

## РАДІЯЛЬНИЙ РОЗПОДІЛ ЕЛЕКТРОННОЇ ГУСТИНИ В ПОДВІЙНИХ РОЗПЛАВАХ АЛЮМІНІЮ З ПЕРЕХІДНИМИ МЕТАЛАМИ

П. М. Якібчук

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
кафедра фізики металів  
вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, Україна  
(Отримано 4 січня 2007 р.)*

Проведено чисельний розрахунок радіальних розподілів електронної густини в подвійних розплавах алюмінію з перехідними металами залежно від концентрації компонент у системі. Проаналізовано найбільш значущі величини відповідно до наближення атомних сфер. Показано, що при побудові ефективних електрон-йонних одновузлових потенціалів у випадку подвійних систем виникають відхилення від оптимальної поведінки моделі. Ці відхилення є досить малими і здебільшого слабо впливають на електронну структуру.

**Ключові слова:** електронна густина, МТ-потенціал, атомна сфера.

PACS number(s): 43.38.Kw

### ВСТУП

Задачі, пов'язані з розрахунками електронних транспортних властивостей металічних систем, ґрунтуються на використанні одновузлової Т-матриці розсіяння [1, 2], а розрахунок таких Т-матриць пов'язаний із знаходженням одновузлових електрон-йонних потенціалів у прямому просторі [3].

Найпоширенішою моделлю для побудови одновузлових потенціалів є модель МТ-потенціалу [4] та наближення атомних сфер [5, 6]. У цій статті особливу увагу приділено застосуванню останнього наближення.

У наближенні атомних сфер одновузловий електрон-йонний потенціал можна записати так:

$$v_{e-i}(r \leq R_A) = -\frac{Z_{\text{nucl}}}{r} + \frac{4\pi}{r} \int_0^r \rho_e(r') r'^2 dr' + 4\pi \int_r^{R_A} \rho_e(r') r' dr' + v_{xc}(\rho_e(r)). \quad (1)$$

Формула (1) — це рівняння Кона–Шема [7], записане для центрально-симетричного поля. Тут  $Z_{\text{nucl}}$  — заряд ядра,  $\rho_e(r)$  — радіальний розподіл електронної густини,  $v_{xc}(\rho_e(r))$  — обмінно-кореляційний потенціал [8–13] та  $R_A$  — радіус атомної сфери, що визначається зі співвідношення

$$Z_{\text{nucl}} = 4\pi \int_0^{R_A} \rho_e(r) r^2 dr. \quad (2)$$

Останнє рівняння — це умова електронейтральності атомної сфери.

У конденсованому стані радіальний розподіл електронної густини відповідає певному ефективному середовищу, в яке занурений електрон. Самоузгоджена процедура знаходження такого середовища фактично базується на розв'язку рівняння Кона–Шема, і тому вона є громіздкою та вимагає застосування потужної

обчислювальної техніки. Використана ж в цій праці процедура, а саме, наближення атомних сфер, хоча є несамоузгодженою, проте завдяки своїй простоті та достатній точності [6] широко використовується в розрахунках електронних властивостей твердих тіл та їх розплавів.

### І. НАБЛИЖЕННЯ АТОМНИХ СФЕР ДЛЯ БІНАРНИХ РОЗПЛАВІВ

Першим необхідним кроком при побудові ефективного середовища, у якому рухається електрон у металі, є отримання “атомних” функцій розподілу електронної густини, що відповідає атому цього металу в неконденсованому стані. Такий розподіл можна знайти, розв'язавши рівняння Кона–Шема (1) ( $R_A \rightarrow \infty$ ) для електронів цього атома в кулонівському потенціалі ядра. Ця задача є досить складною та часоємною. Тому в цій роботі використано дані, які отримав та протабулював Констанс [14, 15] у межах наближення атомних оболонок (ASA). Розподіл електронної густини для атома, який знаходиться в точці з координатами  $\mathbf{R}$ , у межах ASA, апроксимується розподілом Гаусса

$$\rho_e^{\text{ASA}}(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda} q_{\lambda} \exp[-\xi_{\lambda} (\mathbf{R} - \mathbf{r})^2]. \quad (3)$$

Коефіцієнти  $\xi_i$  та  $q_i$  для низки елементів — від першого до тридцять шостого — наведено в [14].

