

Сжатие ионов в кристалле NaF

Содержание

| | |
|---|----|
| 1. Введение | 39 |
| 2. Исходные положения физической модели | 40 |
| 3. Метод решения уравнения Дирака | 40 |
| 4. Описание алгоритма самосогласования и численные результаты | 41 |

Abstract

The new effective algorithm of the numerical solution of Dirac equation is offered for modeling the self-coordinated electronic density of ions. The Gunnarson-Lundqvist formula was used for exchange-correlation potential. In NaF crystal energy of compressed ions Na^+ and F^- is determined and their radii are evaluated.

1. Введение

Кристаллы, образованные щелочно-галогенидными солями называются ионными. В простейшей теории таких кристаллов полная когезионная энергия в расчете на пару ионов представляется в виде [1]:

$$u(d) = u_{ost}(d) - \frac{\alpha e^2}{d}, \quad (1)$$

где α – постоянная Маделунга, а d – расстояние между ближайшими соседями, u_{ost} – энергия отталкивания ионных остовов.

Для решеток с кристаллической структурой хлорида натрия $\alpha = 1.7476$. В кристалле NaF ближайшим соседом натрия является фтор, расположенный на расстоянии $d = 2.31$ А. Если оценить по формуле (1) вклад кулоновской энергии в полную когезионную энергию, то получим u_{qu} эрг, что лишь на 15 % ниже экспериментально измеренной когезионной энергии $u(d) = -1.49 \cdot 10^{-11}$ эрг.

Более точная квантовая теория ионных кристаллов требует расчета их электронного спектра. Для галогенидов щелочных металлов такие расчёты производились различными приближенными методами [2–5].

Например, Лёвдин [4] вычислил полную энергию некоторых щелочно-галогенидных кристаллов методом Хартри-Фока с использованием линейных комбинаций атомных орбиталей. Постоянная решетки

и коэффициент сжимаемости, рассчитанные Лёвдиным с хорошей точностью совпали с экспериментальными. Де Чикко [5], применяя X_α -метод с $\alpha = 1$, для нахождения энергетических зон выполнил самосогласованный расчет, используя метод присоединенных плоских волн. Им были учтены поправки к maffin-tin (MT) потенциалу, необходимые для учета непостоянства потенциала в области вне MT-сфер. Затем де Чикко нашел полную энергию с использованием $\alpha = 2/3$, как рекомендовано в статье Кона и Шема (см., например, [6]). В работе [7] Слэтер указывает, что если бы расчеты, аналогичные расчетам де Чикко, были бы проведены с другой величиной α , по его мнению, более правильной, то энергетические зоны и полная энергия все равно получились бы близкими к величинам, полученным де Чикко.

Расчет де Чикко относился к кристаллу KCl и величина энергии связи хорошо согласовывалась с расчетом Лёвдина, проведенным по методу Хартри-Фока. Это обстоятельство наводит на мысль, что использование метода линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО) в расчетах электронных спектров щелочно-галогенидных кристаллов может быть столь же эффективным, как и использование более нового метода присоединенных плоских волн. При этом расчеты методом ЛКАО можно значительно упростить, если вместо атомных орбиталей, которые перекрываются с очень большим

числом атомов в кристалле, использовать сжатые ионные орбитали, перекрывающиеся только с ближайшими соседями.

2. Исходные положения физической модели

Рассматривается следующая модель сжатия ионов. Предполагается, что ионы натрия в кристалле равномерно и всесторонне сдавливаются окружающими их электронами фтора. В свою очередь ионы фтора также равномерно и всесторонне сдавливаются электронами натрия.

Введем радиусы сжатых ионов R_{Na} и R_F . Будем рассматривать давление P , оказываемое электронами натрия на электроны фтора, как давление на внешнюю сферическую стенку, окружающую ион фтора. По аналогии, давление электронов фтора на электроны натрия, заменим давлением на фиктивную сферическую поверхность, окружающую ион натрия. Из формулы Маделунга (1) можно вычислить давление, возникающее за счет притяжения положительных ионов натрия к отрицательным ионам фтора. Алгебраическая сумма давлений притяжения и отталкивания равна нулю.

