

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ
И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ФИЗИКА

УДК 538.915; 539.182

УСТОЙЧИВОСТЬ ЯЧЕЙКИ ВИГНЕРА–ЗЕЙЦА В УСЛОВИЯХ
ЧАСТИЧНОГО НАРУШЕНИЯ ЭЛЕКТРОНЕЙТРАЛЬНОСТИ
В LDA-ПРИБЛИЖЕНИИ

© 2019 г. К. М. Ерохин^{1,*}, Н. П. Калашников^{2,**}

¹ ФГБОУ ВО Московский политехнический университет, Москва, 107023, Россия

² Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, 115409, Россия

*e-mail: kmekm@yandex.ru

**e-mail: kalash@mephi.ru

Поступила в редакцию 02.04.2019 г.

После доработки 19.05.2019 г.

Принята к публикации 28.05.2019 г.

На основе теоремы Гельмана–Фейнмана для изолированной ячейки Вигнера–Зейца был проведен расчет зависимости энергии связи от дефицита электронов. Для 38 металлов получена оценка критического параметра среднего числа электронов, удаление которых приводит к их разрушению. Нарушение устойчивости металлов наступает при удалении около 13.1–13.4% имеющихся электронов проводимости, причем величина критического заряда немонотонно зависит от атомного номера элемента. Расчеты проводились на основе модели локальной плотности и сравнивались с результатами, полученными при использовании модели свободных электронов. Показано, что имеет место относительно небольшое отличие результатов расчетов между этими моделями, что в дальнейшем позволяет использовать для дальнейших оценок приближение свободного электронного газа. Анализ полученных результатов показал, что критический параметр, определяющий устойчивость ячейки, зависит от принадлежности к группе переходных или непереходных металлов, а так же зависит от ее среднего размера. Получено, что основными параметрами, влияющими на устойчивость металла, являются энтальпия атомизации и значение энергии низшего состояния валентного электрона в изолированном атоме. Расчеты показали, что критический параметр, определяющий устойчивость металла, практически линейно зависит от величины энтальпии атомизации, что позволяет экстраполировать экспериментальные данные, полученные при измерении энтальпии в условиях небольшого электронного дефицита, к его критическому значению.

Ключевые слова: ячейка Вигнера–Зейца, теорема Гельмана–Фейнмана, дефицит электронов, металлы, Томас–Ферми, устойчивость решетки

DOI: 10.1134/S2304487X19040035

1. ВВЕДЕНИЕ

Электропроводность металлов определяется наличием коллективизированных электронов, не связанных с отдельными ионами и имеющими возможность перемещаться по всему объему металла. Условие устойчивости металлов объясняется взаимодействием положительных ионов с электронами, располагающимися между ними. Выделим вблизи некоторого иона объем, соответствующий элементарной ячейке Вигнера–Зейца (ВЗ) [1, 2], последующая трансляция которого по всем направлениям дает возможность формировать кристаллическую структуру металлов с определенной степенью симметрии. Хотя электроны свободно перемещаются внутри металла, их средняя плотность ρ_1 почти постоянна, и в ячейке (ВЗ) находится такое число электро-

нов, которое, в среднем, обеспечивает ее электронейтральность. Основная часть взаимодействия сосредоточена внутри ячейки, что и определяет энергию электронов в поле, создаваемым положительным ионом. Согласно [1–3], ячейка (ВЗ) имеет высокую степень симметрии, что позволяет с достаточной степенью точности аппроксимировать ее сферой (ВЗ) радиуса r_s равного объема. При подобной аппроксимации взаимодействие между ионами и электронами внутри таких объемов обладает сферической симметрией, и электрон, оказавшийся в области отдельной сферы, будет взаимодействовать с ионом и другими электронами, находящимися только внутри этой сферы. В таком приближении – приближении изолированных сфер – взаимодействием между соседними ячейками пренебрегают, несмотря на возможность небольшого нарушения ее электро-

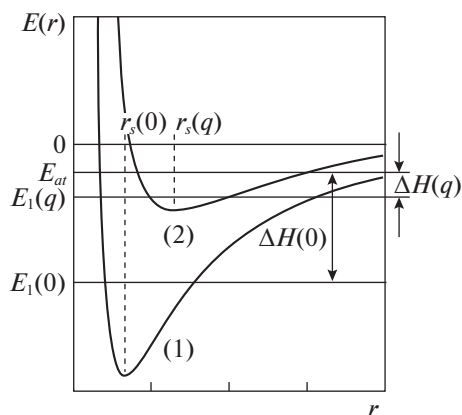


Рис. 1. Полная энергия электрона проводимости нейтральной (1) и заряженной (2) сферы ВЗ.

