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 потенціялів електрон–йонної взаємодії з властивостей фазових функцій розсіяння в одноелектронному наближенні. Показано, що доцільність вибору псевдопотенціялу металу необхідно визначати з властивостей розв'язків фазових рівнянь теорії розсіяння. Установлено, що забезпечення умови існування полюса парціяльної амплітуди розсіяння об'єднує методи псевдопотенціялу та квантового дефекту.

Ключові слова: псевдопотенціял, амплітуда розсіяння, фазові функції.

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

ВСТУП

Із методу Гельфанда–Марченко–Левітана в теорії зворотної задачі розсіяння [1–9] випливає, що при наявності зв'язаних станів у системі потенціял взаємодії визначається фазами розсіяння неоднозначно [7]. Неоднозначність у виборі потенціялу електрон–йонної взаємодії в металах створює чималі труднощі в застосуванні псевдопотенціялів [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 потенціялом, його складовими та фазовими функціями розсіяння.

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

I. ОСОБЛИВОСТІ ПОВЕДІНКИ ХАРАКТЕРИСТИК РОЗСІЯННЯ В МЕТАЛІ

При розгляді процесів пружного розсіяння в кристалі металу за наявности центрально–симетричного потенціялу взаємодії в рівнянні Шредингера [17] асимптотика хвильової функції електрона провідности

$$\Psi^{(+)}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\,|_{r\to\infty}=|\mathbf{k}\rangle+f(\mathbf{k},\mathbf{k}')\frac{e^{i\mathbf{kr}}}{r} \tag{1}$$

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

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

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

$$f(\mathbf{k},\mathbf{k}')=\frac{i}{2k}\sum_l(2\ell+1)f_\ell(\mathbf{k})P_\ell(\cos(\vartheta)), \tag{3}$$

де $\vartheta-$ кут розсіяння; $P_\ell(\cos\vartheta)$ — поліном Лежандра, а $f_\ell(\mathbf{k})$ – парціяльна амплітуда розсіяння:

$$f_\ell(\mathbf{k})=\frac{i}{2k}\sin\delta_\ell(k)\exp\{i\delta_\ell(k)).$$

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

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

Тоді розв'язок рівняння Ліппмана–Швінґера матиме такий вигляд:

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

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 псевдопотенціялу та задовольнятиме інтеґральне 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 синґулярності, викликані поведінкою $\tan\delta_\ell(k)$. А для біжучих хвиль такі синґулярності суттєві лише для зв'язаних станів, оскільки:

$$T_\ell(\mathbf{k})=\frac{4\pi}{\Omega k}\sin\delta_\ell(k)e^{i\delta_\ell(k)}=-\frac{4\pi}{\Omega k}\frac{1}{\mathrm{ctg}\delta_\ell(k)-i}.$$

Унаслідок цього використання оператора $\hat{\mathbf{T}}$–матриці як псевдопотенціялу пов'язано з труднощами: для стоячих хвиль можлива розбіжність ряду теорії збурень через синґулярність $\hat{\mathbf{T}}$–матриці, а в зображенні біжучих хвиль енерґія 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 псевдопотенціяли [28–34], формально є заміною парціяльної амплітуди $f_\ell(\mathbf{k})$ на танґенс фази розсіяння $f_\ell(\mathbf{k}) \to \tan\delta_\ell(k)$, що відповідає заміні $\hat{\mathbf{T}}$–матриці на матрицю реакції ($\hat{\mathbf{K}}$–матрицю). Простежимо за зміною $\tilde{\mathbf{K}}$–матриці взаємодії для потенціялу, який описує процес розсіяння електронів провідности металу з потенціялом кристала $V^{\text{крист.}}(\mathbf{r})$, розглядаючи потенціял взаємодії електронів провідности з електронами оболонок йонного залишку $\Delta V(\mathbf{r})$ як збурення:

$$V^{\text{крист.}}(\mathbf{r}) \to \tilde{V}(\mathbf{r}) = V^{\text{крист.}}(\mathbf{r}) + \Delta V(\mathbf{r}). \qquad (6)$$

Запишемо для потенціялів $V^{\text{крист.}}(\mathbf{r})$ та $\tilde{V}(\mathbf{r})$ відповідні парціяльні рівняння Шредінґера та перемножимо розв'язки й рівняння, що відповідають $V^{\text{крист.}}(\mathbf{r})$ та $\tilde{V}(\mathbf{r})$, перехресно: розв'язок $\tilde{\Psi}_\ell(r)$ з $\tilde{V}(r)$ на рівняння з $V^{\text{крист.}}(r)$ для $\Psi_\ell(r)$ і навпаки, а отримані вирази віднімемо між собою та проінтеґруємо від 0 до ∞. Ураховуючи, що при $r \to \infty$ 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

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

Знак та величина $\Delta V(r)$ визначатимуть фазу розсіяння: якщо $\Delta V < 0$, то $\Delta\left\{\tan\delta_\ell(k)\right\} > 0$ і навпаки. Коли б яким-небудь способом удалося включити частину інформації про потенціял $V^{\text{крист.}}(\mathbf{r})$ у функцію нульового наближення, то неврахована частина потенціялу і буде збуренням $\Delta V(r)$. Чим ліпше змоделювати процес розсіяння на потенціялі взаємодії електронів провідности з електронами оболонок йонного залишку на початку, тим вдалішим буде псевдопотенціял: $\hat{W}(\mathbf{r}) \to V^{\text{крист.}}(\mathbf{r}) + \Delta V(r)$.