Будем использовать атомную систему единиц ($\hbar = e^2 = m_e = 1$). В этой системе единиц скорость света безразмерна и равна $c = 137,036$. В соответствии с проведенными расчетами (см. таб.1,2) радиусы ионов натрия и фтора, для которых необходимо произвести очень точные расчёты полных энергий, составляют от трех до восьми боровских радиусов ($1R_B = 0.0529$ нм). Для повышения точности вычисления давления будем находить полную энергию ионов натрия и фтора, используя в качестве обменно-корреляционной энергии E_{xc} выражение, предложенное Гуннарсоном и Лундквистом [6]

$$E_{xc}[n] = \int \varepsilon_{xc}(n(\vec{r}))n(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2)$$

$$\varepsilon_{xc}(n) = -\frac{0,458}{r_s} - 0.0666G\left(\frac{r_s}{11,4}\right), \quad (3)$$

где r_s – радиус Вигнера-Зейтца, определяемый формулой

$$\frac{4\pi}{3}r_s^3 = n^{-1}, \quad (4)$$

а функция $G(x)$ имеет вид

$$G(x) = \frac{1}{2} \left[(1+x^3) \ln(1+x^{-1}) - x^2 + \frac{x}{2} - \frac{1}{3} \right]. \quad (5)$$

Отметим, что формулы Гуннарсона-Лундквиста не содержат никаких эмпирических параметров. Для повышения точности вычисления электронной плотности будем решать уравнение Дирака для

электрона в поле сферически симметричного потенциала Кона-Шема с обменно-корреляционным потенциалом Гуннарсона-Лундквиста. Как указано в [6] этот потенциал обеспечивает расчёт полной энергии с относительной точностью порядка 1 %. В качестве граничных условий потребуем обращения в ноль волновых функций электронов на ядре иона и на граничной сфере радиуса R .

3. Метод решения уравнения Дирака

Рассмотрим движение электрона в эффективном центрально симметричном электрическом поле $V(r)$. Поскольку при движении в центральном поле сохраняется полный момент и четность, то волновые функции допускают разделение переменных и выражаются через радиальные части и шаровые спиноры $\Omega_{j,l,m}$ [8]. Для $j = l + 1/2$ и полуцелых m имеем

$$\Omega_{j,l,m} = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{j+m}{2j}} Y_{l,m-1/2} \\ \sqrt{\frac{j-m}{2j}} Y_{l,m+1/2} \end{pmatrix} \quad (6)$$

Аналогично для $j = l - 1/2$

$$\Omega_{j,l,m} = \begin{pmatrix} -\sqrt{\frac{j-m+1}{2j+2}} Y_{l,m-1/2} \\ \sqrt{\frac{j+m+1}{2j+2}} Y_{l,m+1/2} \end{pmatrix} \quad (7)$$

В стандартном представлении волновая функция стационарного состояния для $j = l + 1/2$ имеет вид [8]

$$\Psi = \begin{pmatrix} f(r) \cdot \Omega_{j,l,m} \\ g(r) \cdot \Omega_{j,l,m} \end{pmatrix} \quad (8)$$

Аналогично для $j = l - 1/2$

$$\Psi = \begin{pmatrix} f(r) \cdot \Omega_{j,l,m} \\ -g(r) \cdot \Omega_{j,l,m} \end{pmatrix} \quad (9)$$

Здесь введены обозначения: $l_1 = 2j - l$, j – полуцелое число, входящее в собственное значение оператора квадрата полного момента, l – целое число, входящее в собственное значение оператора квадрата орбитального момента, m – полуцелое собственное значение z -проекции оператора полного момента. Из уравнения Дирака находится полная энергия ε , включающая в себя 2 – энергию покоя электрона. Перейдем от функций $f(r)$ и $g(r)$ к функциям $y(r) = r \cdot f(r)$ и $z(r) = r \cdot g(r)$ и введем обозначение $e = \varepsilon - c^2$ для одночастичной энергии, аналогичной той, которая ищется в нерелятивистском уравнении Кона-Шема [6]. Для этих функций

