

КРИТЕРІЇ ВИБОРУ ПСЕВДОПОТЕНЦІЯЛУ В ТЕОРІЇ МЕТАЛІВ

В. Фурман

Львівський національний університет імені Івана Франка, кафедра теоретичної фізики
вул. Драгоманова, 12, Львів, 79005, Україна
(Отримано 5 травня 2000 р.)

Проведено аналіз визначення критеріїв та вимог до побудови потенціалів електрон-йонної взаємодії з властивостей фазових функцій розсіяння в одноелектронному наближенні. Показано, що доцільність вибору псевдопотенціалу металу необхідно визначати з властивостей розв'язків фазових рівнянь теорії розсіяння. Установлено, що забезпечення умови існування полюса парціальної амплітуди розсіяння об'єднує методи псевдопотенціалу та квантового дефекту.

Ключові слова: псевдопотенціал, амплітуда розсіяння, фазові функції.

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

ВСТУП

Із методу Гельфанда–Марченка–Левітана в теорії зворотної задачі розсіяння [1–9] випливає, що при наявності зв'язаних станів у системі потенціал взаємодії визначається фазами розсіяння неоднозначно [7]. Неоднозначність у виборі потенціалу електрон-йонної взаємодії в металах створює чималі труднощі в застосуванні псевдопотенціалів [10–16], що будуються без належного обґрунтування критеріїв вибору аналітичного вигляду та його складових. З аналітичних властивостей матриці розсіяння та амплітуди розсіяння [7–9, 13–17] в єдиному підході отримують відомості про процеси розсіяння та зв'язані стани фізичної системи [9, 17–22]. Рівняння методу фазових функцій [23–25] формулюються для спостережуваних величин, а їх розв'язки дозволяють [24–27] отримати зв'язок між потенціалом, його складовими та фазовими функціями розсіяння.

У нашій праці зроблено спробу визначити критерії вибору псевдопотенціалу металу з властивостей фазових функцій розсіяння.

І. ОСОБЛИВОСТІ ПОВЕДІНКИ ХАРАКТЕРИСТИК РОЗСІЯННЯ В МЕТАЛІ

При розгляді процесів пружного розсіяння в кристалі металу за наявності центрально-симетричного потенціалу взаємодії в рівнянні Шредингера [17] асимптотика хвильової функції електрона провідності

$$\Psi_{\mathbf{k}}^{(+)}(\mathbf{r})|_{r \rightarrow \infty} = |\mathbf{k}\rangle + f(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{r} \quad (1)$$

знаходиться за амплітудою розсіяння $f(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$. Через потенціал електрон-йонної взаємодії

$$f(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = -\frac{1}{2\pi} \int dr e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}} \hat{V}(\mathbf{r}) \Psi_{\mathbf{k}}^{(+)}(\mathbf{r}). \quad (2)$$

Амплітуда $f(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$, визначена на ізоенергетичній поверхні, задається співвідношенням:

$$f(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \frac{i}{2k} \sum_l (2l+1) f_l(\mathbf{k}) P_l(\cos\vartheta), \quad (3)$$

де ϑ – кут розсіяння; $P_l(\cos\vartheta)$ — поліном Лежандра, а $f_l(\mathbf{k})$ – парціальна амплітуда розсіяння:

$$f_l(\mathbf{k}) = \frac{i}{2k} \sin \delta_l(k) \exp\{i\delta_l(k)\}.$$

Хвильову функцію $\Psi_{\mathbf{k}}^{(+)}(\mathbf{r})$ можна виразити через розв'язок незбуреної задачі $\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ таким чином:

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \mathbf{G}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}'). \quad (4)$$

Тоді розв'язок рівняння Ліпмана–Швінгера матиме такий вигляд:

$$\Psi_{\mathbf{k}}^{(+)} = \Phi_{\mathbf{k}} + \frac{1}{E - \hat{H}_0 + i0} \hat{V} \Psi_{\mathbf{k}}^{(+)}. \quad (5)$$

Запис $\hat{V} \Psi_{\mathbf{k}}^{(+)} = \hat{T} \Phi_{\mathbf{k}}$ визначає дію оператора переходу \hat{T} та встановлює взаємозв'язок між \hat{T} -матрицею й амплітудою розсіяння [24]. Оператор \hat{T} буде узагальненим поняттям псевдопотенціалу та задовольнитиме інтегральне рівняння

$$\hat{T} \Phi_{\mathbf{k}} = \hat{V} (\hat{T} \Phi_{\mathbf{k}} + \mathbf{G}_0 \hat{V} \Psi_{\mathbf{k}}).$$

У зображенні стоячих хвиль \hat{T} -матриця [28–30] розсіяння має сингулярності, викликані поведінкою $\tan \delta_l(k)$. А для біжучих хвиль такі сингулярності суттєві лише для зв'язаних станів, оскільки:

$$T_l(\mathbf{k}) = \frac{4\pi}{\Omega k} \sin \delta_l(k) e^{i\delta_l(k)} = -\frac{4\pi}{\Omega k} \frac{1}{\text{ctg} \delta_l(k) - i}.$$

