

Линейная зависимость энергий термов от квантовых дефектов в ионах с полностью заполненными электронными оболочками и ее применение при вычислениях параметров гладкого нелокального модельного потенциала

О. В. Крисько^{1,a}, В. М. Силонов^{2,b}, Т. В. Скоробогатова³, М. В. Сунцова²

¹Владимирский государственный университет, факультет прикладной математики и физики, кафедра функционального анализа и его приложений. Россия, 600005, Владимир, ул. Горького, д. 87.

²Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физики твердого тела. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

³Кигальский институт науки и технологии, факультет науки, кафедра математики. Руанда, 3900, Кигали, авеню Армии.

E-mail: ^akrisko52@mail.ru, ^bsilonov_v@mail.ru

Статья поступила 21.10.2009, подписана в печать 03.11.2009

Проведен анализ уровней энергий валентных электронов свободных ионов с полностью заполненной электронной оболочкой. Показано, что при постоянных значениях орбитальных квантовых чисел и зарядов ионов для рядов Li, Na, Cu, Ag, Au можно предположить существование линейной связи между энергиями термов E_{nl} и квантовыми дефектами d_{nl} . Получена эмпирическая зависимость квантовых дефектов d_{nl} от главных квантовых чисел n . Ее можно использовать для оценки еще неизвестных значений энергий термов. Также показано, что линейные зависимости параметров гладкого нелокального модельного псевдопотенциала A_{nl} свободных ионов от энергий термов E_{nl} является следствием их линейных зависимостей от квантовых дефектов d_{nl} .

Ключевые слова: модельный псевдопотенциал, квантовый дефект, энергия валентных электронов свободных ионов.

УДК: 539.2. PACS: 31.15.Bs, 71.15.Dx.

Введение

Метод модельных псевдопотенциалов типа Хейне-Абаренкова (МПХА) широко применяется для расчета электронных и атомных свойств металлов и сплавов [1–4]. Особенности этого метода подробно описаны в [5–9]. Основным недостатком метода модельного потенциала МПХА является его разрывный характер в прямом пространстве, приводящий к нефизическим осцилляциям его формфактора. Использовавшаяся в [8] линейная интерполяция зависимостей параметров МПХА от энергий термов при переходе от свободных ионов к конденсированному состоянию недостаточно обоснована. Предложенный в [10–13] гладкий нелокальный модельный потенциал (ГНМП) простых металлов характеризуется отсутствием нефизических осцилляций его формфакторов.

Цель настоящей работы:

а) используя данные [14, 15] для элементов рядов Li, Na, Cu, Ag, Au, выявить функциональные зависимости между энергиями термов E_{nl} и квантовыми дефектами d_n для свободных ионов с полностью заполненными электронными оболочками и фиксированными значениями орбитальных квантовых чисел $l = 0, 1, 2$;

б) определить зависимость квантовых дефектов d_{nl} от главных квантовых чисел n ;

в) найти функциональные зависимости параметров ГНМП A_{nl} свободных ионов от энергий термов E_{nl} и использовать их для определения параметров ГНМП в конденсированном состоянии.

Линейная связь между энергией терма и квантовым дефектом при фиксированном орбитальном квантовом числе и валентности иона

Значение энергии терма (без учета спин-орбитального взаимодействия), нормированной на квадрат валентности иона в поле иона с полностью заполненными оболочками, можно представить в виде [16]

$$\frac{E_{nl}}{Z^2} = \frac{-1}{n_{nl\text{ eff}}^2} = \frac{-1}{(n + d_{nl})^2} \text{ (Ry)}, \quad (1)$$

где E_{nl} — значение энергии терма в ридбергах (без учета спин-орбитального взаимодействия), отсчитанной от энергии ионизации иона, при заданных значениях главного квантового числа n и орбитального квантового числа l , d_{nl} — квантовый дефект, $n_{nl\text{ eff}} = n + d_{nl}$ — эффективное главное квантовое число.

