

## 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 потенціалу 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 псевдопотенціалу, 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 потенціалу (МП) перехідних та рідкісноземельних металів. Становить інтерес з використанням цього МП розрахувати такі атомні властивості перехідних та рідкісноземельних металів, як повна енергія зв'язку  $E_{зв}$  та рівноважні атомні радіуси  $R_a$ .

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

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

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

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

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]

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

Перший доданок у (3) — електростатична енергія ґратки точкових йонів, поміщених у компенсуючий однорідний фон ( $a_M$  — стала Маделунга,  $R_a$  — рівноважний атомний радіус). Другий дода-

нок — 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 потенціалів  $V_{i-i}(R)$ , визначених теоретично з перших принципів або шляхом апроксимації  $\{V_{i-i}(R) - (z^*)^2/R\}$  потенціалом відштовхування типу потенціалу Борна-Майєра  $v_{B-M}(r) = a \exp(-r/\rho)$ . Енергію, що відповідає цьому потенціалу відштовхування, можна записати у вигляді

$$E_{B-M} = \frac{\Omega_0}{8\pi} \sum_{\mathbf{h}} |S(\mathbf{h})|^2 \frac{1 - \varepsilon(\mathbf{h})}{\varepsilon^*(\mathbf{h})} [v_{B-M}^0(\mathbf{h})]^2, \quad (4)$$

де  $v_{B-M}^0(q)$  — фур'є-зображення потенціалу Борна-Майєра,

$$v_{B-M}^0(q) = \frac{8\pi\rho^3 a}{\Omega_0} \frac{1}{[1 + (q\rho)^2]^2}, \quad (5)$$

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

$S(q)$  — 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]

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

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

Функція  $\chi(q)$  враховує поправки на обмін та кореляцію між електронами провідності. Параметр  $\beta(k)$  враховує гібридизацію  $s$  і  $d(f)$  електронів [2]. Інтегрування 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 йонним залишком з урахуванням гібридизації  $s$ - та  $d(f)$ -зон, що наявне в перехідних (рідкісноземельних) металах, можна записати в такій формі:

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

Тут  $\omega_{\text{МП}}^{(0)}(k, q)$  — неекранований формфактор затра-  
вочного МП, в полі якого використовують МП [6]

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

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 інтеграли перекриття  $\beta_{RR'}^*$  швидко спадають до нуля. Зауважимо, що вибравши апроксимацію

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

інтеграли  $\beta_R^a$  ( $\alpha = \sigma, \pi, \delta$ ) можна визначити аналітично [2]. При цьому параметри  $\mu$  і  $\gamma$  необхідно підібрати так, щоб функція  $\Psi_{d(f)}^{(\text{розрах})}$  якнайкраще узгоджувались з  $\Psi_{d(f)}$ , отриманою в [1].

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

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

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

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

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

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

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

$$v_{\text{гібр}}(q) = \frac{4\pi S(q)}{\Omega q^2} \left\{ \sum_{\mathbf{k}_{d(f)} \leq \mathbf{k}_{D(F^*)}} \sin \beta(k_{d(f)}) n_{s-d(f)}(\mathbf{q} + \mathbf{k}_{d(f)}) - \sum_{\mathbf{k}_s \leq \bar{k}_F} \sin \beta(k_s) n_{s-d}(\mathbf{q} + \mathbf{k}_s) \right\}, \quad (12)$$

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:

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

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

Функція  $f(k, q)$ , що фігурує у формулах (13) та (14), задається сумою складових, що описують потенціально взаємодію  $\omega^{\text{пот}}(k, q)$ , додаткову  $\omega_{\text{дод}}(k, q)$ , резонансну  $\omega_{\text{рез}}^0(k, q)$  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 ме-

талах.

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, Ру/атом	
	Розрах.	Експ. [7]	Розрах.	Експ. [7]
Rh <sup>+3</sup>	4.373	4.554	2.820	2.810
Y <sup>+3</sup>	3.194	3.163	3.747	3.761
Zr <sup>+4</sup>	6.172	6.239	3.357	3.348
Mo <sup>+6</sup>	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, *Квантово-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. Якібчук, *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. фіз. 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 radii 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.