Ефективне середовище (екрануючий заряд), у якому рухається електрон у процесі розсіяння на йоні, як у межах теорії МТ-потенціалів, так і в наближенні атомних сфер представляється суперпозицією “атомної” електронної густини цього йона та “хвостів” електронних густин решти йонів металу в середині атомної сфери першого йона. Отже, для одновузлової густини заряду ефективного середовища можна записати

$$\rho_e(\mathbf{r}) = \rho_e^{\text{ASA}}(\mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{R}_i \neq 0} \rho_e^{\text{ASA}}(\mathbf{R}_i - \mathbf{r}). \quad (4)$$

Тут  $\mathbf{R}_i$  — координата  $i$ -ого йона. Слід зазначити, що  $\rho_e(\mathbf{r})$  визначена лише в середині атомної сфери, тобто на відстанях  $r < R_A$  — атомного радіуса, який визначається з умов електронейтральності вузла.

Зазначимо, що густина  $\rho_e^{\text{ASA}}(\mathbf{r})$  (3) є центрально-симетричною. Цей факт дозволяє застосувати до неї  $\alpha$ -розклад Льовдіна [16–18]. Тоді

$$\rho_e(\mathbf{r}) = \rho_e^{\text{ASA}}(r) - \frac{1}{2r} \sum_{\mathbf{R}_i \neq 0} \frac{1}{|\mathbf{R}_i|} \int_{|\mathbf{R}_i| - r}^{|\mathbf{R}_i| + r} \rho_e^{\text{ASA}}(r') r' dr'. \quad (5)$$

У рідкому металі відсутній дальній порядок. Якщо це припустити відсутність хемічного впорядкування, то всі напрямки будуть рівноправними, і тому співвідношення (5) залежатиме лише від модуля радіус-вектора

$$\rho_e(r) = \rho_e^{\text{ASA}}(r) - \frac{1}{2r} \int_{V, \mathbf{R} \neq 0} d\mathbf{R} \frac{N(R)}{R} \int_{|R-r|}^{R+r} \rho_e^{\text{ASA}}(r') r' dr', \quad (6)$$

де  $N(R)$  — кількість частинок на відстані  $R$  від цього йона. Використовуючи парну кореляційну функцію рідкого металу  $G(R)$ , вираз (6) можна записати так:

$$\rho_e(r) = \rho_e^{\text{ASA}}(r) - \frac{2\pi n}{r} \int_0^\infty dR G(R) R \int_{|R-r|}^{R+r} \rho_e^{\text{ASA}}(r') r' dr'. \quad (7)$$

Тут  $n$  — кількість йонів в одиниці об'єму.

Для багатокомпонентних металічних розплавів різні йони матимуть різні розподіли густини  $\rho_{e,\alpha}^{\text{ASA}}(r)$ , а отже, — різні функції просторового розподілу електронної густини. Тому, як видно з (7), вони матимуть і різні розподіли електронної густини для ефективного середовища. У цьому випадку електронну густина навколо йона  $\alpha$ -типу можна записати так:

$$\rho_{e,\alpha}(r) = \rho_{e,\alpha}^{\text{ASA}}(r) - \frac{2\pi n}{r} \sum_{\beta} x_{\beta} \int_0^\infty dR G_{\alpha\beta}(R) R \int_{|R-r|}^{R+r} \rho_{e,\beta}^{\text{ASA}}(r') r' dr'. \quad (8)$$

Підсумовування в (8) відбувається за всіма компонентами розплаву. Величини  $x_{\alpha}$  та  $G_{\alpha\beta}(R)$  — відносні концентрації та парціальні парні кореляційні функції компонент. Слід зауважити, що для відносних концентрацій виконується правило  $\sum_{\alpha} x_{\alpha} = 1$ .

