

УДК 539.2

РАСЧЕТ ДОЛЕЙ АТОМНЫХ ФАКТОРОВ ПРОСТЫХ МЕТАЛЛОВ, СВЯЗАННЫХ С ЭЛЕКТРОНАМИ ПРОВОДИМОСТИ

О. В. Крисько, В. М. Силонов, Т. В. Скоробогатова, Д. А. Киреев

(кафедра физики твердого тела)

E-mail: sols333@phys.msu.ru

Выражение фурье-образа экранирующей электронной плотности простых металлов получено с использованием гладких нелокальных модельных потенциалов простых металлов. Это выражение описывает доли атомных факторов рассеяния рентгеновских лучей простых металлов, связанных с электронами проводимости. Численная проверка проведена на примере алюминия. Для сравнения приводятся результаты аналогичных расчетов с использованием формфактора модельного потенциала Краско–Гурского, показывающие важную роль учета нелокальности модельного потенциала.

Расчетам атомных факторов рассеяния рентгеновских лучей посвящено большое число исследований [1–11]. Значения атомных факторов для атомов и ионов приведены также в работе [12]. В качестве основных теоретических методов использовались статистическая модель атомов Томаса–Ферми и модель Хартри–Фока [13–18]. Особенностью этих подходов является учет валентных электронов для изолированных атомов. В то же время для металлического состояния подобный учет возможен с использованием метода модельного потенциала (псевдопотенциала) [19].

Целью настоящей работы является разработка метода учета вклада электронов проводимости простых металлов в атомные факторы рассеяния рентгеновских лучей с использованием гладкого нелокального модельного потенциала (ГНМП), предложенного в работе [20].

В работе [21] для случая сферически симметричного атома атомный фактор $f(q)$ записывался в виде интеграла от полной электронной плотности

$$f(q) = 4\pi \int_0^{\infty} \rho(r) \frac{\sin qr}{qr} r^2 dr, \quad (1)$$

где $\rho(r)$ — полная плотность электронов в атоме в свободном состоянии, q — модуль вектора рассеяния рентгеновских лучей или радиус-вектор точки обратного пространства в методе модельного потенциала, r — модуль вектора произвольной точки прямого пространства. Атомный фактор можно представить в виде суммы

$$f(q) = f_c(q) + f_{ve}(q), \quad (2)$$

где $f_c(q)$ — доля атомного фактора, связанная с «остовными» электронами, а $f_{ve}(q)$ — с валентными. На рис. 1 приведены зависимости атомного фактора алюминия и его слагаемого, обусловленно-

го «остовными» электронами, взятые из [12]. Видно, что доля атомного фактора, связанная с валентными электронами, вносит существенный вклад при малых q . В то же время при больших q этот вклад становится пренебрежимо малым. Доля атомного фактора простого металла $f_{ve}(q)$, обусловленная валентными электронами, может быть рассчитана с использованием выражения

$$f_{ve}(q) = 4\pi \int_0^{\infty} \rho_{sc}(r) \frac{\sin qr}{qr} r^2 dr, \quad (3)$$

где $\rho_{sc}(r)$ представляет собой экранирующую электронную плотность валентных электронов и в свою очередь может быть рассчитана методом модельного потенциала.

Метод модельного потенциала (ММП) успешно используется последние десятилетия для расчета физических свойств простых металлов [22]. Пока-