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

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

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 потенціялу $V(r)$:

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

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

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

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 наявности N зв'язаних станів для кожного з l можливо знайти $2N$ еквівалентних за зсувом фаз потенціялів.

Залежність для асимптотики $\Psi_{\mathbf{k}}(r)$ визначається поведінкою парціяльних компонент $\Psi_\ell^{\mathbf{k}}(k,r)$, що є залежними від парціяльних 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":

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

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

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

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

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

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

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

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

де в імпульсному зображенні $\mathrm{g}_\alpha(k) = \dfrac{k^2+k_\alpha^2}{2}\Phi_\alpha(k)$ означено через $\Phi_\alpha(k) = \Phi_{nl}(k)\mathbf{Y}_{lm}(k)$ — хвильові функції стаціонарних станів. Істинна хвильова функція $\Psi_{\mathbf{k}}(r)$ належить до неперервного спектра того ж гамільтоніяна, 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 потенціялу в нульовому наближенні. Виберемо для $\Psi_{\mathbf{k}}(r)$ із асимптотичної поведінки розв'язків рівняння Шредінґера при $r\to\infty$ її ℓ—компоненту в такому вигляді:

$$\Psi_\ell^{\mathbf{k}}(r) = \mathbf{j}_\ell(kr) + \sum_n {\mu^l}_{n,k}\Phi_{nl}(r) \tag{11}$$

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

$$\tan\delta_\ell(k) = -k\int\limits_0^\infty \mathbf{j}_\ell^2(kr)V(r)dr - k\int\limits_0^\infty \mathbf{j}_\ell(kr)V(r)\left\{\sum_n {\mu^l}_{n,k}\Phi_{nl}(r)\right\}dr = -k\int\limits_0^\infty \mathbf{j}_\ell(kr)\left\{\int\limits_0^\infty \mathbf{j}_\ell(kr_1)W_\ell(r,r_1)dr_1\right\}dr,$$

яке визначає узагальнену ℓ–компоненту потенціялу електрон–йонної взаємодії як нелокальний потенціял

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

формфактор якого пов'язаний із формфактором $\langle\mathbf{k}+\mathbf{q}|\,\mathbf{V}\,|\mathbf{k}\rangle$ істинного потенціялу 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 потенціял $V^{\text{крист.}}(\mathbf{r})$ узяти за нульове наближення, то збурення $\Delta V(r)$ для (6) формально визначиться за таким зворотним перетворенням Фур'є:

$$\Delta V(r) = -\sum_\alpha(\mathcal{E}_{\mathbf{q}}-\mathcal{E}_\alpha)\left\{\int\limits_0^\infty\frac{\sin qr}{qr}\,\langle\mathbf{k}+\mathbf{q}|\,\Phi_\alpha\rangle\,\langle\Phi_\alpha|\,\mathbf{k}\rangle\,q^2dq\right\}. \tag{12}$$

Знаходження аналітичної форми виразу, що виділений фігурними дужками в (12), власне, і є основною проблемою всієї теорії псевдопотенціялу. Його вигляд у різних підходах побудови псевдопотенціялів 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 псевдопотенціялу в металах використовує той факт [24–33], що хвильові функції зони провідности $\Psi_{\mathbf{k}}(r)$ мають бути ортогональні хвильовим функціям $\Phi_\alpha(r)$ йонних залишків. Тому вимоги до вибору псевдопотенціялу необхідно визначати з поведінки парціяльних 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 псевдопотенціял (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 провідности на підпростір хвильових функцій електронів йонного залишку, і в результаті його дії рівняння Шредінґера 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:

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

Наприклад, модельні псевдопотенціяли (МП) будують як функцію з підгінними параметрами, яка визначається за емпіричними даними про енерґетичні рівні $\mathcal{E}_\alpha$ в атомі(йоні) [25, 28–30], а його парціяльна 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 Шредінґера з власним значенням енерґії стану, рівним енерґії спектроскопічного терма: $2\mathcal{E}_{n\ell}=-k_{n\ell}{}^2$ через функції Рікатті–Бесселя уявного арґументу $\mathrm{i}_\ell(kr)$ та $\mathrm{k}_\ell(kr)$ [40], визначиться фазою розсіяння з фазового рівняння

$$\frac{d\tan\delta_\ell(k,r)}{dr}=-\frac{2\mathbf{W}_\ell(r)}{k}\left(\mathrm{i}_\ell(kr)-\tan\delta_\ell(k,r)\mathrm{k}_\ell(kr)\right)\right)^2$$

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

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

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

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

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

Наявність у ℓ–компоненті ПП доданка $W_\ell(r)$ визначає внесок $\Delta\mathcal{E}_{n\ell}$ у власне значення енерґії псевдойона щодо "кулонівського" терма. Розв'язками рівняння Шредінґера з кулонівським потенціялом 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:

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

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 парціяльної амплітуди розсіяння [24] вибираються енерґії спостережуваних спектроскопічних термів $-\mathcal{E}_{n\ell}$, його параметри, знайдені з диференціяльного рівняння (15), визначатимуть як $\mathbf{\Delta}_{n\ell}$ із (16), так і зміщення $\Delta\mathcal{E}_{n\ell}$ щодо кулонівського терма [26].