нейтральности. Сама нейтральная ячейка (ВЗ) является стабильным образованием, обеспечивающим устойчивость макроскопического количества вещества.

Цель настоящей работы: сделать оценку минимального числа электронов проводимости, удаление которых приводит к нарушению устойчивости сферы (ВЗ), т.е. разрушению металла.

Расчеты проводились на основе приближения Local Density Approximation (LDA) без учета вкладов от обменной и корреляционной энергии.

2. УСЛОВИЕ УСТОЙЧИВОСТИ СФЕРЫ (ВЗ)

При удалении из сферы некоторого количества электронов происходит уменьшение электронной плотности, т.е. возникновение некомпенсированного заряда λe , относительная величина которого

$$\lambda = \frac{\rho_\lambda}{\rho_1}, \quad q = 1 - \lambda, \quad (1)$$

где, соответственно, ρ_λ и ρ_1 — плотности электронов заряженной и нейтральной сферы. Обозначим через E_1 энергию связи электрона в изолированной ячейке, которую можно представить как

$$E_1 = \Delta H + E_{at}, \quad (2)$$

где ΔH — энтальпия атомизации, E_{at} — энергия низшего состояния валентного электрона в изолированном атоме. На рис. 1(1) показана качественная зависимость полной энергии электрона от его расстояния относительно центра нейтральной сферы (ВЗ). Положение минимума кривой определяет радиус сферы r_s .

В результате удаления из металла некоторой части электронов q возникает некомпенсированный заряд, что приводит к уменьшению энергии связи электрона рис. 1(2), соответственно к

уменьшению величины ΔH и одновременно увеличению размера ячейки r_s .

Если доля удаленных электронов q_c удовлетворяет условию

$$E_1(q_c) \approx E_{at}, \quad (3)$$

т.е. энтальпия атомизации близка к нулю, металл теряет устойчивость и разрушается. Ионам металла становится энергетически выгодно превращаться в отдельные атомы, что нарушает устойчивость металла и приводит к полному разрушению кристаллической структуры, т.е. вещество перестает быть металлом.

Квантово-механический расчет зависимости энергии связи от параметра q является довольно сложной самосогласованной задачей, требующей решения уравнения Шредингера с граничным условием, зависящим от q [4]. В работе [5] был предложен другой подход, основанный на применении теоремы Гельмана–Фейнмана, позволяющий получать результаты для разных моделей металла на основе единого подхода.

3. ТЕОРЕМА ГЕЛЬМАНА–ФЕЙНМАНА. ЭНЕРГИЯ ЭЛЕКТРОНА ДЛЯ ЗАРЯЖЕННОЙ СФЕРЫ ВЗ

Гамильтониан квантовой системы всегда содержит некоторые переменные, не определяющие степени свободы этой системы. От этих величин будут зависеть как волновые функции, так и полная энергия такой системы. Теорема Гельмана–Фейнмана позволяет связать собственные значения стационарного гамильтониана с такими величинами и найти зависимость между полной энергией системы и этими переменными [6, 7]. В качестве параметра был выбран параметр λ (1), определяющий величину некомпенсированного заряда внутри сферы (ВЗ).

Теорема утверждает, что для вычисления производной от полной энергии по такому параметру λ достаточно рассчитать среднее значение производной гамильтониана системы по этому параметру

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda} = \frac{\left\langle \bar{\Psi}_\lambda \left| \frac{\partial \hat{H}(\lambda)}{\partial \lambda} \right| \Psi_\lambda \right\rangle}{\langle \bar{\Psi}_\lambda | \Psi_\lambda \rangle}, \quad (4)$$

где Ψ_λ — волновая функция электронов, находящихся внутри заряженной сферы (ВЗ). Как отмечено в [8], теорема Гельмана–Фейнмана (4) выполняется не только для точных волновых функций, являющихся решением уравнения Шредингера, но также для приближенных функций, которые рассматриваются как вариационные параметры, позволяющие получить наилучшее приближение для многоэлектронной системы.