Унаслідок цього використання оператора $\hat{\mathbf{T}}$ -матриці як псевдопотенціалу пов'язано з труднощами: для стоячих хвиль можлива розбіжність ряду теорії збурень через сингулярність $\hat{\mathbf{T}}$ -матриці, а в зображенні біжучих хвиль енергія зонної структури може стати комплексною. Ці труднощі зумовлені тим, що $\hat{\mathbf{T}}$ є точним розв'язком задачі. Будь-яка спроба змоделювати розв'язок приводить до того, що на кожному етапі виникає потреба [28] працювати з ермітовими операторами:

$$\hat{T} = \hat{V} + \hat{V}\mathbf{G}_0\hat{V} + \hat{V}\mathbf{G}_0\hat{V}\mathbf{G}_0\hat{V} + \hat{V}\mathbf{G}_0\hat{V}\mathbf{G}_0\hat{V}\mathbf{G}_0\hat{V} + \dots$$

Але, на жаль, для біжучих хвиль

$$\langle \mathbf{k} | \hat{T} | \mathbf{k}' \rangle \neq (\langle \mathbf{k}' | \hat{T} | \mathbf{k} \rangle)^*,$$

і, на відміну від стоячих хвиль, $\hat{\mathbf{T}}$ -оператор не є ермітовим.

Спосіб, у який будуються псевдопотенціали [28–34], формально є заміною парціальної амплітуди $f_\ell(\mathbf{k})$ на тангенс фази розсіяння $f_\ell(\mathbf{k}) \rightarrow \tan \delta_\ell(k)$, що відповідає заміні $\hat{\mathbf{T}}$ -матриці на матрицю реакції ($\hat{\mathbf{K}}$ -матрицю). Простежимо за зміною $\hat{\mathbf{K}}$ -матриці взаємодії для потенціалу, який описує процес розсіяння електронів провідності металу з потенціалом кристала $V^{\text{кріст.}}(\mathbf{r})$, розглядаючи потенціал взаємодії електронів провідності з електронами оболонок йонного залишку $\Delta V(\mathbf{r})$ як збурення:

$$V^{\text{кріст.}}(\mathbf{r}) \rightarrow \tilde{V}(\mathbf{r}) = V^{\text{кріст.}}(\mathbf{r}) + \Delta V(\mathbf{r}). \quad (6)$$

Запишемо для потенціалів $V^{\text{кріст.}}(\mathbf{r})$ та $\tilde{V}(\mathbf{r})$ відповідні парціальні рівняння Шредингера та перемножимо розв'язки й рівняння, що відповідають $V^{\text{кріст.}}(\mathbf{r})$ та $\tilde{V}(\mathbf{r})$, перехресно: розв'язок $\tilde{\Psi}_\ell(r)$ з $\tilde{V}(r)$ на рівняння з $V^{\text{кріст.}}(r)$ для $\Psi_\ell(r)$ і навпаки, а отримані вирази віднімемо між собою та проінтегруємо від 0 до ∞ . Ураховуючи, що при $r \rightarrow \infty$ у представленні стоячих хвиль

$$\Psi_\ell(r) \approx C_\ell^\infty \left\{ \sin\left(kr - \ell\frac{\pi}{2}\right) + \tan \delta_\ell(k) \cos\left(kr - \ell\frac{\pi}{2}\right) \right\},$$

отримуємо, що

$$\Delta \{ \tan \delta_\ell(k) \} \approx -\frac{2}{C_\ell^\infty} \langle \Psi_\ell(r) | \Delta V | \tilde{\Psi}_\ell(r) \rangle.$$

Знак та величина $\Delta V(r)$ визначатимуть фазу розсіяння: якщо $\Delta V < 0$, то $\Delta \{ \tan \delta_\ell(k) \} > 0$ і навпаки. Коли б яким-небудь способом удалося включити частину інформації про потенціал $V^{\text{кріст.}}(\mathbf{r})$ у функцію нульового наближення, то неврахована частина потенціалу і буде збуренням $\Delta V(r)$. Чим ліпше змоделювати процес розсіяння на потенціалі взаємодії електронів провідності з електронами оболонок йон-

ного залишку на початку, тим вдалішим буде псевдопотенціал: $\tilde{W}(\mathbf{r}) \rightarrow V^{\text{кріст.}}(\mathbf{r}) + \Delta V(r)$.

У теорії зворотної задачі розсіяння [7–9] при визначенні потенціалу $\tilde{V}(r) = V(r) + \Delta V(r)$ за відомим $V(r)$ із рівняння Гельфанда-Левітана:

$$\mathcal{K}(r, r') + \mathcal{J}(r, r') + \int_0^r \mathcal{K}(r, s) \mathcal{J}(s, r') ds = 0 \quad (7)$$

з ядром $\mathcal{K}(r, r')$, що відповідає $\Delta V(r)$, залежність для $\mathcal{J}(r, r')$ визначається функціями $\Phi(i\gamma_j, r)$, які не є хвильовими функціями зв'язаних станів для потенціалу $V(r)$:

$$\mathcal{J}(r, r') = \sum_{j=1}^N \mathcal{C}_j \Phi(i\gamma_j, r) \Phi(i\gamma_j, r').$$

Тоді з критерію існування єдиного розв'язку рівняння Гельфанда-Левітана [7] такий розв'язок знаходимо через обернену матрицю $\mathcal{C}^{-1}(r)$, а різницю між потенціалами $\Delta V(r)$ через $\mathcal{K}(r, r)$ визначимо так:

$$\Delta V(r) = 2 \frac{d}{dr} \mathcal{K}(r, r) = -\frac{d^2}{dr^2} \ln \{ \det \mathcal{C}(r) \}.$$

Важливим є те, що, окрім зсувів фаз, необхідно знати власні значення зв'язаних станів ($-k_j^2$) і константи \mathcal{C}_j , які є незалежними даними. За наявності N зв'язаних станів для кожного з l можливо знайти $2N$ еквівалентних за зсувом фаз потенціалів.