Згідно з такою теорією, розподіл електронної густини навколо окремого вузла представляється  $\rho_{e,\alpha}(r)$  на відстанях, менших за атомний радіус, та  $\rho_{e,\alpha}(R_A)$  на відстанях більших за цей радіус. Отже, електронну густина системи можна розділити на сталу в усьому об'ємі металу величину  $n_e^0$  та відхилення розподілу  $\rho_{e,\alpha}(R_A)$  від  $n_e^0$  біля центрів розсіяння (йонів). При цьому значення обмінно-кореляційного потенціалу

$$V_0 = V_{xc}(n_e^0), \quad (9)$$

буде 0 для відліку енергії, а внаслідок того, що обмінно-кореляційний потенціал є від'ємною величиною, це викликає зсув дна валентної зони електронів вниз щодо вакуумного нуля. У моделі МТ-потенціалу та наближенні атомних сфер такий потенціал описує плато [4].

Оптимальною поведінкою моделі в подвійних системах слід уважати такий випадок, коли  $\rho_{e,\alpha}(R_{A,\alpha}) = \rho_{e,\beta}(R_{A,\beta}) = n_e^0$ , а  $\rho_{e,\alpha}(R_{A,\alpha})$  гладко виходить на константу  $n_e^0$ .

## II. НАБЛИЖЕННЯ ПЕРКУСА–ЄВІКА ДЛЯ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМ

Як показав Лебовітц [19], рівняння Орнштайна–Церніке в наближенні Перкуса–Євіка можна точно розв'язати для багатокомпонентних систем. Застосувавши “техніку факторизації”, Бакстер [20] показав, що парціальні структурні фактори багатокомпонентних системи твердих сфер можна записати так:

$$\mathbf{S}(q) = \mathbf{X}^{1/2} [\mathbf{I} - n \mathbf{X}^{1/2} \mathbf{c}(q) \mathbf{X}^{1/2}]^{-1} \mathbf{X}^{1/2}, \quad (10)$$

де:  $\mathbf{S}(q)$  — матриця парціальних структурних факторів системи  $\{S_{\alpha\beta}(q)\}$ ,  $\mathbf{X}$  — матриця відносних концентрацій компонентів  $\{\delta_{\alpha,\beta} x_{\alpha}\}$ ,  $\mathbf{I}$  — одинична матриця  $\{\delta_{\alpha,\beta}\}$ ,  $\mathbf{c}(q)$  — матриця парціальних прямих кореляційних функцій  $\{c_{\alpha\beta}(q)\}$ . Елементи цієї матриці визначені таким рівнянням:

$$c_{\alpha\beta}(q) = -4\pi \left[ A_{\alpha\beta} \frac{S_{\alpha} S_{\beta} - C_{\alpha} C_{\beta}}{q^2} + B_{\alpha\beta} \frac{C_{\alpha} S_{\beta} + C_{\beta} S_{\alpha}}{q^3} + D_{\alpha\beta} \frac{S_{\alpha} S_{\beta}}{q^4} + \frac{4\pi \tilde{\alpha}_0}{q^4} \left( \frac{C_{\alpha} C_{\beta} d_{\alpha} d_{\beta}}{4} + \frac{S_{\alpha} S_{\beta}}{q^2} - \frac{C_{\alpha} S_{\beta} d_{\alpha} + C_{\beta} S_{\alpha} d_{\beta}}{2q} \right) \right]. \quad (11)$$

Тут використано такі позначення:  $S_{\alpha} = \sin(qd_{\alpha}/2)$ ;  $C_{\alpha} = \cos(qd_{\alpha}/2)$ , де  $d_{\alpha}$  — діаметр твердої сфери компо-