Следуя работе [5], будем полагать, что отдельный электрон массой m_e имеет элементарный за-

ряд e . В результате удаления части электронов q , число оставшихся, согласно (1), равно λ . Далее используются атомные единицы, причем значение борковского радиуса a_B , который выбирается в качестве масштаба длины, и постоянная Ридберга, определяющая единицу энергии, считаются инвариантами.

Используем масштабные преобразования по числу электронов:

$$\begin{aligned} m_e &\rightarrow \lambda m_e; & e &\rightarrow \lambda e; & E_\lambda^F &\rightarrow \lambda^{-\frac{1}{3}} E_{\lambda=1}^F; \\ \mathbf{p}_\lambda &\rightarrow \lambda^{\frac{1}{3}} \mathbf{p}_{\lambda=1}; & U_\lambda &\rightarrow \lambda U_{\lambda=1}, \end{aligned} \quad (5)$$

где E^F , $\mathbf{p}$ и U – энергия Ферми, импульс и потенциальная энергия электронов проводимости. С учетом (5) теорема Гельмана–Фейнмана (4) записывается как

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda} = \int \bar{\psi}_\lambda \frac{\partial \hat{H}(\lambda)}{\partial \lambda} \psi_\lambda dV_\lambda + E_\lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \int \bar{\psi}_\lambda \psi_\lambda dV_\lambda. \quad (6)$$

Волновая функция электронов внутри сферы (ВЗ) в условиях их дефицита удовлетворяет условию нормировки

$$\int \bar{\psi}_\lambda \psi_\lambda dV_\lambda = \lambda. \quad (7)$$

Следует отметить, что для нейтральной ячейки (ВЗ) $\lambda = 1$ и последнее слагаемое в формуле (6) отсутствует.

4. ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ СФЕРЫ (ВЗ) В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОННОГО ДЕФИЦИТА

Состояние электронов проводимости нейтральной сферы (ВЗ) описывается волновой функцией $\psi_{\lambda=1} = \psi_1$. По мере возникновения дефицита электронов ($\lambda < 1$) меняется их полная энергия рис. 1(2). Согласно масштабным преобразованиям (5), гамильтониан оставшихся электронов внутри сферы может быть записан как:

$$\hat{H}(\lambda) = \lambda^{-\frac{1}{3}} \hat{T}_1 + \lambda \hat{U}_1, \quad (8)$$

где $\hat{T}_1$ и $\hat{U}_1$ – операторы кинетической и потенциальной энергий нейтральной сферы. Энергия связи электронов в такой сфере находится путем минимизации функционала

$$E_1 = \int \bar{\psi}_1 (\hat{T}_1 + \hat{U}_1) \psi_1 dV_1. \quad (9)$$

Как показано в [5], в первом приближении связь между волновыми функциями электронов нейтральной и заряженной сферами может быть представлена как

$$\psi_\lambda \approx \pm \sqrt{\lambda} \psi_1. \quad (10)$$

В соответствии с рис. 1(2) при возникновении электронного дефицита радиус сферы (ВЗ) увеличивается и объем сферы становится

$$dV_\lambda = \frac{dV_1}{\lambda}. \quad (11)$$

Подставим соотношения (8), (10) и (11) в формулу (6) после минимизации функционала (9). Исключим, согласно (9), потенциальную энергию $\hat{U}_1$ электронов, находящихся в нейтральной сфере. В результате сделанных преобразований, основное уравнение, определяющее зависимость энергии связи электронов E_1 в заряженной и нейтральной сферах от среднего числа электронов, будет иметь вид:

$$\begin{aligned} \frac{dE_1(\lambda)}{d\lambda} - E_1(\lambda = 1) &= \\ = E_1(\lambda) - \left\{ 1 + \frac{1}{3\lambda^{4/3}} \int \bar{\psi}_1 \hat{T}_1 \psi_1 dV_1 \right\} &= \\ = E_1(\lambda = 1) - \left\{ 1 + \frac{1}{3\lambda^{4/3}} \right\} \bar{T}_1, \end{aligned} \quad (12)$$

где $\bar{T}_1$ – среднее значение кинетической энергии электрона проводимости в нейтральной сфере. Уравнение (12) позволило связать расчетные параметры при наличии дефицита электронов ($\lambda < 1$) с параметрами нейтральной сферы ($\lambda = 1$), оценка которых, в свою очередь, может быть получена на основе модели твердого тела или экспериментальных данных.

5. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

В дальнейших расчетах будем предполагать, что любой функционал, вычисляемый в некоторой точке пространства, однозначно зависит только от локальной электронной плотности в этой точке. В таком приближении в каждой точке пространства можно использовать соотношения, соответствующие однородному электронному газу, с учетом ее изменения в разных точках пространства. Такое приближение называют моделью локальной аппроксимации плотности (Local Density Approximation, LDA). В рамках приближения (LDA) первоначально неоднородная система рассматривается как локально однородная с энергией, зависящей электронной плотности [9, 10]

$$\bar{T}(n(\mathbf{r})) = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) t(n(\mathbf{r})), \quad (13)$$

т.е. как совокупность взаимодействующих малых объемов однородного электронного газа, что является достаточно хорошей моделью для описания систем с медленно (порядка длины волны де Бройля) меняющейся в пространстве плотности. В модели учитывается, что при нахождении электрона в некоторой точке количество других элект-

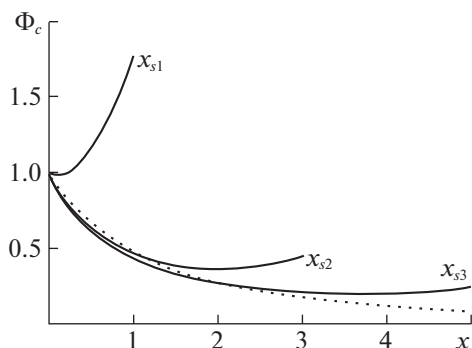


Рис. 2. Решение уравнения Томаса–Ферми для сферы ВЗ при различных ее размерах.

тронов уменьшается по сравнению с моделью свободного электронного газа. Непосредственный расчет средней кинетической энергии был выполнен в рамках модели Томаса–Ферми (ТФ) [11–13]. В этом случае плотность кинетической энергии (13) записывается как [1]

$$\epsilon(\mathbf{r}) = \frac{3}{10} (3\pi^2 \rho(\mathbf{r}))^{2/3}. \quad (14)$$

Интегрирование плотности кинетической энергии в единице объема $\epsilon(\mathbf{r})$ по всему пространству дает среднее значение кинетической энергии отдельного электрона. Модель (ТФ), успешно применялась в расчетах атомных параметров [14], поверхностных свойств металлов [15], взаимодействий мощных лазерных импульсов с кластерами [16] и других приложениях. Воспользуемся этим приближением для оценки плотности электронов проводимости в отдельной сфере (ВЗ).

При расчете электронной плотности вводится функция Φ , которая является решением универсального уравнения (ТФ)

$$\frac{d^2 \Phi(x)}{dx^2} = \Phi(x) \sqrt{\frac{\Phi(x)}{x}}. \quad (15)$$

В формуле (15) использованы следующие стандартные обозначения:

$$x = br, \quad b = \left\{ \frac{8\sqrt{2Z}}{3\pi} \right\}^{\frac{2}{3}}. \quad (16)$$

Электронная плотность системы выражается через функцию Φ согласно

$$\rho(r) = \frac{2}{3\pi^2} \left\{ Z \frac{\Phi(br)}{r} \right\}^{\frac{3}{2}}. \quad (17)$$

Уравнение (15) решается с определенными граничными условиями. Так, при $r \rightarrow 0$ потенциал переходит в кулоновский потенциал иона и