Залежність для асимптотики $\Psi_{\mathbf{k}}(r)$ визначається поведінкою парціальних компонент $\tilde{\Psi}_\ell^{\mathbf{k}}(k, r)$, що є залежними від парціальних фаз розсіяння [9, 17]:

$$\tilde{\Psi}_\ell^{\mathbf{k}}(k, r) = \exp\{i\delta_\ell(k)\} \frac{\sin(kr + \delta_\ell(k))}{r},$$

а для зв'язаних станів $|\alpha\rangle$ хвильова функція $\Phi_\alpha(r)$ є “водневоподібною”:

$$\tilde{\Phi}_\alpha(r) = \frac{\beta_\alpha}{r} \exp\{-\beta_\alpha r\}, \quad \mathcal{E}_\alpha = -\frac{k_\alpha^2}{2}.$$

Точні хвильові функції $\Psi_{\mathbf{k}}(r)$ можуть бути знайдені через асимптотичні $\tilde{\Psi}_{\mathbf{k}}(r)$ за допомогою перетворення

$$\Psi_{\mathbf{k}}(r) = \tilde{\Psi}_{\mathbf{k}}(r) + \int_r^\infty \mathcal{K}(r, s) \tilde{\Psi}_{\mathbf{k}}(s) ds = 0. \quad (8)$$

Ядро інтегрального оператора визначиться парціальними складовими $\mathcal{J}_\ell(r, r')$ через фази розсіяння в неперервному спектрі та енергіями зв'язаних станів:

$$\mathcal{J}_\ell(r, r') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\{1 - \exp(2i\delta_\ell(k))\} \exp[ik(r + r')]}{rr'} dk + \sum_{n\ell} \beta_{n\ell}^2 \frac{\exp[-k_{n\ell}(r + r')]}{rr'}. \quad (9)$$

За розв'язком $\mathcal{J}_\ell(r, r')$ через перетворення (8) та асимптотикою $\tilde{\Psi}_{\mathbf{k}}(r)$, яка задана фазами розсіяння $\delta_\ell(k)$, що відповідають потенціалові електрон-йонної взаємодії електронів провідності з електронами оболонки йонного залишку (псевдопотенціалу) $-\tilde{W}(\mathbf{r})$, одержуємо можливість установити хвильову функцію $\Psi_{\mathbf{k}}(r)$ електронів провідності у кристалі металу.

Аналогічно до матриці переходу $\langle \mathbf{k}' | \hat{\mathbf{T}}(\mathcal{E}) | \mathbf{k} \rangle$ формфактор псевдопотенціалу $\langle \mathbf{k}' | \mathbf{W} | \mathbf{k} \rangle$ матиме особливості [17, 24], що отримуються із спектрального зображення $\hat{\mathbf{T}}$ -матриці

$$\langle \mathbf{k}' | \hat{\mathbf{T}}(\mathcal{E}) | \mathbf{k} \rangle = \langle \mathbf{k}' | \mathbf{W} | \mathbf{k} \rangle + 2 \sum_{\alpha} \frac{\mathbf{g}_{\alpha}(k') \mathbf{g}_{\alpha}(k)}{2\mathcal{E} + k_{\alpha}^2} + \frac{1}{2\pi^3} \int \frac{d\mathbf{q}}{2\mathcal{E} - q^2} \langle \mathbf{k}' | \hat{\mathbf{T}}(q^2 + 2i\epsilon) | \mathbf{q} \rangle \langle \mathbf{q} | \hat{\mathbf{T}}(q^2 - 2i\epsilon) | \mathbf{k} \rangle, \quad (10)$$

де в імпульсному зображенні $\mathbf{g}_{\alpha}(k) = \frac{k^2 + k_{\alpha}^2}{2} \Phi_{\alpha}(k)$ означено через $\Phi_{\alpha}(k) = \Phi_{n\ell}(k) \mathbf{Y}_{l_m}(k)$ — хвильові функції стаціонарних станів. Істинна хвильова функція $\Psi_{\mathbf{k}}(r)$ належить до неперервного спектра того ж гамільтоніана, до дискретного спектра якого належать зв'язані стани $|\alpha\rangle$.