Квантовый дефект d_{nl} возникает вследствие обменно-корреляционного взаимодействия валентного электрона с электронами ионного остова [16]. Для его расчетов требуется применение квантово-механических методов расчета. В случае многоэлектронных ионов эта задача пока не решена.

Проведенный в настоящей работе анализ экспериментальных зависимостей E_{nl}/Z^2 от d_{nl} [14, 15] показал, что для большинства элементов рядов Li, Na, Cu, Ag, Au таблицы Менделеева наблюдается линейная связь между энергиями термов E_{nl} и квантовыми дефектами d_{nl} . В этом случае появляется возможность проводить оценку значений термов, экспериментальные значения которых неизвестны. На рис. 1 приведены зависимости энергий термов $|E_{nl}|/Z^2$ от квантовых де-

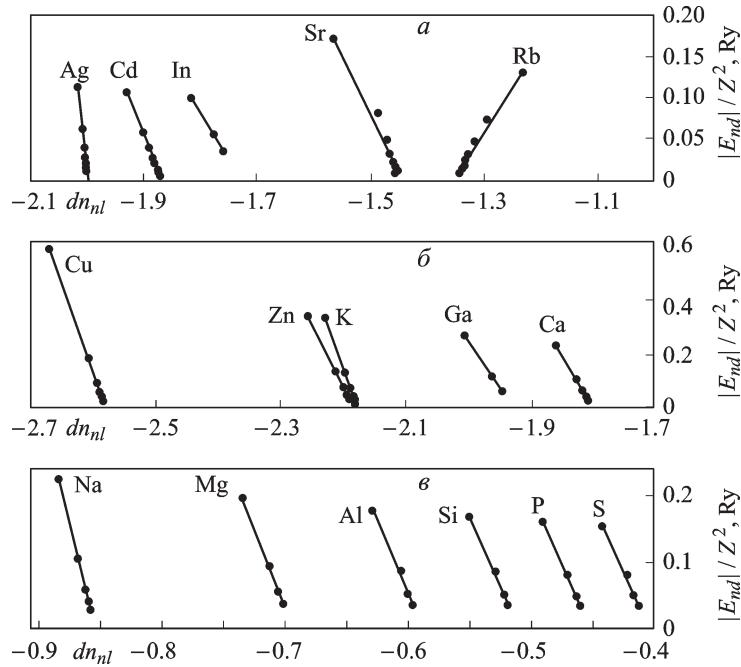


Рис. 1. Зависимости энергий термов $|E_{nl}|/Z^2$ от квантовых дефектов dn_{nl} для ионов Ag, Cd, In, Sr, Rb при $l = 2$ (а), для ионов Cu, Zn, Ga, K, Ca при $l = 0$ (б) и для ионов Na, Mg, Al, Si, P, S при $l = 1$. Точки — экспериментальные значения [14, 15], сплошные прямые — линейные функции, полученные с помощью МНК

фектов dn_{nl} для ионов Ag, Cd, In, Sr, Rb при $l = 2$ (а), для ионов Cu, Zn, Ga, K, Ca при $l = 0$ (б) и для ионов Na, Mg, Al, Si, P, S при $l = 1$ (в). Точки на этом рисунке соответствуют экспериментальным значениям энергий термов E_{nl}/Z^2 в зависимости от квантовых дефектов dn_{nl} . Сплошные прямые — линейные функции энергий E_{nl}/Z^2 от dn_{nl} , построенные методом наименьших квадратов с использованием выражения

$$\frac{|E_{nl}|}{Z^2} = a dn_{nl} + b, \quad (2)$$

где a и b — оценки коэффициентов (не зависящих от n) линейных функций, аппроксимирующих экспериментальные зависимости E_{nl}/Z^2 от dn_{nl} . Значения коэффициентов a и b для различных ионов приведены в таблице.