$\Phi(0) = 1$. Согласно теореме Блоха, волновая функция должна периодически меняться при переходе между ячейками. Следовательно, она должна иметь горизонтальную касательную на границе сферы r_s [17], т.е. должно выполняться условие:

$$\left. \frac{\partial \rho(r)}{\partial r} \right|_{r_s} = 0. \quad (18)$$

Условие (18) нарушает универсальность функции (ТФ), которая имеет место в расчетах атомных параметров. Чтобы отметить это обстоятельство, далее будем обозначать функцию (ТФ) для электронов внутри аппроксимирующей сферы через Φ_c . С учетом (18) уравнение (ТФ) и граничные условия для электронов проводимости будут иметь вид:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \Phi_c(x)}{dx^2} &= \Phi_c(x) \sqrt{\frac{\Phi_c(x)}{x}}, \quad \Phi_c(0) = 1, \\ x_s \frac{d\Phi_c(x_s)}{dx} - \Phi_c(x_s) &= 0. \end{aligned} \quad (19)$$

На рис. 2 приведены результаты численных расчетов функции Φ_c для нескольких значений радиусов аппроксимирующих сфер x_s . Для сравнения, приведены значения универсальной функции Φ (пунктирная кривая) являющейся решением классического (15) уравнения (ТФ).

На рис. 3 показана радиальная плотность распределения электронов в сфере (ВЗ) для непериодических и переходных металлов. Вертикальными линиями показаны значения радиусов аппроксимирующих сфер этих металлов.

6. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

В приближении локальной плотности (LDA), с использованием функции плотности электронов проводимости (17), (19) был проведен расчет средней кинетической энергии (13) электронов проводимости в зависимости от атомного номера металла Z . Результаты расчетов показаны на рис. 4. Для сравнения приведены результаты расчетов в модели свободного электронного газа (FEG) (Free-Electron Gas). Горизонтальными линиями отмечено среднее по всей совокупности металлов значение кинетической энергии в обоих приближениях.

Результаты расчета зависимости критического числа q_c электронов, удовлетворяющих условию (3), с использованием приближений (FEG) и (LDA) приведены на рис. 5. Горизонтальными линиями отмечено среднее по всем металлам относительное число электронов, удаление которых приводит к их разрушению.

По способу заполнения атомных оболочек металлы разделяют на две группы — непериодические и переходные. К непериодическим металлам относят-

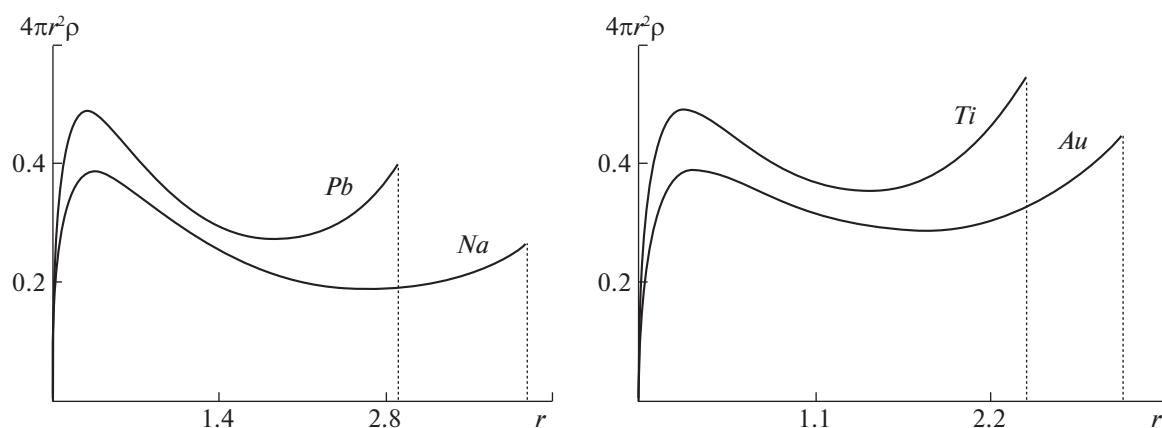


Рис. 3(1). Радиальная плотность распределения электронов в переходных металлах. (2). Радиальная плотность распределения электронов в непереходных металлах.