Якщо покласти $\Psi_{\mathbf{k}}(r)$ ортогональною до $\Phi_{\alpha}(r)$, то це буде до певної міри способом урахування дії потенціалу в нульовому наближенні. Виберемо для $\Psi_{\mathbf{k}}(r)$ із асимптотичної поведінки розв'язків рівняння Шредингера при $r \rightarrow \infty$ її ℓ -компоненту в такому вигляді:

$$\Psi_{\ell}^{\mathbf{k}}(r) = \mathbf{j}_{\ell}(kr) + \sum_n \mu_{n,k}^{\ell} \Phi_{n\ell}(r) \quad (11)$$

з умовою ортогональності $\mu_{\gamma, \mathbf{k}} = \langle \gamma | \mathbf{k} \rangle$. Для тангенса фази розсіяння з [28] отримуємо співвідношення:

$$\tan \delta_{\ell}(k) = -k \int_0^{\infty} \mathbf{j}_{\ell}^2(kr) V(r) dr - k \int_0^{\infty} \mathbf{j}_{\ell}(kr) V(r) \left\{ \sum_n \mu_{n,k}^{\ell} \Phi_{n\ell}(r) \right\} dr = -k \int_0^{\infty} \mathbf{j}_{\ell}(kr) \left\{ \int_0^{\infty} \mathbf{j}_{\ell}(kr_1) W_{\ell}(r, r_1) dr_1 \right\} dr,$$

яке визначає узагальнену ℓ -компоненту потенціалу електрон-йонної взаємодії як нелокальний потенціал

$$W_{\ell}(r, r_1) = V(r) \left\{ \frac{\delta(r - r_1)}{rr_1} - \sum_n \Phi_{n\ell}(r) \Phi_{n\ell}(r_1) \right\},$$

формфактор якого пов'язаний із формфактором $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \mathbf{V} | \mathbf{k} \rangle$ істинного потенціалу кристала:

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \mathbf{W} | \mathbf{k} \rangle = \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \mathbf{V} | \mathbf{k} \rangle - \sum_{\alpha} (\mathcal{E}_{\mathbf{q}} - \mathcal{E}_{\alpha}) \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \Phi_{\alpha} \rangle \langle \Phi_{\alpha} | \mathbf{k} \rangle.$$

Якщо потенціал $V^{\text{крист.}}(\mathbf{r})$ узяти за нульове наближення, то збурення $\Delta V(r)$ для (6) формально визначиться за таким зворотним перетворенням Фур'є:

$$\Delta V(r) = - \sum_{\alpha} (\mathcal{E}_{\mathbf{q}} - \mathcal{E}_{\alpha}) \left\{ \int_0^{\infty} \frac{\sin qr}{qr} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \Phi_{\alpha} \rangle \langle \Phi_{\alpha} | \mathbf{k} \rangle q^2 dq \right\}. \quad (12)$$

Знаходження аналітичної форми виразу, що виділений фігурними дужками в (12), власне, і є основною проблемою всієї теорії псевдопотенціалу. Його вигляд у різних підходах побудови псевдопотенціалів задається по-різному [31–39], хоча визначення складових $\mathbf{W}_{\ell}(r)$ у (12) зводиться до використання умови існування стаціонарних станів $|\alpha\rangle$ йонного залишку [24–26], оскільки метод псевдопотенціалу в металах використовує той факт [24–33], що хвильові функції зони провідності $\Psi_{\mathbf{k}}(r)$ мають бути ортогональними хвильовим функціям $\Phi_{\alpha}(r)$ йонних залишків. Тому вимоги до вибору псевдопотенціалу необхідно визначати з поведінки парціальних складових характеристик розсіяння — фаз та амплітуд, що складають повну амплітуду розсіяння $f(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ та матрицю розсіяння $\langle \mathbf{k}' | \hat{\mathbf{T}} | \mathbf{k} \rangle$ [24–26].

II. ВИМОГИ ДО ПСЕВДОПОТЕНЦІЯЛУ ЙОНА

Звичайно псевдопотенціал (ПП) задається співвідношенням [28–30]:

$$\hat{\mathbf{W}}^{e-ion}(r) = \sum_{\ell=0}^N \mathbf{W}_{\ell}(r) \hat{\mathbf{P}}_{\ell}; \quad \hat{\mathbf{P}}_{\ell} = \sum_m |Y_{\ell}^m\rangle \langle Y_{\ell}^m|, \quad (13)$$

у якому оператор $\hat{\mathbf{P}}_{\ell}$ проектує хвильові функції електронів провідності на підпростір хвильових функцій електронів йонного залишку, і в результаті його дії рівняння Шредингера розбивається на N рівнянь

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} - 2(\mathbf{W}_{\ell}(r) - \mathcal{E}) \right] \Psi_{\ell}(k, r) = 0.$$

Відповідно ℓ -компонента формфактора визначається таким співвідношенням:

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \mathbf{W}_{\ell} | \mathbf{k} \rangle = \frac{4\pi}{\Omega} \int_0^{\infty} j_{\ell}(|\mathbf{k} + \mathbf{q}|r) \mathbf{W}_{\ell}(r) j_{\ell}(kr) r^2 dr.$$

Наприклад, модельні псевдопотенціали (МП) будуть як функцію з підгінними параметрами, яка визначається за емпіричними даними про енергетичні

рівні \mathcal{E}_{α} в атомі(йоні) [25, 28–30], а його парціальна компонента має такий узагальнений вигляд:

$$\mathbf{W}_{\ell}(r) = -\frac{z}{r} + W_{\ell}(r, \{\mu_i^{\ell}\}_{i=1, N}) \quad (14)$$

із залежною від параметрів $\{\mu_i^{\ell}\}$ модельною частиною, яка апроксимує відштовхування валентного електрона від заповнених внутрішніх оболонок.