ненти. Якщо ввести нові величини  $d_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(d_\alpha + d_\beta)$  і  $\eta_p = \frac{1}{6}\pi n \sum_\alpha x_\alpha d_\alpha^p$ , то коефіцієнти  $A_{\alpha\beta}$ ,  $B_{\alpha\beta}$ ,  $D_{\alpha\beta}$  та  $\tilde{\alpha}_0$ , що фігурують в (11), можна записати так:

$$\begin{aligned} \tilde{\alpha}_0 &= n \sum_\gamma x_\gamma \left[ \frac{1 - \eta_3 + 3d_\gamma \eta_2}{(1 - \eta_3)^2} \right]^2, \quad \tilde{\beta}_0 = \frac{9\eta_2^2 + 3\eta_1(1 - \eta_3)}{(1 - \eta_3)^3}, \\ A_{\alpha\beta} &= \frac{d_{\alpha\beta}(1 - \eta_3) + \frac{3}{2}d_\alpha d_\beta \eta_2}{(1 - \eta_3)^2}, \quad B_{\alpha\beta} = \frac{1}{1 - \eta_3} - \tilde{\beta}_0 d_\alpha d_\beta, \\ D_{\alpha\beta} &= \frac{6\eta_2 + 12d_{\alpha\beta}(\eta_1 + 3\eta_2^2/(1 - \eta_3))}{(1 - \eta_3)^2}. \end{aligned} \quad (12)$$

Добре відомо, що парціальні структурні фактори пов'язані з відповідними парними кореляційними функціями за допомогою просторового перетворення Фур'є, а саме:

$$G_{\alpha\beta}(R) = 1 - (x_\alpha x_\beta)^{-1/2} \frac{1}{2\pi n} \int_0^\infty [S_{\alpha\beta}(q) - \delta_{\alpha,\beta}] \frac{\sin qR}{qR} q^2 dq. \quad (13)$$

### III. ЧИСЕЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДЛЯ РІДКИХ СИСТЕМ $Al_xTM_{1-x}$

Розрахунки розподілів електронної густини навколо відповідних компонент бінарних сплавів проводили в припущенні, що концентрація розплаву  $n$  та відносні концентрації складників  $x_\alpha$  пов'язані співвідношенням

$$n = [x_\alpha n_\alpha + x_\beta n_\beta]^{-1} [n_\alpha n_\beta], \quad (14)$$

де  $n_\alpha$  — концентрація чистого металу, яка відповідає найбільшій із температур плавлення компонент. Діаметр твердої кульки визначали з умови, що при температурі плавлення щільність упаковки чистого елемента  $\eta = 0,45$ .

За цих умов отримано низку залежностей розподілів електронних густин навколо різносортих компонент сплавів типу алюміній-перехідний метал (як перехідний метал обрано Fe, Ni та Cr). Кожна лінія відповідає певній концентрації елементів.

На рис. 1 зображено розподіл електронної густини навколо ядра Al (в цьому випадку у сплаві  $Al_xFe_{1-x}$ ). Відзначимо, що при  $r \rightarrow 0$  розподіл електронної густини  $\rho_{e,\alpha}(r)$  збігається з розподілом у вільному атомі, а саме  $\rho_{e,\alpha}^{ASA}(r)$ . Мінімальне значення розподілу відповідає концентрації колективізованих електронів, яку в грубому наближенні можна вважати добутком середньої валентності компонентів на концентрацію розплаву, а на нескінченності розподіл електронної густини прямує до повної концентрації всіх електронів у сплаві (в припущенні, що вони рівномірно розподілені в усьому об'ємі розплаву).

Відзначимо, що лише на відстані, що перевищує 70–80% радіуса модельної твердої кульки, спостерігаємо відхилення  $\rho_{e,\alpha}(r)$  від  $\rho_{e,\alpha}^{ASA}(r)$  (нагадаємо, що  $\rho_{e,\alpha}(r)$  визначена лише при  $r \leq R_A$ ).