имеем следующие системы радиальных уравнений Дирака. Для $j = l + 1/2$:

$$y'(r) - \frac{j+1/2}{r}y(r) - cL_1(r)z(r) = 0, \quad (10)$$

$$z'(r) + \frac{j+1/2}{r}z(r) + L_2(r)y(r) = 0. \quad (11)$$

Для $j = l - 1/2$:

$$y'(r) + \frac{j+1/2}{r}y(r) - cL_1(r)z(r) = 0, \quad (12)$$

$$z'(r) - \frac{j+1/2}{r}z(r) + L_2(r)y(r) = 0. \quad (13)$$

Здесь введены обозначения

$$L_1(r) = 2 + \frac{L_2(r)}{c}, \quad L_2(r) = \frac{e_{\eta,j,m} - V(r)}{c} \quad (14)$$

Для численного моделирования сферически симметричной электронной плотности иона был построен программный модуль, позволяющий уточнять электронную плотность и проводить столько итераций, сколько нужно для получения заданной точности самосогласования потенциала $V(r)$. Для обеспечения необходимой точности расчета давления, точность самосогласования итераций электронной плотности должна быть 10^{-5} . Поэтому шаг h выбирается в интервале от 0.001 до 0.004 [9], в зависимости от характерного размера искомой волновой функции. При этом число узлов выбиралось из условия $N_1 = R/h$, где R – размер вычисляемой волновой функции. Перепишем уравнения (10),(11) в удобном для численных расчетов виде. При $j = l + 1/2$ имеем

$$-\frac{1}{2}y''(r) - P_1(r)y'(r) + \left(\frac{j^2 - 1/4}{2r^2} + V(r) + \frac{P_1(r)(j+1/2)}{r} - \frac{(L_2(r))^2}{2} \right) y(r) = e_{\eta,j,m}y(r), \quad (15)$$

$$z(r) = \frac{1}{cL_1(r)} \left(y'(r) - \frac{j+1/2}{r}y(r) \right). \quad (16)$$

Аналогично, вместо уравнений (12),(13), для $j = l - 1/2$ имеем

$$-\frac{1}{2}y''(r) - P_1(r)y'(r) + \left(\frac{(j+3/2)(j+1/2)}{2r^2} + V(r) - \frac{P_1(r)(j+1/2)}{r} - \frac{(L_2(r))^2}{2} \right) y(r) = e_{\eta,j,m}y(r), \quad (17)$$

$$z(r) = \frac{1}{cL_1(r)} \left(y'(r) + \frac{j+1/2}{r}y(r) \right). \quad (18)$$

Здесь введены обозначения $P_1(r) = V'(r)/2L_1(r)c^2$ и η – номер решения уравнения Дирака (15) или (17).

4. Описание алгоритма самосогласования и численные результаты

Уравнения (15) и (17) могут быть переписаны в виде разностных уравнений ($r = h \cdot n, n = 1, 2, \dots, N_1$) вида

$$a[n]y[n-1] + (d[n] - e)y[n] + b[n]y[n+1] = 0, \quad (19)$$

$$y[0] = y[N_1 + 1] = 0,$$

которые фактически являются задачами на собственные вектора и собственные значения для трехдиагональных матриц ($n = 1, 2, \dots, N_1$). Сами коэффициенты уравнения (19) $a[n]$, $b[n]$ и $d[n]$ зависят от энергии e . Поэтому нахождение собственных значений матрицы (19) следует осуществлять итерационным методом. При переходе к сетке с достаточно малым шагом количество необходимых узлов может составлять от нескольких сотен до нескольких тысяч. Так, при $R = 2.5$ и $h = 0.001$ имеем $N_1 = 2500$.

Для уменьшения размера матрицы используем прием, аналогичный методу прогонки. Полная матрица с большой размерностью $N_1 \times N_1$ разбивается на два блока. Первый блок представляет собой трехдиагональную матрицу ранга $N \ll N_1$. Размер этой матрицы определяется некоторым радиусом R_0 , таким, чтобы вне сферы этого радиуса экранированный внутренними электронами потенциал $V(r > R_0)$ был мал, что соответствует условиям $P_1(R_0) \ll 1$, $(L_2(R_0))^2 \ll 1$. Например, N_1 может быть равно 3000, а $N = 300$. Второй блок размерностью $N_1 - N$ в явном виде в программном модуле не используется, но его элементы в виде соответствующих массивов используются для организации прямой и обратной прогонки:

$$y[n] = -\frac{a[n]}{d[n] - e - Q[n]}y[n-1], \quad (20)$$

$$Q[n] = \frac{b[n-1]a[n]}{d[n] - e - Q[n+1]}. \quad (21)$$

Результатом обратной прогонки является создание массива элементов $Q[n]$ ($n = N, N+1, \dots, N_1$). Прогонка осуществляется от элемента с номером $N_1 - 1$ до элемента с номером N , так как $Q[N_1] = 0$. При этом энергия e считается известной и уточняется в процессе итераций. В качестве начальных значений энергии могут быть использованы решения, полученные для системы (19) с малым N_1 . Например, при $R = 7.5$ и $h = 0.025$ размерность матрицы $N_1 = 300$.

Однако при таком грубом шаге на первых десяти-двадцати узлах получатся значения функций, изменяющиеся во много раз. Это не только ухудшит качество аппроксимации, но и приведет

Таблица 1. Энергии и давления для различных радиусов сжатых ионов натрия

| | | | | | | |
|---|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| R | 4.5 | 3.9 | 3.6 | 3.2 | 3.0 | 2.8 |
| E | 4398.07 | 4398.00 | 4397.95 | 4397.75 | 4397.45 | 4396.79 |
| R | 4.65 | 4.2 | 3.75 | 3.4 | 3.1 | 2.9 |
| P | 0.004 | 0.006 | 0.011 | 0.055 | 0.141 | 0.341 |

Таблица 2. Энергии и давления для различных радиусов сжатых ионов фтора

| | | | | | |
|---|---------|---------|---------|---------|---------|
| R | 4.2 | 4.0 | 3.8 | 3.6 | 8.0 |
| E | 2705.63 | 2705.04 | 2704.24 | 2703.13 | 2707,60 |
| R | 4.1 | 3.9 | 3.85 | 3.7 | 8.0 |
| P | 0.149 | 0.207 | 0.236 | 0.352 | 0.000 |

к значительному отличию собственных значений матрицы разностного уравнения от собственных значений дифференциального уравнения. Поэтому далее значение ϵ должно быть уточнено. После того, как массив $Q[n]$ заполнен, элемент этого массива $Q[N]$ становится известным. В этом элементе сосредоточена вся информация, необходимая для точного нахождения вычисляемого нами собственного значения, содержащаяся в той части матрицы, которая осталась за пределами блока размером $N \times N$. В этом блоке может быть определена только часть координат вектора $y[n]$ с номерами $n = 1, 2, \dots, N - 1$. Первые N значений волновой функции в узлах сетки могут быть вычислены непосредственно в процедуре нахождения собственного вектора матрицы $N \times N$ для уже найденного собственного значения. Остальные $N_1 - N$ значений волновой функции вычисляются прямой прогонкой по формуле (20), начиная с номера $n=N$ и до $n = N_1$.

При таком способе вычисления волновой функции ее периферийная часть с поточечным отображением аппроксимируется с излишней подробностью. Поэтому полное число узлов для задания электронной плотности можно существенно уменьшить, например, с помощью использования сплайнов. Именно этот подход реализован в программном модуле. Описанный алгоритм был применен к расчету самосогласованной электронной плотности ионов натрия и фтора для радиусов, соответствующих различным степеням сжатия. Полученные электронные плотности $n(r)$ были использованы для вычисления E – полной многочастичной энергии ионов натрия и фтора по формуле

$$E = \sum_{n,j,m} e_{n,j,m} - 2\pi N_e \int_0^R dr_1 r_1 n(r_1) + 8\pi^2 \int_0^R dr_1 r_1 n(r_1) \cdot \int_{r_1}^R dr_2 r_2 (r_2 - r_1) n(r_2)$$

$$+ 4\pi \int_0^R r_1^2 dr_1 (\varepsilon_{xc}(n(r_1)) - \nu_{xc}(n(r_1))) n(r_1), \quad (22)$$

где обменно-корреляционный потенциал $\nu_{xc}(n)$, как и в [6], имеет вид

$$\nu_{xc}(n) = \frac{d(n \cdot \varepsilon_{xc}(n))}{dn} \quad (23)$$

а $\varepsilon_{xc}(n)$ задается формулой (3). В формуле (22) введены обозначения: N_e – число электронов в ионе, $e_{n,j,m}$ – занятые уровни энергии иона, полученные с учётом спина, при самосогласованном решении уравнения Дирака с потенциалом Кона-Шема и обменно-корреляционным потенциалом Гуннарсона-Лундквиста.