Розв'язок рівняння Шредингера з власним значенням енергії стану, рівним енергії спектроскопічного терма: $2\mathcal{E}_{n\ell} = -k_{n\ell}^2$ через функції Рікатті-Бесселя уявного аргументу $i_{\ell}(kr)$ та $k_{\ell}(kr)$ [40], визначиться фазою розсіяння з фазового рівняння

$$\frac{d \tan \delta_{\ell}(k, r)}{dr} = -\frac{2\mathbf{W}_{\ell}(r)}{k} (i_{\ell}(kr) - \tan \delta_{\ell}(k, r) k_{\ell}(kr))^2$$

із початковою умовою $\delta_{\ell}(k, 0) = 0$. З цього рівняння, використавши зв'язок між парціальною фазою розсіяння $\delta_{\ell}(k, r)$ та парціальною амплітудою розсіяння $f_{\ell}(k, r)$, через заміну

$$\tan(\zeta_{\ell}(k, r)) = i^{-(2\ell+1)} \exp(i\delta_{\ell}(k, r)) \sin \delta_{\ell}(k, r),$$

на основі поведінки $f_{\ell}(k, r)$ зв'язаних станів йонного залишку отримуємо основне рівняння [24] для аналізу поведінки ℓ -компоненти псевдопотенціалу:

$$\frac{d}{dr} \zeta_{\ell}(k_{n\ell}, r) = -\frac{2\mathbf{W}_{\ell}(r)}{k_{n\ell}} \left(\cos \zeta_{\ell}(k_{n\ell}, r) i_{\ell}(k_{n\ell}r) + \sin \zeta_{\ell}(k_{n\ell}, r) \frac{2}{\pi} k_{\ell}(k_{n\ell}r) \right)^2. \quad (15)$$

Парціальну складову псевдопотенціалу $\mathbf{W}_{\ell}(r)$ необхідно вибрати так, щоби функція $\zeta_{\ell}(k_{n\ell}, r)$ з початковою умовою $\zeta_{\ell}(k_{n\ell}, 0) = 0$ задовольняла існування полюсу парціальної амплітуди розсіяння [24, 25].

Наявність у ℓ -компоненті ПП доданка $W_{\ell}(r)$ визначає внесок $\Delta\mathcal{E}_{n\ell}$ у власне значення енергії псевдойона щодо "кулонівського" терма. Розв'язками рівняння Шредингера з кулонівським потенціалом є кулонівські функції — $\mathcal{F}_{\ell}(k_{n\ell}r, \eta)$ та $\mathcal{G}_{\ell}(k_{n\ell}r, \eta)$ [40] з $\eta = z/2k_{n\ell}$, а тому для $\tan(\gamma_{\ell}(k_{n\ell}, r))$ через зображення [26] $\Psi_{\ell}(k_{n\ell}, r) = \mathcal{A}_{\ell}(k_{n\ell}, r) \{ \mathcal{F}_{\ell}(k_{n\ell}r, \eta) - \tan(\gamma_{\ell}(k_{n\ell}, r)) \mathcal{G}_{\ell}(k_{n\ell}r, \eta) \}$ отримуємо з $W_{\ell}(r)$ фазове рівняння:

$$\frac{d}{dr} \tan \gamma_{\ell}(k_{n\ell}, r) = -\frac{2W_{\ell}(r)}{k_{n\ell}} (\mathcal{F}_{\ell}(k_{n\ell}r, \eta) + \tan \gamma_{\ell}(k_{n\ell}, r) \mathcal{G}_{\ell}(k_{n\ell}r, \eta))^2 \quad (16)$$

з початковою умовою $\tan(\gamma_{\ell}(k_{n\ell}, 0)) = 0$.

Для модельних ПП, коли при знаходженні параметрів [25] $W_{\ell}(r)$ із умови забезпечення полюса парціальної амплітуди розсіяння [24] вибираються енергії спостережуваних спектроскопічних термів $-\mathcal{E}_{n\ell}$, його параметри, знайдені з диференціального рівняння (15), визначатимуть як $\Delta_{n\ell}$ із (16), так і зміщення $\Delta\mathcal{E}_{n\ell}$ щодо кулонівського терма [26].

Величина квантового дефекту $\Delta_{n\ell}$ за граничним значенням фазової функції $\gamma_{\ell}(k_{n\ell}, r)$ із (16) визначи-

ться співвідношенням [26]

$$\tan(\pi\Delta_{n\ell}) = \tan \gamma_{\ell}(k_{n\ell}, \infty) \left(\frac{k_{n\ell}}{z} \right)^{\ell} \prod_{j=-\ell}^{\ell} \left\{ 1 + j \frac{k_{n\ell}}{\sqrt{z}} \right\},$$

а теорему Левінсона у цьому випадку через $\gamma_{\ell}(k, \infty)$ можемо переписати в такому вигляді:

$$\gamma_{\ell}(0) - \gamma_{\ell}(\infty) = \pi\Delta_{n\ell}.$$

Енергії зв'язаних станів системи будуть зміщені, завдяки $W_\ell(r)$, щодо “кулонівських” термів на

$$\Delta \mathcal{E}_{n\ell} = \frac{z^2}{2n^2} - \frac{z^2}{2(n + \Delta_{n\ell})^2}. \quad (17)$$

За значенням величини квантового дефекту $\Delta_{n\ell}$ також обчислюються й радіуси екранування внутрішніх оболонок йонного залишку $r_c^{(\ell)}$ [41, 42], які є важливим параметром у більшості модельних псевдопотенціалів [28–30]. Такий підхід із позицій теорії розсіяння до побудови модельних ПП об'єднуватиме теорію псевдопотенціалу та метод квантового дефекту.