Враховуючи сказане вище, будемо розглядати розподіли електронних густин навколо компонент сплавів у проміжку між радіусом та діаметром твердої

кульки, що наведені на рис. 2 (відповідають розподілам  $\rho_{e,\alpha}(r)$  в ділянці, відзначеній на рис. 1 прямокутником).

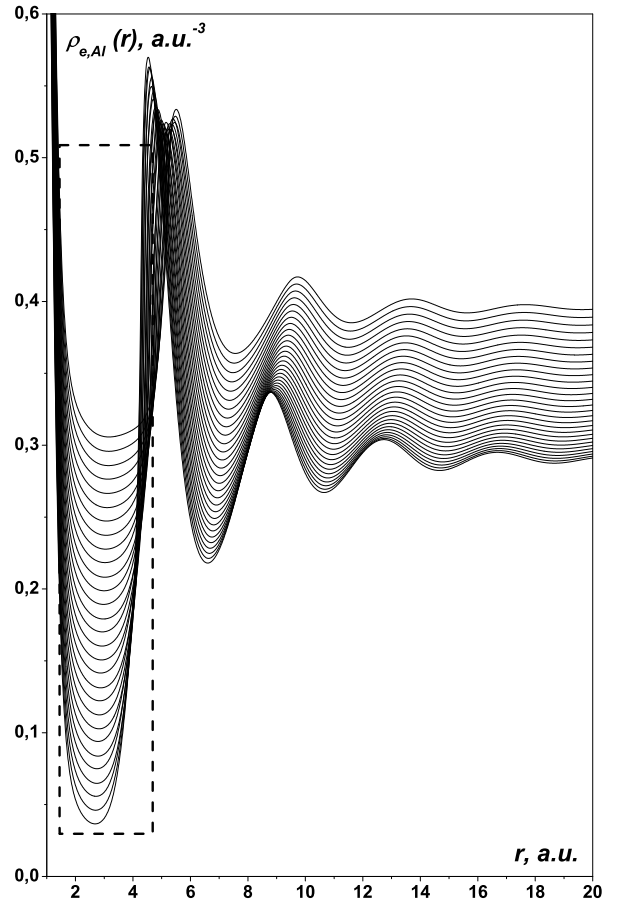


Рис. 1. Характерний розподіл електронної густини навколо атома в металічному розплаві (наведено  $\rho_{e,Al}(r)$  для алюмінію в сплаві  $Al_xFe_{1-x}$ ).

На рис. 2 наведено оптимальні значення  $n_e^0$  найнижчої залежності (концентраційної)  $\rho_{e,\alpha}(r)$  для різних компонент сплаву. Оптимальність полягає в тому, що

для знаходження цієї величини використовуємо умову гладкого переходу електрон-йонного потенціалу до сталої величини на атомному радіусі.