Из рис. 1 и таблицы видно, что экспериментальные значения энергий термов приведенных ионов с высокой степенью надежности (см. коэффициент детерминации R^2 в таблице) линейно зависят от значений квантовых дефектов dn_{nl} . Зависимости, аналогичные приведенным на рис. 1, наблюдаются практически для всех элементов рядов Li, Na, Cu, Ag, Au таблицы Менделеева. Исключение составляют p - и d -состояния некоторых элементов рядов Cu, Ag, Au вследствие сильного спин-орбитального взаимодействия.

Полагая, что $|E_{nl}|/Z^2$ линейно зависит от dn_{nl} (2), получим с учетом (1), (2) уравнение третьего порядка относительно dn_{nl}

$$(a dn_{nl} + b)(n + dn_{nl})^2 - 1 = 0. \quad (3)$$

Используя полученные с помощью МНК значения коэффициентов a и b , можно оценить значения dn_{nl} в зависимости от n (решая уравнение 3-го порядка относительно dn_{nl}).

Параметры аппроксимации линейных зависимостей энергий термов ионов от квантовых дефектов при фиксированных орбитальных квантовых числах

Элемент	n	l	a	b	n_∞	R^2
Ag	5–12	d	-6.0838	-12.176	2.001381	0.9064
Cd	5–14	d	-1.8358	-3.4372	1.872317	0.9953
In	5–7	d	-1.1493	-1.9893	1.73088	1
Rb	4–12	d	1.1208	1.5168	1.353319	0.9789
Sr	4–12	d	-1.3995	-2.0211	1.444159	0.9923
Cu	4–9	s	-6.3472	-16.394	2.582871	0.9981
Zn	4–8	s	-4.4406	-9.7006	2.184525	0.998
Ga	4–6	s	-3.4062	-6.5724	1.92954	1
K	4–11	s	-6.4384	-14.033	2.179579	0.9982
Ca	4–8	s	-3.7238	-6.7034	1.80015	0.9998
Na	3–7	p	-7.8377	-6.6948	0.854179	0.9996
Mg	3–6	p	-4.8406	-3.3603	0.694191	0.9996
Al	3–6	p	-4.3637	-2.5632	0.587391	0.9982
Si	3–6	p	-4.1377	-2.1074	0.509317	0.9988
P	3–6	p	-4.1618	-1.8766	0.450911	0.9983
S	3–6	p	-4.1407	-1.6736	0.404183	0.9994

Введем обозначения

$$dn_\infty = \frac{b}{a}, \quad m = n - dn_\infty, \quad y = \frac{dn_{nl} + dn_\infty}{m}, \quad y_1 = \frac{1}{am^3}. \quad (4)$$

Из уравнений (3) получаем кубическое уравнение относительно y :

$$y = \frac{1}{am^3(1+y)^2}. \quad (5)$$

Используя метод итераций для решения уравнения (5) относительно y , решение можно представить в виде непрерывной дроби. Ограничиваюсь третьим порядком

разложения y в непрерывную дробь по малости y_1 , получаем приближенное значение

$$y = \frac{y_1}{\left(1 + \frac{y_1}{\left(1 + \frac{y_1}{(1+y_1)^2}\right)^2}\right)^2}. \quad (6)$$

В итоге зависимость квантового дефекта d_{nl} от главного квантового числа n с учетом (3), (4), (6) имеет вид

$$d_{nl} = \delta_{nl} - d_{n\infty}, \quad (7)$$

где

$$\delta_{nl} = \frac{y_1 m}{\left(1 + \frac{y_1}{\left(1 + \frac{y_1}{(1+y_1)^2}\right)^2}\right)^2}.$$

Из (7) становится понятным физический смысл $d_{n\infty}$. При $n \rightarrow \infty$ y_1 стремится к нулю, первое слагаемое в (7) также стремится к нулю. Отсюда следует, что $d_{n\infty}$ представляет собой квантовый дефект терма при стремлении главного квантового числа к бесконечности.

