Фурман, Физика многочаст. систем **15**, 27 (1989)).

[38] Дж. Займан, *Вычисление блоховских функций* (Мир, Москва, 1973)

[39] L. Hodges, R. E. Watson, H. Ehrenreich, Phys. Rev. B **5**, 3953 (1972).

[40] О. Г. Ситенко, *Теорія розсіяння* (Либідь, Київ, 1993).

[41] П. Н. Якибчук, С. А. Вакарчук, В. В. Фурман, И. И. Моторнюк, Препринт Ин-та теор. физики АН УССР, № ИТФ–87–132Р, Киев, 1987.

PSEUDOPOTENTIAL WITHIN THE FRAMEWORK OF PHASE FUNCTIONS METHOD. THE STRUCTURE OF MODEL PSEUDOPOTENTIAL OF TRANSITION AND RARE–EARTH METALS

V. V. Fourman, P. M. Yakibchuk

Ivan Franko Lviv State University, Chair of Theoretical Physics

12 Drahomanov Str., Lviv UA–290005, Ukraine

The criteria of constructing model pseudopotentials for the transition and rare–earth metals on the basis of the phase functions formalism and the scattering theory taking into account the effects of hybridization and spin–orbit coupling have been determined. An integral equation for the partial component scattering amplitude is received on the basis of Lippmann-Shvinger equation. Taking into account the analyticity of the scattering amplitude as

well as the scattering matrix in the presence of pseudopotential the conditions imposed on its structure have been analysed.

Since the poles of the partial scattering amplitude that are on the positive imaginary semiaxis correspond to the energies of the bound states, with the help of the phase functions method the criterion for finding the parameters of model pseudopotentials has been suggested. A phase equation that contains pseudopotential for the properties of partial scattering amplitude for the bound states was obtained. Asymptotic solutions were found for this equation. The phase equation for a partial scattering amplitude with the partial component of pseudopotential and asymptotics valid for arbitrary model pseudopotentials was suggested. On the basis of this equation a method for finding model pseudopotential parameters has been proposed.

For the real values of $\mathbf{k}$ the scattering amplitude determines a partial scattering cross–section and for the complex values of $\mathbf{k}$ it describes stationary and quasi–steady bounded states of the system. Proceeding from on the scattering amplitude behaviour the structure of model pseudopotential for transition metals has been established. The peculiarities of the scattering matrix and the amplitude for complex energies are exploited for constructing model pseudopotential of transition metals taking into account the effects of hybridization. Making use of the dispersion relation and the optical theorem for the partial scattering amplitude a form of hybridization term in model pseudopotential for transition metals has been proposed. Judging by the analysis of properties of scattering cross–section and partial scattering amplitude during resonance that correspond to quasi–steady bounded state the expression hybridized component model pseudopotential of transition metals is received. Phase equation for electronic eigenfunction of d-state is received for finding limits of d-band of transition metals and its width.

The scheme that takes into account spin–orbit coupling determines the scattering process with a pseudopotential. The behaviour of the scattering amplitude was analyzed taking into account spin–orbit coupling. The expressions for calculating formfactors model pseudopotential of rare–earth metals, considering spin–orbit coupling in pseudopotential have been received provided that the parity conservation for scattering matrix elements is observed.