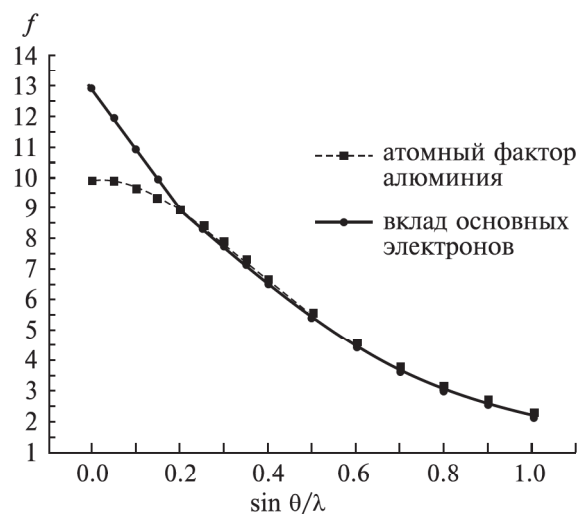


Рис. 1. Зависимость атомного фактора алюминия f от $\sin \theta / \lambda$

зано, что в рамках этого метода возможен анализ электронных и атомных свойств простых металлов и сплавов. В ММП простых металлов предполагается, что электроны можно разделить на сумму локализованных электронов «остова» (электронов замкнутых оболочек с конфигурацией электронов атомов инертных газов) и почти свободных электронов (валентных электронов атомов простого металла). В этом приближении распределение электронной плотности в кристаллическом металле можно представить в виде суммы

$$\rho_{cr}(r) = \rho_i(r) + \rho_{sc}(r), \quad (4)$$

где $\rho_{cr}(r)$ — плотность электронов в кристалле, $\rho_i(r)$ — плотность «остовных» или локализованных электронов, $\rho_{sc}(r)$ — плотность почти свободных обобществленных электронов проводимости, экранирующих положительный потенциал ионов. В приближении малости размеров остовов $\rho_i(r)$ слабо отличается от электронной плотности ионов в свободном состоянии. В теории псевдопотенциалов [23] $\rho_{sc}(r)$ представляет собой сумму

$$\rho_{sc}(r) = \rho_{ps}(r) + \rho_{ort}(r), \quad (5)$$

где $\rho_{ps}(r)$ — псевдоэлектронная плотность, построенная из псевдоволновой функции кристалла, $\rho_{ort}(r)$ — плотность распределения ортогонализационного заряда, появляющегося в МПП [19].

В МПП фурье-образ электронной плотности почти свободных валентных электронов можно выделить при получении выражения для самосогласованного экранированного матричного элемента иона в линейной теории экранирования. Самосогласованный экранированный потенциал металла представляют в виде суммы потенциалов ионов и экранирующего потенциала, созданного электронной плотностью $\rho_{sc}(r)$ почти свободных электронов [23]:

$$V_{cr}(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q}, E) = S(\mathbf{q})v_i(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q}, E) + S(\mathbf{q})v_{ee}(q)\rho_{sc}(q), \quad (6)$$

где $v_{ee}(q)$ — фурье-образ потенциала электрон-электронного взаимодействия с учетом обмена и корреляции, $v_i(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q}, E)$ — фурье-образ псевдопотенциала неэкранированного иона кристалла, $\rho_{sc}(q)$ — фурье-образ экранирующего потенциала почти свободных электронов атома в кристалле, $S(\mathbf{q})$ — структурный фактор. Если ограничиться линейными по потенциалу членами, то фурье-образ псевдоплотности можно представить в виде [24]

$$\rho_{ps}(q) = S(q)\Pi[\Omega V(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q}, E)], \quad (7)$$

где Ω — объем, приходящийся на атом в кристалле, $v(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q}, E)$ — фурье-образ экранированного нелокального псевдопотенциала атома, $\Pi[\Omega F(\dots)]$ — экранирующий функционал [24]. Экранирующий функционал для простых металлов в приближении сферичности поверхности Ферми представляет собой сумму в \mathbf{k} -пространстве в области $|\mathbf{k}| \prec k_f$,

где k_f — радиус сферы Ферми. Эту сумму можно преобразовать в интеграл вида

$$\begin{aligned} \Pi[\Omega F(\mathbf{k}, \mathbf{k}', E)] &= 2 \sum_{k < k_f} \frac{2F(\mathbf{k}, \mathbf{k}', E)}{k^2 - k'^2} = \\ &= \frac{2\Omega}{(2\pi)^3} \iiint_{k < k_f} \frac{2F(\mathbf{k}, \mathbf{k}', E)}{k^2 - k'^2} d\mathbf{k}. \end{aligned} \quad (8)$$

В случае, если числитель в подынтегральной функции в (8) зависит только от \mathbf{q} и не зависит от \mathbf{k} ,

$$\Pi[\Omega F(q)] = F(q) \frac{1 - \varepsilon(q)}{v_{ee}(q)}, \quad (9)$$

где $\varepsilon(q)$ — диэлектрическая проницаемость металла с учетом обмена и корреляции.