Проведений аналіз дозволяє висунути твердження, що вимоги до вибору псевдопотенціалу йона металу необхідно визначати із властивостей фазових функцій розсіяння. Тому з поведінки розв'язків рівнянь (15) та (16) встановлюється зв'язок між псевдопотенціалом металу, його парціальними складовими й фазовими функціями розсіяння та виникає необхідність забезпечити виконання таких критеріїв вибору псевдопотенціалу металу:

Критерій 1. Парціальну складову $\mathbf{W}_\ell(r)$ необхідно вибирати так, щоб функція $\zeta_\ell(k_{n\ell}, r)$ задовольняла умову існування (15) полюса парціальної амплітуди розсіяння [24–25] для зв'язаних станів йонного залишку $|\alpha\rangle$.

Критерій 2. Некулонівська частина псевдопотенціалу в (16) повинна забезпечувати правильне значення величини $\Delta_{n\ell}$ квантового дефекту [26].

Псевдопотенціали, побудовані на інших засадах, не можуть бути використані в розрахунках властивостей металів, якщо їхні парціальні компоненти $\mathbf{W}_\ell(r)$ не відтворюють правильного значення енергії для полюса парціальної амплітуди розсіяння в рівнянні (15), оскільки тоді неможливим стає виконання співвідношень для (9–12).

Аналітичний вигляд псевдопотенціалу йонного залишку визначає як формфактор псевдопотенціалу, так і екрануючу функцію в підході діелектричного екранування [28, 29]. Скористайтесь властивостями асимптотичної поведінки розв'язків фазових рівнянь теорії розсіяння, щоб проаналізувати можливий вигляд псевдопотенціалу йона металу.

Визначимо граничне значення фази розсіяння аналогічно до методу Швінгера [9, 45]. Якщо для функції Гріна $\mathbf{G}(r, r')$ її компонента $\mathbf{G}_\ell(r, r')$ матиме вигляд

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \mathcal{E}_{n\ell} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] \mathbf{G}_\ell(r, r') = \delta(r - r'),$$

$$\mathbf{G}_\ell(r, r') = -\frac{1}{k_{n\ell}} \begin{cases} \mathbf{k}_\ell(k_{n\ell}r') \mathbf{i}_\ell(k_{n\ell}r) & r < r' \\ \mathbf{i}_\ell(k_{n\ell}r') \mathbf{k}_\ell(k_{n\ell}r) & r \geq r' \end{cases},$$

то хвильову функцію зв'язаного стану йонного залишку запишемо так:

$$\Psi_\ell(k_{n\ell}, r) = \mathbf{i}_\ell(k_{n\ell}r) + \int_0^\infty \mathbf{W}_\ell(r') \mathbf{G}_\ell(r, r') \Psi_\ell(k_{n\ell}, r') dr'.$$

Домножимо цей вираз на $\mathbf{W}_\ell(r) \Psi_\ell(k_{n\ell}, r)$ та проінтегруємо. Тоді, оскільки при $r \rightarrow \infty$

$$\Psi_\ell(k_{n\ell}, r) \rightarrow \mathbf{i}_\ell(k_{n\ell}r) + \tan \delta_\ell(k_{n\ell}) \mathbf{k}_\ell(k_{n\ell}r),$$

$$\mathbf{G}_\ell(r, r') \rightarrow \mathbf{k}_\ell(k_{n\ell}r') \mathbf{i}_\ell(k_{n\ell}r),$$

граничне значення [45] тангенса фази розсіяння

$$\tan \delta_\ell(k_{n\ell}) \approx \frac{-k_{n\ell} \int_0^\infty \mathbf{W}_\ell(r) \mathbf{i}_\ell^2(k_{n\ell}r) dr}{1 - k_{n\ell} \int_0^\infty \mathbf{W}_\ell(r) \mathbf{i}_\ell(k_{n\ell}r) \mathbf{k}_\ell(k_{n\ell}r) dr}.$$

На початку координат [40]

$$\mathbf{i}_\ell(k_{n\ell}r) \rightarrow \frac{(k_{n\ell}r)^{\ell+1}}{(2\ell+1)!!}, \quad \mathbf{k}_\ell(k_{n\ell}r) \rightarrow \frac{\pi (2\ell-1)!!}{2 (k_{n\ell}r)^\ell},$$

а при $r \rightarrow \infty$ їхні асимптотики мають такий вигляд:

$$\mathbf{i}_\ell(k_{n\ell}r) \rightarrow \frac{1}{2} e^{k_{n\ell}r}, \quad \mathbf{k}_\ell(k_{n\ell}r) \rightarrow \frac{\pi}{2} e^{-k_{n\ell}r}.$$

Звідси аналітичний вигляд псевдопотенціалу йона $\mathbf{W}_\ell(r)$ має визначатись комбінаціями доданків добутків $r^j \exp\{-a_j(k_{n\ell}r)\}$, причому степені j можуть бути як > 0 , так і < 0 , а для показника експоненти необхідно, щоб $a_j(k_{n\ell}) > 2/k_{n\ell}$. Теж саме буде, коли розглядати йонні залишки як “водневоподібні” [8, 19]. Тоді у вираз для $\mathbf{W}_\ell(r)$ необхідно, крім чисто кулонівського потенціалу, додати доданки з різними степенями збурення для екранованого кулонівського потенціалу $e^{-a(k_{n\ell})r}/r$ [7, 17]. У теорії діелектричного екранування $1/a(k_{n\ell})$ означає радіус екранування [29, 41, 42] оболонок йонного залишку.