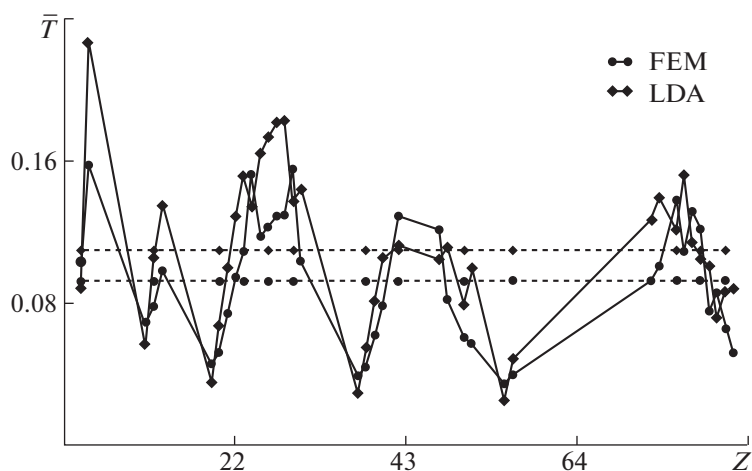


Рис. 4. Средняя кинетическая энергия электронов проводимости, рассчитанная в приближениях FEM и LDA.

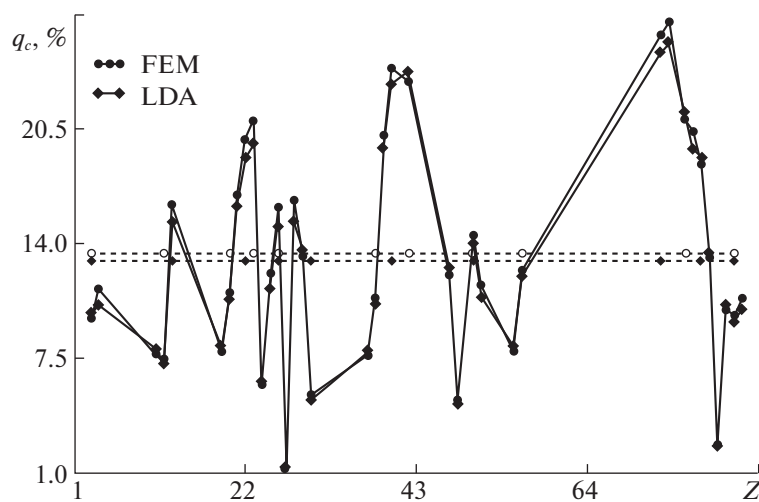


Рис. 5. Критические значения параметров q_c (3), при которых происходит разрушение металла. Расчеты на основе моделей FEM и LDA.

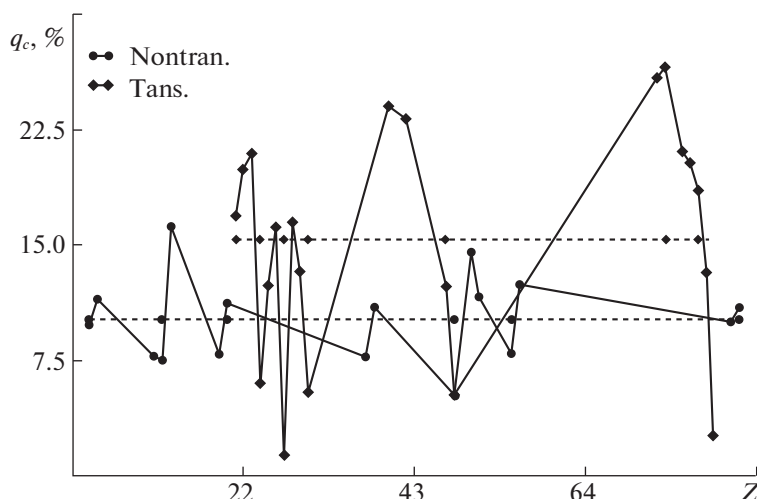


Рис. 6. Критические значения параметров q_c (3), при которых происходит разрушение переходных и непереходных металлов. Горизонтальной пунктирной линией показаны средние значения параметра устойчивости q_c по совокупности соответствующих групп металлов.

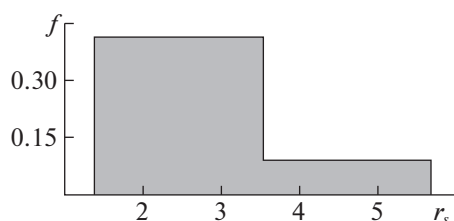


Рис. 7. Плотность распределения радиусов r_s аппроксимирующих сфер (B3).