Из выражений (5)–(7) следует, что экранированный формфактор нелокального псевдопотенциала иона можно записать в виде

$$\begin{aligned} v_{cr}(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q}, E_k) &= \\ &= v_i(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q}, E_k) + v_{ort}(q) + v_{ee}(q)\Pi[\Omega v_{cr}(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q}, E)], \end{aligned} \quad (10)$$

где $v_{ort}(q)$ — формфактор потенциала, созданного электронной плотностью ортогонализационной дырки [24]. Разобьем потенциал на сумму локальной и нелокальной части потенциала. Для простоты записи опустим аргументы, тогда (10) можно переписать в виде

$$v_{cr} = v_L + v_{NL} + v_{ort} + v_{ee}\Pi[\Omega v_{cr}], \quad (11)$$

$v_L = v_L(q)$ — локальная, не зависящая от \mathbf{k} часть формфактора псевдопотенциала неэкранированного иона, $v_{NL} = v_{NL}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', E_k)$ — нелокальная, зависящая от \mathbf{k} и E_k часть формфактора псевдопотенциала неэкранированного иона. Воспользуемся соотношением (9), тогда

$$\Pi[\Omega v_{cr}] = \Pi[\Omega(V_L + V_{NL} + V_{ort})] + (1 - \varepsilon)\Pi[\Omega v_{cr}]. \quad (12)$$

С помощью (11), (12) выразим экранирующий функционал от потенциала экранированного иона через экранирующий функционал от потенциала неэкранированного иона и подставим его в (11). В результате получаем выражение для потенциала экранированного иона простого металла в полной нелокальной теории. В итоге

$$v_{cr} = v_L + v_{NL} + \frac{v_L(1 - \varepsilon) + v_{ort} + v_{ee}\Pi[\Omega v_{NL}]}{\varepsilon}. \quad (13)$$

Сравнивая (13) с (6) и учитывая, что $v_i = v_L + v_{NL}$, получаем выражение для формфактора электронной плотности почти свободных валентных электронов простого металла:

$$\begin{aligned} \rho_{sc}(q) &= \\ &= \frac{v_L(q)(1 - \varepsilon(q)) + v_{ort}(q) + v_{ee}(q)\Pi[\Omega v_{NL}(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q}, E)]}{v_{ee}(q)\varepsilon(q)}. \end{aligned} \quad (14)$$

При вычислении $\rho_c(q)$ в настоящей работе использовалась методика [20], согласно которой

$$v_L(q) = \frac{4\pi}{\Omega} \int_0^{\infty} v_{L,K}(r) \frac{\sin qr}{qr} r^2 dr, \quad (15)$$

где $v_{L,K}v_{L,k}$ — сумма двух членов: представимого в аналитическом виде и интеграла, который можно взять только численно, т. е.

$$v_L(q) = \frac{4\pi Z}{\Omega q^2} [-B_1(q) + B_2(q)], \quad (16)$$

где

$$B_1(q) = 1 + C \frac{\pi R_m}{2^{12} 11! Z} e^{-X} X^2 f^{-1}(X),$$

$$B_2 = X \int_0^{\infty} \frac{\sin t}{(1+t^2)^{12}} dt, \quad X = qR_m, \quad (17)$$

$f^{-1}(X)$ — многочлен десятого порядка, определение которого дано ниже.