При вычислениях параметров ГНМП A_l иона для кристаллического состояния необходимо знать вид их функциональной зависимости от энергии [10–13]. С этой целью по методике [10] находились параметры A_l для заданных значений эффективных квантовых чисел $n_{nl\text{eff}}$ при фиксированном орбитальном квантовом числе l . На рис. 2 приведены зависимости параметров ГНМП $A_l(n_{nl\text{eff}})$ для p -состояния цинка ($Z = 2$, $R_m = 3$ а. е.) и для d -состояния индия ($Z = 3$, $R_m = 3.5$ а. е.). Здесь вертикальными пунктирными линиями обозначены значения эффективных квантовых чисел для цинка ($l = 1$, $n = 5, 6, 7, 8$). Области значений $A_l(n_{nl\text{eff}})$, отмеченные кружками, соответствуют тем значениям $A_l(n_{nl\text{eff}})$, при которых псевдоволновые функции не обращаются в нуль внутри ионного остова цинка.

Из приведенных на рис. 2 зависимостей параметров ГНМП $A_l(n_{nl\text{eff}})$ видно, что они представляют собой функции, близкие к периодическим с периодом около единицы (аналогичные зависимости наблюдаются при других значениях валентностей Z и модельных радиусов R_m).

Сплошные кривые — зависимости параметров $A_l(n_{nl\text{eff}})$ от значений эффективного квантового числа $n_{nl\text{eff}}$. Вертикальными пунктирными линиями обозначены значения эффективного квантового числа для цинка ($l = 1$, $n = 5, 6, 7, 8$).

Выявленная периодичность $A_l(n_{nl\text{eff}})$ характерна и для других элементов изучавшихся рядов таблицы Менделеева, и ее можно представить в виде периодической функции

$$A_l(n + d_{nl}) = A_l(d_{nl}). \quad (8)$$

Используя (7), (8), получаем

$$A_l(n_{nl\text{eff}}) = A_l(n - d_{n\infty} + \delta_{nl}). \quad (9)$$

Для всех ионов, рассматриваемых в настоящей работе, $\delta_{nl} \prec 1$. Разложим $A_l(n_{nl\text{eff}})$ (9) в ряд по порядку

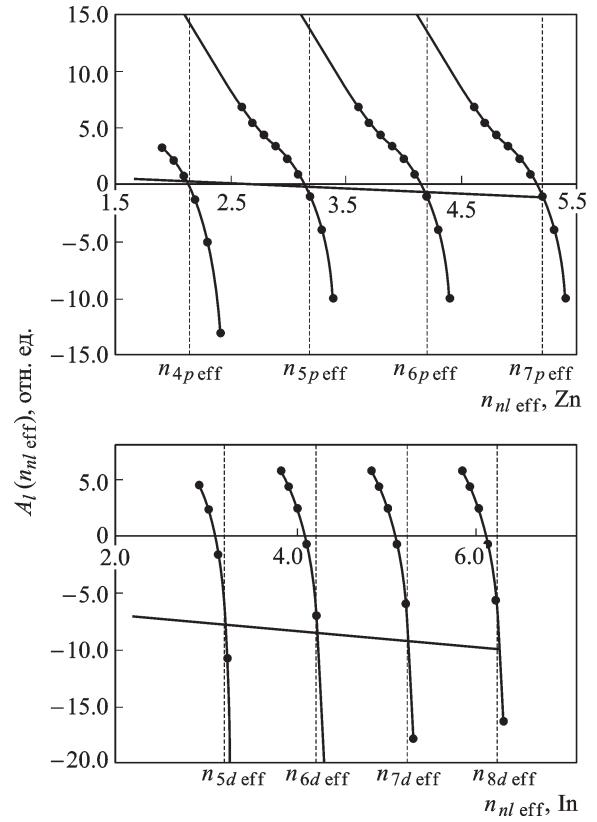


Рис. 2. Зависимости параметров ГНМП $A_l(n_{nl\text{eff}})$ для p -состояния цинка ($Z = 2$, $R_m = 3$ а. е.) и для d -состояния индия ($Z = 3$, $R_m = 3.5$ а. е.) от значений эффективного квантового числа $n_{nl\text{eff}}$