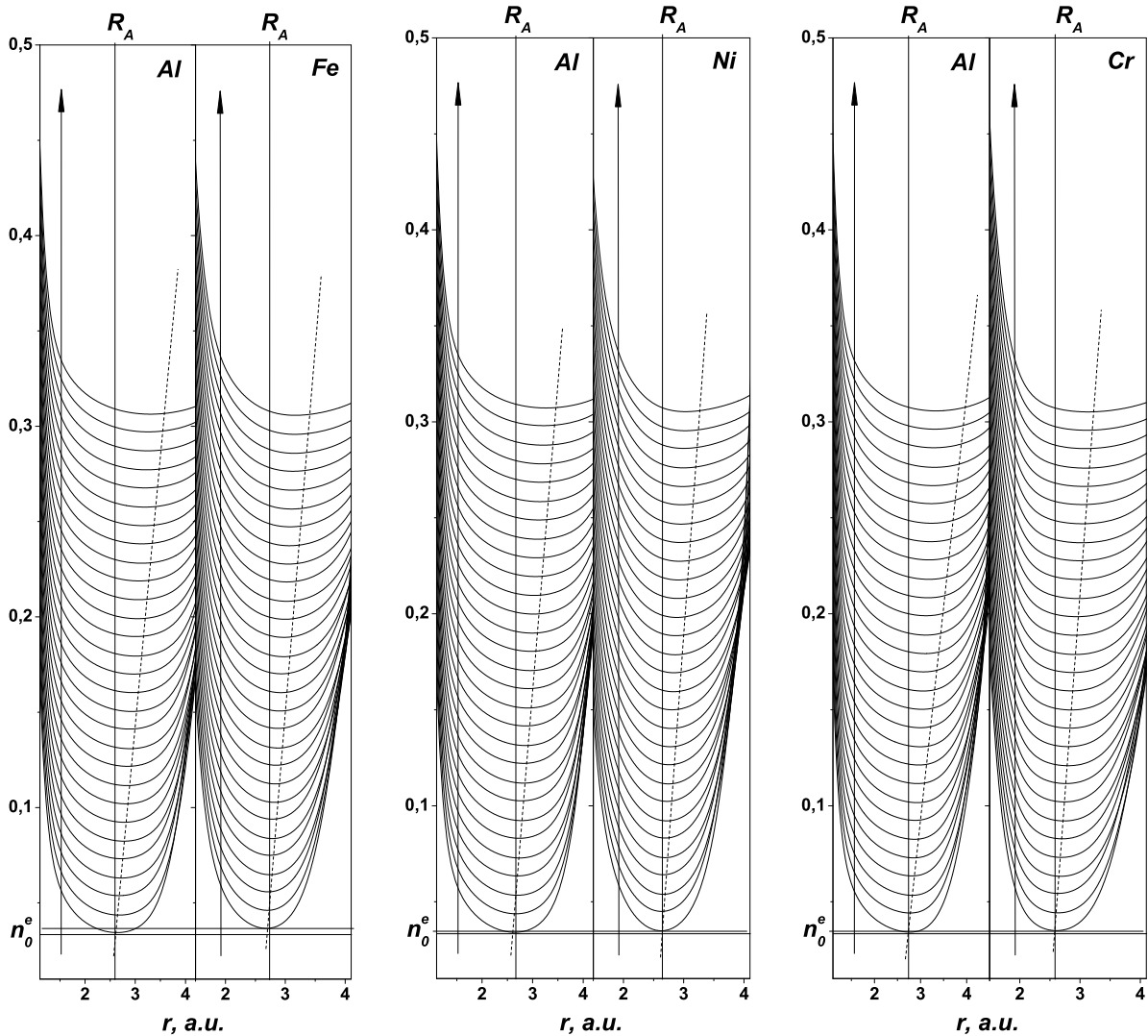


Рис. 2. Розподіли електронної густини в сплавах  $Al_xTM_{1-x}$  в околі атомного радіуса  $R_A$ .

З другого боку, умова електронейтральності елементарного об'єму металу є жорсткішою за умову гладкості потенціалу. Залежності величини  $n_e^0$  від концентрації компонент у розплаві в такому випадку наведені на рис. 3.

Відзначимо, що електронна густина на атомному радіусі в різних компонент повинна збігатися, оскільки в іншому випадку  $V_0$  не буде сталою величиною в усьому об'ємі металу.

Умова гладкості потенціалу (для системи  $Al_xFe_{1-x}$ ) (див. рис. 2) визначає такі значення  $n_e^0$  навколо різних компонент, які не збігаються та приводить до невиконання умови електронейтральності.

Величини  $n_e^0$ , визначені з умови електронейтральності, збігаються, але при цьому ефективний одновузловий потенціал електрон-йонної взаємодії не є гладким.

Для системи  $Al_xFe_{1-x}$  значення електронної густини  $n_e^0$ , отримані з використанням різних умов знаходження радіуса атомної сфери, є протилежними, ніж це було для системи  $Al_xFe_{1-x}$ . Тут у першому випадку (див. рис. 2) спостерігаємо збіг, а у другому — розбіжність.