Нелокальная часть формфактора представляет собой сумму двух функций

$$v_{NL}(\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}; E_k) = F_0(\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}) + F_1(\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}; E_k), \quad (18)$$

где

$$F_0(\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}) = -\frac{4\pi R_m^3}{\Omega} \sum_{l=0}^2 (2l+1) [A_l(E_F) - C] \times$$

$$\times D_{K,l}(a, b) P_l(\cos \Theta), \quad (19)$$

$$F_1(\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}; E_k) = -\frac{4\pi R_m^3}{\Omega} \sum_{l=0}^2 (2l+1) \left[\frac{dA_l(E)}{dE} \Big|_{E=E_F} \right] \times$$

$$\times (E_k - E_F) D_{K,l}(a, b) P_l(\cos \Theta). \quad (20)$$

В (19), (20) Θ — угол между векторами \mathbf{k} и $\mathbf{k}+\mathbf{q}$, E_k — энергия электрона с импульсом \mathbf{k} , E_F — энергия электрона на уровне Ферми,

$$b = |\mathbf{k}+\mathbf{q}|R_m, \quad a = |\mathbf{k}|R_m, \quad R = b - a, \quad S = b + a,$$

$$D_l(a, b) = \frac{1}{ab} \int_0^{\infty} \left[\frac{j_l(at)j_l(bt)}{(1+t^2)^{12}} \right] t^2 dt', \quad (21)$$

где $j_l(x)$ — сферические функции Бесселя l -го порядка. Аналитические выражения для конкретных l имеют вид

$$D_0(a, b) = \frac{1}{2ab} (f^0(R) - f^0(S)) \frac{\pi}{2^{12} 11!},$$

$$D_1(a, b) = \frac{-1}{2(ab)^2} \left[(f^1(R) - abf^0(R)) - \right.$$

$$\left. - (f^1(S) + abf^0(S)) \right] \frac{\pi}{2^{12} 11!}, \quad (22)$$

$$D_2(a, b) = \frac{3}{2(ab)^3} \left[(f^2(R) - abf^1(R)) - \right.$$

$$\left. - (f^2(S) + abf^1(S)) \right] \frac{\pi}{2^{12} 11!} + D_0(a, b).$$

В выражениях (22)

$$f^{-1}(X) = \sum_{j=0}^{10} \frac{X^{10-j}}{2^j} C_{10}^j \frac{(10+j)!}{10!},$$

$$f^0(X) = \sum_{j=0}^{11} \frac{X^{11-j}}{2^j} C_{11}^j \frac{(11+j)!}{11!},$$

$$f^1(X) = \sum_{j=0}^{12} \frac{X^{12-j}}{2^j} C_{12}^j \frac{(12+j)!}{12!},$$

$$f^2(X) = \sum_{j=0}^{13} \frac{X^{13-j}}{2^j} C_{13}^j \frac{(13+j)!}{13!}.$$

Параметры R_m , $A_l(E_F)$, $\frac{dA_l(E)}{dE} \Big|_{E=E_F}$ рассчитывались по методике [25] и приведены в таблице.

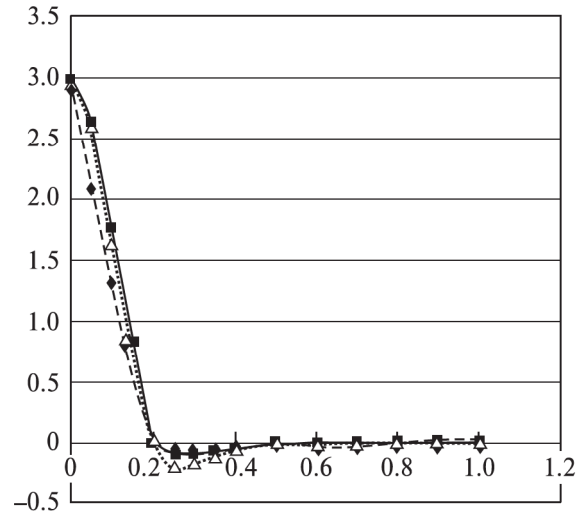


Рис. 2. Зависимость ρ_{sc} от $\sin \Theta/\lambda$: квадраты — расчет методом ГМП; треугольники — расчет с использованием локального потенциала Красовского-Гурского; ромбы — расчет по Хартри-Фоку [34]