малости δ_{nl} до первого порядка в точке $n_{nl\text{eff}} = n - d_{n\infty}$:

$$A_l(n_{nl\text{eff}}) = A_l(n - d_{n\infty}) + \frac{dA_l(n_{nl\text{eff}})}{dn_{nl\text{eff}}} \Big|_{n_{nl\text{eff}}=n-d_{n\infty}} \delta_{nl}. \quad (10)$$

Используя свойство периодичности функции $A_l(n_{nl\text{eff}})$ (8), с учетом (10) можно записать

$$A_{nl} = A_l(n_{nl\text{eff}}) = A_l(-d_{n\infty}) + \frac{dA_l(n_{nl\text{eff}})}{dn_{nl\text{eff}}} \Big|_{n_{nl\text{eff}}=-d_{n\infty}} \delta_{nl}. \quad (11)$$

Далее воспользуемся линейной зависимостью энергии терма $|E_{nl}|/Z^2$ от квантового дефекта d_{nl} (2). Подставляя в (2) d_{nl} из (7), получаем

$$\frac{|E_{nl}|}{Z^2} = (a \delta_{nl} - a d_{n\infty} + b) = a \delta_{nl}. \quad (12)$$

Используя (12), представим (11) в виде

$$A_{nl} = A_l(-d_{n\infty}) + \frac{dA_l(n_{nl\text{eff}})}{dn_{nl\text{eff}}} \Big|_{n_{nl\text{eff}}=-d_{n\infty}} \frac{|E_{nl}|/Z^2}{a}. \quad (13)$$

При фиксированных значениях орбитальных квантовых чисел l и валентностях Z параметры $A_l(-d_{n\infty})$ и производные $\frac{dA_l(n_{nl\text{eff}})}{dn_{nl\text{eff}}} \Big|_{n_{nl\text{eff}}=-d_{n\infty}}$ являются константами (это следует из периодического характера зависимости $A_l(n_{nl\text{eff}})$). Следовательно, параметры A_{nl} являются линейными функциями $|E_{nl}|/Z^2$. Линейность зависимости A_{nl} от $|E_{nl}|/Z^2$ существует при условии, что

третий член в разложении по порядку малости δn_{nl} (10) значительно меньше второго:

$$\frac{dA_l(n_{\text{eff}})}{dn_{\text{eff}}} \Big|_{n_{\text{eff}}=-dn_{\infty}} \frac{E_{nl}}{Z^2 a} \gg \frac{d^2 A_l(n_{\text{eff}})}{dn_{\text{eff}}^2} \Big|_{n_{\text{eff}}=-dn_{\infty}} \left(\frac{E_{nl}}{Z^2 a} \right)^2. \quad (14)$$

Из (13) следует линейная зависимость параметров ГНМП A_{nl} от энергий термов E_{nl}/Z^2 . Подобная линейная зависимость позволяет находить параметры ГНМП A_l для конденсированного состояния.

По нашим оценкам, условие (14) выполняется практически для всех рассматриваемых элементов периодической таблицы Менделеева.

Заключение

Проведенный анализ показал, что при фиксированных значениях орбитального квантового момента и валентности иона

1) параметры ГНМП A_{nl} являются периодическими функциями эффективного квантового числа $n_{nl\text{eff}}$;

2) для большинства рассматриваемых элементов (ряды Li, Na, Cu, Ag, Au) наблюдаются линейные зависимости энергий термов E_{nl}/Z^2 от квантовых дефектов d_{nl} ;

3) следствием периодичности A_{nl} и линейной зависимости E_{nl}/Z^2 от d_{nl} является линейная зависимость A_{nl} от E_{nl}/Z^2 .