Для системи  $Al_xCr_{1-x}$  маємо збіг величини  $n_e^0$  в обох випадках, але значення атомних радіусів для двох умов відрізняються.

Такі відхилення від оптимальності знаходяться в межах 5–8% (під оптимальною поведінкою  $n_e^0$  ми розуміємо виконання умови електронейтральності атомної сфери та умови гладкого переходу розподілу електронної густини в константу на межі атомної сфе-

ри, а також виконання умови рівності  $n_e^0$  для різних компонентів), і вони сумірні з похибками чисельного розрахунку. З іншого боку, такі відхилення можуть бути зумовлені використанням наближень: атомних оболонок та твердих кульок.

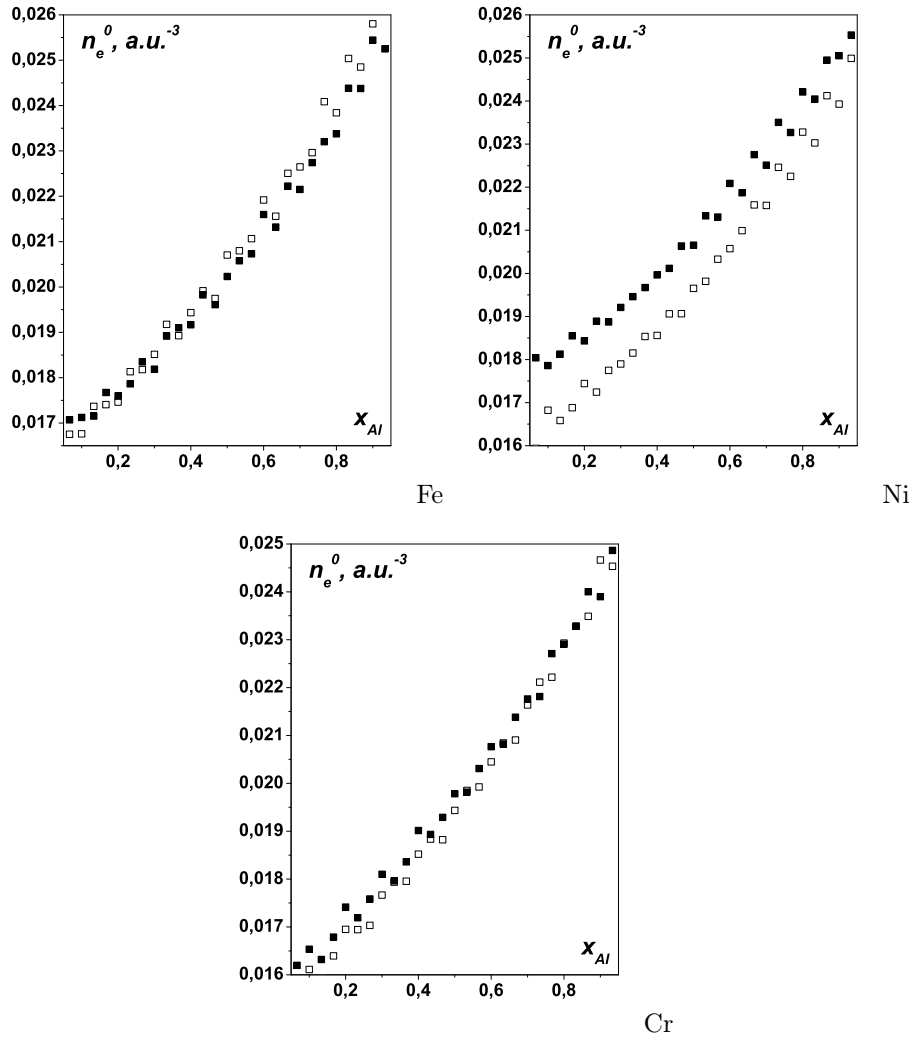


Рис. 3. Залежності значення електронної густини на атомному радіусі компонент від їх концентрації в розплавах типу  $Al_xTM_{1-x}$ .