Параметры $A_0, A_1, A_2, K_F, E_F, \Omega, Z$ для алюминия

$A_0(E_F)$	$\frac{dA_0(E)}{dE} \Big _{E=E_F}$	$A_1(E_F)$	$\frac{dA_1(E)}{dE} \Big _{E=E_F}$	$A_2(E_F)$	$\frac{dA_2(E)}{dE} \Big _{E=E_F}$	R_m	Ω	Z
-2.300	-1.227	-1.123	-0.614	3.268	0.751	3.00	111.3	3

В настоящей работе были проведены расчеты формфактора $\rho_{sc}(q)$ для алюминия с гладким нелокальным модельным потенциалом (ГНМП), описанным в [20]. Результаты расчетов приведены на рис. 2. Видно, что результаты расчета с использованием ГНМП удовлетворительно сходятся с данными [12]. На этом же рисунке приведены результаты расчета с использованием модельного потенциала Краско–Гурского, при построении которого не учитывались эффекты нелокальности. Сравнение этих кривых показывает, что использование ГНМП для случая алюминия позволяет получать более надежные результаты.

Литература

1. James R.W., Brindley G.W. // *Phil. Mag.* 1931. **12**. P. 81.
2. James R.W., Brindley G.W. // *Z. Kristallogr.* 1931. **78**. P. 470.
3. Viervoll H., Ogrim O. // *Acta Crystallogr.* 1951. **4**. P. 513.
4. Berghuis J., Haanappel I.M., Potters M. et al. // *Acta Crystallogr.* 1955. **8**. P. 478.
5. Hanson H.P., Herman F., Lea J.D., Skillman S. // *Acta Crystallogr.* 1964. **17**. P. 1040.
6. Cromer D.T., Waber J.T. // *Acta Crystallogr.* 1965. **18**. P. 104.
7. Tavard C., Nicolas D., Rouault M. // *J. Chim. Phys.* 1967. **64**. P. 540.
8. Cromer D.T., Mann J.B., Waber J.T. // *Acta Crystallogr.* 1968. **A24**, Part 2. P. 321.
9. Doyle P.A., Turner P.S. // *Acta Crystallogr.* 1968. **A24**, Part 3. P. 390.
10. Hajdu F. // *Acta Crystallogr.* 1972. **A28**. P. 250.
11. Hubbel J.H., Veigle Wm.J., Briggs E.A. et al. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1975. **4**, N 3. P. 471.
12. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., 1961.
13. Thomas L.H. // *Proc. Camb. Philos. Soc.* 1927. **23**. P. 542.
14. Fermi E. // *Z. Phys.* 1928. **48**. P. 73.
15. Hartree D.R. // *Proc. Camb. Phil. Soc.* 1928. **24**. P. 89.
16. Hartree D.R. // *Proc. Camb. Phil. Soc.* 1928. **24**. P. 111.
17. Fock V. // *Z. Phys.* 1930. **61**. P. 126.
18. Fock V.Z., Petrashen M. // *J. Phys. Z. Sowjetunion.* 1934. **6**. P. 638.
19. Харрисон У. Псевдопотенциалы в теории металлов. М., 1968.
20. Крисько О.В., Силонов В.М., Скоробогатова Т.В., Бокарев Д.В. // *Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон.* 2006. № 1. С. 76.
21. Debye P. // *Phys. Z.* 1930. **31**. P. 41.
22. Силонов В.М. Введение в микроскопическую теорию твердых растворов. М., 2005.
23. Хейне В., Коэн М., Уэйр Д. Теория псевдопотенциала. М., 1973.
24. Dagens L. // *J. Phys. F.* **6**, N 10. P. 1801.
25. Крисько О.В., Силонов В.М., Скоробогатова Т.В., Бокарев Д.В. // *Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон.* 2006. № 5. С. 53.

Поступила в редакцию
06.10.06