По известным полным энергиям E может быть вычислено давление P , создаваемое электронами на внутренней поверхности виртуальной сферы окружающей ион

$$P = -\frac{dE}{dR} \cdot \frac{1}{4\pi R^2}. \quad (24)$$

Используя формулу Маделунга (1) можно вычислить внешнее давление на положительный ион натрия или отрицательный ион фтора, возникающее за счет их взаимного притяжения

$$P = \frac{\alpha e^2}{6d^4}. \quad (25)$$

Вычисленное по формуле (25) давление для кристалла NaF с $d=4.36$ боровских радиуса (или 2.31 А) составляет $0.236 \cdot 10^{12}$ (дин/см²). В таблице 1 приведены вычисленные по формулам (22),(24) энергии и давления для различных радиусов сжатых ионов натрия. Энергия приведена в электронвольтах, давление – в 10^{12} дин/см, так как в атомной системе единица давления имеет вид $[P] = m^4 e^{10} / \hbar^8 = 2.942 \cdot 10^{14}$ дин/см.

Экспериментальное значение полной энергии не сжатого иона натрия есть 4409.7 эВ. Сравним эту

величину с энергией $E = 4398.11$ эВ, рассчитанной по формуле (22) для иона натрия с радиусом $R_{Na} = 5.7$. Видно, что разница составляет менее 0.3 %, что как минимум втрое лучше ожидаемой точности метода функционала электронной плотности в приближении локальной плотности. Можно предположить, что формула Гуннарсона-Лундквиста лучше, чем от неё ожидали устраняет самодействие электронов в ионе.

В таблице 2 приведены вычисленные энергии для различных радиусов сжатых ионов фтора и соответствующие им давления. Энергии и давления приведены в тех же единицах, что и в таблице 1. В последнем столбце приведена вычисленная энергия не сжатого иона фтора. Эксперимент даёт для этой энергии значение 2717.1 эВ. Для соединения NaF равенство внешнего давления с внутренним давлением электронов Na достигается при $R = 3$ боровских радиуса, а для электронов фтора это будет при $R = 3.85$ боровских радиуса. При таких малых радиусах в линейную комбинацию, представляющую волновую функцию кристалла, войдут только орбитали сжатых ионов ближайших соседей. Это значительно уменьшает трудоемкость, предложенного в данной статье, метода расчета зонной структуры ионного кристалла.

Статья получена 3 марта 2005 г.

Список литературы

- [1] Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. – М.: Мир. – 1939. Т. 2. – С. 37.
- [2] Shockley W. Electronic Energy Bands in Sodium Chloride // Phys. Rev. – 1936. – V. 50. – P. 754.
- [3] Slater J. C., Shockley W. Optical Absorption by the Alkali Halides // Phys. Rev. – 1936. – V. 50. – P. 705.
- [4] Lowdin P.-O. Quantum Theory of Cohesive Properties of Solids // Adv. Phys. – 1956. – V. 5. – P. 1.
- [5] De Cicco P.D. Self-consistent Energy Bands and Cohesive Energy of Potassium Chloride // Phys. Rev. – 1967. – V. 153. – P. 931.
- [6] Теория неоднородного электронного газа под ред. С. Лундквиста и Н. Марча – М.: Мир. – 1987. – 400 с.
- [7] Слэтер Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твёрдых тел. – М.: Мир. – 1978. – 658 с.
- [8] Берестецкий В.Б., Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Релятивистская квантовая теория Ч.1 – М.: Наука. – 1968.
- [9] Сидельников Г.Л., Шкловский А.Г. Алгоритм численного решения уравнения Дирака в центрально симметричном поле // Электромагнитные волны и электронные системы. – 2004. – Т. 9, № 12. – С. 4–9.