Аналітичний вигляд псевдопотенціалу йонного залишку навіть у найпростішому розгляді водневих функцій [8, 18], як хвильових функцій йонних залишків металу [19, 26], найліпше вибрати експоненціального типу [25, 28–30]. Прикладом такого підходу є потенціали [8, 9, 17, 43, 44]: Дебая–Хюккеля для атома водню, Юкави й Морзе в ядерній фізиці, Борна–Майєра та Мольєра при описі ефектів каналювання і блокування в дослідженні взаємодії випромінювання з кристалічними структурами твердих тіл.

Тому найбільш вдалі [25, 28–30, 43] модельні потенціали виду

$$\mathbf{W}_\ell(r) \rightarrow -\frac{z}{r} + \sum_j C_j(k_{n\ell}) r^j e^{-a_j(k_{n\ell})r},$$

які добре описують взаємодію електрона з атомом водню, годяться для дослідження властивостей металів за методом псевдопотенціалу в моделі “водневоподібних” систем [25–27]. Формфактори псевдопотенціалів такого типу знаходимо аналітично (через функції Лежандра [9, 17]), і вони швидко спадають до 0 при великих значеннях векторів розсіяння [25], що є зручним у розрахунках [29–30].

Звідси, разом із урахуванням висновків [43], можемо сформулювати вимогу до функціональної залежності псевдопотенціалу:

Критерій 3. (“мистецтво” вибору) Аналітичний вигляд модельного псевдопотенціалу має бути зручним у розрахунках характеристик розсіяння.

Такі критерії стосуються псевдопотенціалу з перших принципів [31–35], для яких обчислюється псевдохвильова функція $\Psi_\ell(r)$, а його компонента $\mathbf{W}_\ell(r)$ будується перетворенням псевдохвильової задачі для вільного атома (йона):

$$\mathbf{W}_\ell(r) = -\mathcal{E}_{n\ell} - \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + \frac{1}{2} \frac{\Psi_\ell''(r)}{\Psi_\ell(r)}, \quad (18)$$

де $\Psi_\ell(r)$ — радіальна частина псевдохвильової функції, яку вибирають у вигляді лінійної комбінації істинних хвильових функцій $\Psi_{n\ell}(r)$. При побудові збе-

рігаючих норму псевдопотенціалів (ЗНП) [36–39] використовують умову збігу псевдохвильової функції з хвильовою функцією $\Psi_\ell^{ion}(r)$ валентних станів вільного йона за межами йонного залишку:

$$\Psi_\ell(r) = \begin{cases} r^{\ell+1} \exp \left\{ \sum_{i=0}^N \beta_i r^i \right\} & r < r_c \\ \Psi_\ell^{ion}(r) & r > r_c \end{cases},$$

а коефіцієнти β_i ряду визначають із умови збігу в точці r_c істинної $\Psi_\ell^{ion}(r)$ і псевдохвильової функції $\Psi_\ell(r)$ та її перших трьох похідних. Тоді, згідно з (18), ми отримуємо хвильові функції “водневоподібного” типу, а псевдопотенціал відповідатиме тим самим критеріям, які ми одержали.

Побудова псевдопотенціалу з розв’язку фазового рівняння для парціальної амплітуди розсіяння [24–26] об’єднує підходи для першопринципних та модельних псевдопотенціалів, оскільки ця задача фактично зводиться до пошуку параметрів нелокальної частини псевдопотенціалу: для МП — модельна функція $\mathcal{W}_\ell(r, \{\mu_i^\ell\}_{i=1,N})$; а для першопринципних — модельна функція параметрів β_i хвильової функції.

Так само, як для [24–27, 45], ідея нашої роботи з визначення критеріїв і класифікаційних ознак вибору псевдопотенціалів металу за методом фазових функцій та теорії розсіяння сформулювалась на ґрунті постійних творчих дискусій із професором І. О. Вакарчуком, за вдалим висловом якого, ця проблема вибору й породжує “зоопарк” псевдопотенціалів [46].