The linear dependence of the term energy on quantum defects in ions with completely filled electronic shells and its application for calculations of parameters of the smooth nonlocal model potential

O. V. Krisko^{1,a}, V. M. Silonov^{2,b}, T. V. Skorobogatova³, M. V. Suntsova²

¹Department of Functional Analysis and Its Applications, Faculty of Applied Mathematics and Physics, Vladimir State University, Vladimir 600000, Russia.

²Department of Solid State Physics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

³Department of Applied Mathematics, Faculty of Science, Kigali Institute of Science and Technology, Kigali 3900, Rwanda.

E-mail: ^akrisko52@mail.ru, ^bsilonov_v@mail.ru.

The energy level analysis of the valence electrons of the free ions with completely filled electronic shell was performed. It is shown that a linear correlation between the energy terms E_{nl} and the quantum defects d_{nl} may be supposed to exist when the orbital quantum number values and the charges of the ions are constant for the lines of Li, Na, Cu, Ag, Au. The empirical dependence of the quantum defects d_{nl} on the principle quantum number n was found. This dependence can be used for an estimation of unknown energy terms values. It is also shown that the linear dependence of the smooth nonlocal model pseudopotential parameter A_{nl} on the energy terms E_{nl} of the free ions results from their linear dependence on the quantum defects d_{nl} .

Keywords: model pseudopotential, quantum defect, energy of free ions valence electrons.

PACS: 31.15.Bs, 71.15.Dx.

Received 21 October 2009.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 1(2010).

Сведения об авторах

1. Крисько Олег Валентинович — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (4922) 53-55-83, e-mail: krisko52@mail.ru.
2. Силонов Валентин Михайлович — докт. физ.-мат. наук, профессор, гл. науч. сотр.; e-mail: silonov_v@mail.ru.
3. Скоробогатова Татьяна Васильевна — канд. физ.-мат. наук, доцент, доцент; тел.: (4922) 53-55-83, e-mail : tankris@mail.ru.
4. Сунцова Марина Владимировна — аспирант; e-mail: shankova.m@gmail.com.

Список литературы

1. Хейне В., Коэн М., Уэйр Д. Теория псевдопотенциала. М., 1973.
2. Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. Физика химической связи. М., 1983.
3. Панин В.Е., Хон Ю.А., Наумов И.И. и др. Теория фаз в сплавах. Новосибирск, 1984.
4. Силонов В.М. Введение в микроскопическую теорию твердых растворов. М., 2005.
5. Shaw R. W., Jr., Harrison W.A. // Phys. Rev. 1967. **163**, N 3. P. 604.
6. Shaw R. W. // Phys. Rev. 1968. **174**, N 3. P. 769.
7. Animalu A.O.E. // Phil. Mag. 1966. **13**. P. 53.
8. Animalu A.O.E. // Proc. Roy. Soc. 1966. **A294**. P. 376.
9. Shaw R. W. // Phys. Rev. 1968. **174**. P. 769.
10. Крисько О.В., Силонов В.М., Скоробогатова Т.В., Бокарев В.П. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2006. № 1. С. 76.
11. Крисько О.В., Силонов В.М., Скоробогатова Т.В., Бокарев В.П. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2006. № 5. С. 53.
12. Крисько О.В., Силонов В.М., Скоробогатова Т.В., Бокарев В.П. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2006. № 2. С. 30.
13. Крисько О.В., Силонов В.М., Скоробогатова Т.В., Бокарев В.П. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2007. № 6. С. 43.
14. Moore C.E. Atomic energy levels. National bureau of standards Washington, 1952. V. I, II, III.
15. Козлов М.Г. Спектры поглощения паров металлов в вакуумном ультрафиолете. М., 1981.
16. Ham F.S. // Solid State Physics. 1955. **1**. P. 127.