### ВИСНОВКИ

Отримані в цій роботі дані можна використати в подальшому розрахунку енергетичних та кінетичних характеристик електронної підсистеми неупорядкованих розплавів типу  $Al_xTM_{1-x}$ . При цьому слід ураховувати всі вище наведені зауваження і проводити оцінку відхилень поведінки розподілу електронної густини від оптимальної, бо у випадку їх наближення до 10% вони можуть спричинити суттєві відхилення в остаточних результатах, як, наприклад, у значеннях

густини електронних станів на рівні Фермі і, відповідно, в значеннях електроопору.

Факт, що відхилення від оптимальної поведінки розподілу електронної густини може бути спричинене не тільки чисельною похибкою, а й застосуванням обраної моделі, вимагає подальшого дослідження. Шляхами такого дослідження можуть стати як використання інших наближень для опису структурних функцій металу (вихід за межі моделі твердих кульок), так і застосування інших, бажано самоузгоджених, методів побудови ефективного середовища.

- [1] R. Evans, P. A. Greenwood, P. Lloyd, Phys. Lett. A, **35**, 57 (1971).
- [2] P. Yakibchuk, O. Volkov, S. Vakarchuk, J. Phys. Stud. **9**, 118 (2005).
- [3] С. Сунакава, *Квантовая теория рассеяния* (Мир, Москва, 1979).
- [4] I. C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [5] L. P. Mokhracheva, V. A. Tskhai, P. V. Geld, Phys. Stat. Solidi (b) **78**, 465 (1976).
- [6] V. V. Dyakin, R. V. Egorov, V. P. Schyrchkovskii, Phys. Stat. Solidi (b) **36**, 447 (1969).
- [7] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A **140**, 1133 (1965).
- [8] D. J. W. Geldart, M. Rasolt, Phys. Rev. B **13**, 1477 (1976).
- [9] J. P. Perdew, Physica B **172**, 1 (1991).
- [10] A. D. Becke, Phys. Rev. A **38**, 3098 (1988).
- [11] J. P. Perdew, Phys. Rev. B **33**, 8822 (1986).
- [12] J. P. Perdew, Wang Yue, Phys. Rev. B **33**, 8800 (1986).
- [13] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992).
- [14] P. Constans, <http://www.molspaces.com/dl/data/atdens.pdf> (2001).
- [15] P. Constans, R. Carbó, J. Chem. Inf. Comput. Sci. **35**, 1046 (1995).
- [16] P. O. Lowdin, Adv. Phys. **5**, 1 (1956).
- [17] L. F. Mattheiss, Phys. Rev. A **139**, 1893 (1965).
- [18] D. A. Papaconstantinopolos, W. R. Slaughter, Comput. Phys. Commun. **7**, 207 (1974).
- [19] J. L. Lebowitz, J. S. Rowlinson, J. Chem. Phys. **41**, 133 (1964).
- [20] R. J. Baxter, J. Chem. Phys. **52**, 4559 (1970).

### THE RADIAL DISTRIBUTION OF ELECTRONIC DENSITY FOR BINARY ALLOYS OF ALUMINIUM AND TRANSITION METALS

P. Yakibchuk

*Ivan Franko National University of Lviv, Department for Physics of Metals,  
8 Kyryla i Mefodija St., Lviv, UA-79005, Ukraine*

A computation of the radial distribution of electronic density for binary alloys of aluminium and transition metals is realized within its dependence on components concentration. The most significant values were analyzed in consideration of the atomic sphere approximation. It was shown that some divergence from the optimal model behavior occurred while the effective single-site electron-ion potential in the case of binary alloys was being built. This divergence is sufficiently small and weakly affects the electronic structure in most cases.