Величина квантового дефекту $\mathbf{\Delta}_{n\ell}$ за граничним значенням фазової функції $\gamma_\ell(k_{n\ell},r)$ із (16) визначиться співвідношенням [26]

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

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

$$\gamma_\ell(0)-\gamma_\ell(\infty)=\pi\mathbf{\Delta}_{n\ell}.$$

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

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

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

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

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

Критерій 2. *Некулонівська частина псевдопотенціялу в (16) повинна забезпечувати правильне значення величини $\mathbf{\Delta}_{n\ell}$ квантового дефекту [26].*

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

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

Визначимо граничне значення фази розсіяння аналогічно до методу Швінґера [9, 45]. Якщо для функції Ґріна $\mathbf{G}(r, r')$ 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:

$$\Psi_\ell(k_{n\ell}, r) = \mathbf{i}_\ell(k_{n\ell}r) + \int\limits_0^\infty \mathbf{W}_\ell(r')\mathbf{G}_\ell(r, r')\Psi_\ell(k_{n\ell}, r')dr'.$$

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

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

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

граничне значення [45] танґенса фази розсіяння

$$\tan\delta_\ell(k_{n\ell}) \approx \frac{-k_{n\ell}\int\limits_0^\infty \mathbf{W}_\ell(r)\mathbf{i}_\ell^2(k_{n\ell}r)dr}{1 - k_{n\ell}\int\limits_0^\infty \mathbf{W}_\ell(r)\mathbf{i}_\ell(k_{n\ell}r)\mathbf{k}_\ell(k_{n\ell}r)dr}.$$

На початку координат [40]

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

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

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

Звідси аналітичний вигляд псевдопотенціялу 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 потенціялу, додати доданки з різними степенями збурення для екранованого кулонівського потенціялу $e^{-a(k_{n\ell})r}/r$ [7, 17]. У теорії діелектричного екранування $1/a(k_{n\ell})$ означає радіус екранування [29, 41, 42] оболонок йонного залишку.

Аналітичний вигляд псевдопотенціялу йонного залишку навіть у найпростішому розгляді водневих функцій [8, 18], як хвильових функцій йонних залишків металу [19, 26], найліпше вибрати експоненціяльного типу [25, 28–30]. Прикладом такого підходу є потенціяли [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 потенціяли виду

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

які добре описують взаємодію електрона з атомом водню, годяться для дослідження властивостей металів за методом псевдопотенціялу в моделі "водневоподібних" систем [25–27]. Формфактори псевдопотенціялів 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 залежности псевдопотенціялу:

Критерій 3. ("мистецтво" вибору) *Аналітичний вигляд модельного псевдопотенціялу має бути зручним у розрахунках характеристик розсіяння.*

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

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

де $\Psi_\ell(r)$ — радіяльна частина псевдохвильової функції, яку вибирають у вигляді лінійної комбінації істинних хвильових функцій $\Psi_{n\,\ell}(r)$. При побудові зберігаючих норму пседопотенціялів (ЗНП) [36–39] використовують умову збігу псевдохвильової функції з хвильовою функцією $\Psi_\ell^{ion}(r)$ валентних станів вільного йона за межами йонного залишку:

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

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 отримаємо хвильові функції "водневоподібного" типу, а псевдопотенціял відповідатиме тим самим критеріям, які ми одержали.

Побудова псевдопотенціялу з розв'язку фазового рівняння для парціяльної амплітуди розсіяння [24–26] об'єднує підходи для першопринципних та модельних псевдопотенціялів, оскільки ця задача фактично зводиться до пошуку параметрів нелокальної частини псевдопотенціялу: 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 псевдопотенціялів металу за методом фазових функцій та теорії розсіяння сформувалась на ґрунті постійних творчих дискусій із професором І. О. Вакарчуком, за вдалим висловом якого, ця проблема вибору й породжує "зоопарк" псевдопотенціялів [46].

---

[1] A. Rosch, Phys. Rev. Lett. **82**, 4280 (1999).
[2] J. R. Trail, D. M. Bird, Phys. Rev. B **60**, 7875 (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, *Теорія розсіяння* (Либідь, 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] Бабиков В. В., *Метод фазовых функций в квантовой механике* (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. Кацнельсон, *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 interection 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. Attaing the existence condition for partial amplitude dispertion pole proves to combine the methods of the pseudopotential and quantum defects.