-
- [1] A. Rosch, Phys. Rev. Lett. **82**, 4280 (1999).
 [2] J. R. Trail, D. M. Bird, Phys. Rev. B **60**, 8775 (1999).
 [3] H. Huber, D. R. Lun, L. J. Allen, K. Amos, Phys. Rev. A **54**, 1363 (1996).
 [4] L. Rosenberg, Phys. Rev. A **53**, 791 (1996).
 [5] D. A. Lidar, Inverse Problems, **14**, 1299 (1998).
 [6] A. G. Ramm, J. H. Arredondo, B. C. Izquierdo, J. Phys. A **31**, 39 (1998).
 [7] Б. Н. Захарьев, А. А. Сузько, *Потенциалы и квантовое рассеяние. Прямая и обратная задачи.* (Энергоиздат, Москва, 1985).
 [8] К. Шадан, П. Сабатье, *Обратные задачи в квантовой теории рассеяния* (Мир, Москва, 1980).
 [9] Т. Ю. Ву, Т. Омура, *Квантовая теория рассеяния* (Наука, Москва, 1969).
 [10] M. I. Baskes, Phys. Rev. Lett. **83**, 2592 (1999).
 [11] P. Deak, Phys. Status Solidi B **217**, 9 (2000).
 [12] N. E. Christensen, D. L. Novikov, R. E. Alonso, C. O. Rodriguez, Phys. Status Solidi B **211**, 5 (1999).
 [13] C. Meyer, M. Potthoff, W. Nolting, G. Borstel, J. Braun, Phys. Status Solidi B **216**, 1023 (1999).
 [14] A. K. Karmakar, R. N. Joarder, Phys. Status Solidi B **207**, 19 (1998).
 [15] C. Berne, A. Pasturel, M. Sluiter, B. Vinet, Phys. Rev. Lett. **83**, 1621 (1999).
 [16] G. Steinle-Neumann, L. Stixrude, R. E. Cohen, Phys. Rev. B **60**, 791 (1999).
 [17] О. Г. Ситенко, *Теория розсіяння* (Львів, Київ, 1991).
 [18] F. Calogero, *Variable Phase Approach to Potential Scattering* (Acad. Press, New York, London, 1967).
 [19] U. Fano, A. R. P. Rau, *Atomic Collision and Spectra* (Acad. Press, New York, 1986).
 [20] Bo Gao, Phys. Rev. A **58**, 4222 (1998).
 [21] C. Jungen, S. C. Ross, Phys. Rev. A **55**, 2503 (1997).
 [22] I. Goidenko, L. Labzowsky, A. Nefiodov, G. Plunien, G. Soff, Phys. Rev. Lett. **83**, 2312 (1999).
 [23] Баби́ков В. В., *Метод фазових функцій в квантовій механіці* (Наука, Москва, 1988).
 [24] В. В. Фурман, П. М. Якібчук, Журн. фіз. досл. **1**, 134 (1996).
 [25] В. В. Фурман, П. М. Якібчук, М. І. Жовтанецький, С. О. Вакарчук, Укр. фіз. журн. **42**, 628 (1997).
 [26] В. В. Фурман, П. М. Якібчук, С. О. Вакарчук, М. І. Жовтанецький, Журн. фіз. досл. **2**, 346 (1998).
 [27] В. Фурман, Укр. фіз. журн. **45**, 212 (2000).
 [28] П. И. Ястребов, А. А. Кашельсон, *Основы одноэлектронной теории твердого тела* (Наука, Москва, 1981).
 [29] П. Цише, Г. Леманн, *Достижения электронной теории металлов* (Мир, Москва, 1984).

- [30] И. Р. Юхновский, З. А. Гурский, *Квантово-статистическая теория неупорядоченных систем* (Наукова думка, Київ, 1991).
- [31] M. Marinescu, L. You, Phys. Rev. Lett. **81**, 4596 (1998).
- [32] W. Li, T. Wang, J. Phys.: Cond. Matt. **10**, 9889 (1998).
- [33] H. J. Choi, J. Ihm, Phys. Rev. B **59**, 2267 (1999).
- [34] J. A. Moriarty, J. D. Althoff, Phys. Rev. B **51**, 5609 (1995).
- [35] P. Söderlind, J. A. Moriarty, J. M. Wills, Phys. Rev. B **53**, 14063 (1996).
- [36] A. R. Denton, J. Hafner, Phys. Rev. B **56**, 2469 (1997).
- [37] G. Kresse D. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
- [38] W. Dong, G. Kresse, J. Furthmüller, J. Hafner, Phys. Rev. B **54**, 2157 (1996).
- [39] A. Garcea, D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **54**, 3817 (1996).
- [40] М. И. Абрамовиц, И. Стиган, *Справочник по специальным функциям с формулами, графиками и математическими таблицами* (Мир, Москва, 1979).
- [41] K. Stokbro, Phys. Rev. B **53**, 6869 (1996).
- [42] S. Goedecker, M. Teter, J. Huter, Phys. Rev. B **54**, 1703 (1996).
- [43] D. W. Brenner, Phys. Status Solidi B **217**, 23 (2000).
- [44] Е.-Х. Оцуки. *Взаимодействие заряженных частиц с твердыми телами* (Москва, Мир, 1985).
- [45] В. Фурман, Укр. фіз. журн. **45**, 104 (2000).
- [46] І. О. Вакарчук, у: *Тези доповідей науково-технічного семінару "Ближній порядок в металічних розплавах і структурно-чутливі властивості поблизу границь стійкості фаз"* (Львів, 1988), с. 19.

THE CRITERIA FOR CHOOSING A PSEUDOPOTENTIAL IN THE THEORY OF METALS

V. Fourman

*Ivan Franko National University of Lviv, Chair of Theoretical Physics
12 Drahomanov Str., Lviv, UA-79005, Ukraine
E-mail: fourman@ktf.franko.lviv.ua*

A study of the criteria for building the potentials of electron-ion interaction from the phase functions properties in one-electron approximation has been carried out. The expediency of choosing the metal pseudopotential should proceed from the properties of the solutions of the scattering theory phase equation. Attaining the existence condition for partial amplitude dispersion pole proves to combine the methods of the pseudopotential and quantum defects.