ся 22 элемента. Среди них в настоящей работе рассчитывались критические параметры следующих элементов: Li, Be, Na, Mg, Al, K, Ca, Rb, Sr, Sn, Sb, Cs, Ba, Pb, Bi. К переходным металлам относят 37 элементов, среди которых были рассчитаны соответствующие параметры элементов: Sr, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Mo, Ag, Cd, Ta, W, Os, Ir, Pt, Au, Hg. На рис. 6 представлена зависимость критического числа q_c отдельно для переходных и непереходных металлов.

Плотность распределения f металлов по радиусам аппроксимирующих сфер r_s рис. 7 позволяет так же разделить металлы на две группы, которые отличаются размерами области локализации электронов проводимости.

Таблица 1.

	r_s	$\bar{r}_s$	$\bar{T}$	$\bar{q}_c$, %
I	< 3.5	2.55	0.10	13.0
II	≥ 3.5	4.39	0.06	10.0

В табл. 1 приведены значения величин, характеризующих каждую группу — значения радиуса сферы (B3), средние по совокупности элементов величины $\bar{r}_s$, кинетические энергии электронов и параметры устойчивости металла q_c . Как видно из данных, приведенных в табл. 1, чем меньше радиус сферы, тем больше средняя кинетическая энергия электронов и тем большее количество электронов надо удалить для разрушения металла.

На рис. 8 представлена зависимость критического параметра устойчивости q_c для металлов периодической системы.

На представленном рисунке хорошо прослеживается деление металлов на выбранные группы. Пунктирными линиями показаны средние значения параметра устойчивости табл. 1 (последний столбец).

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На базе теоремы Гельмана—Фейнмана для изолированной ячейки Вигнера—Зейца был проведен расчет зависимости энергии связи от дефицита электронов. Расчеты распределения электронной плотности внутри аппроксимирующей сферы (B3) основывались на использовании приближения (LDA). Это приближение позволяет рассматривать неоднородную систему как совокупность малых объемов однородного электронного газа. Оно оправдано, если плотность является медленно меняющейся функцией на расстояниях порядка де-бройлевской длины волны электрона.

Для расчета радиального распределения электронов использовалась модель (ТФ) с граничным

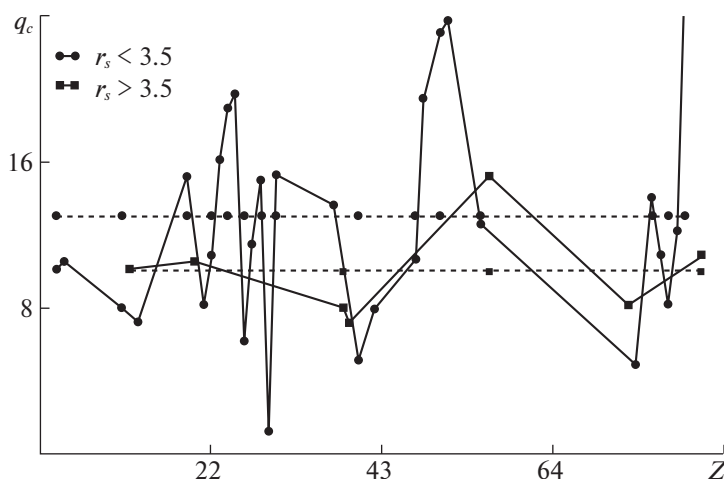


Рис. 8. Критические значения параметров q_c (3), при которых происходит разрушение металлов в зависимости от размеров области их локализации.

условием (19) на поверхности сферы (ВЗ), задаваемым теоремой Блоха. В этой модели считается, что электроны являются полностью делокализованными, их волновые функции являются комбинацией плоских волн. По результатам проведенных расчетов можно сделать следующие заключения:

- расчеты параметра устойчивости металлов в приближениях (FEG) и (LDA) дают близкие значения параметра устойчивости q_c . На рис. 9 показаны зависимости плотности распределения числа металлов $n(q_c)$ в разных диапазонах значений параметра устойчивости q_c . Как видно из приведенного рисунка распределения практически совпадают. Средние значения параметра устойчивости 13.4% в приближении (FEG) и 13.0% — (LDA). Полученное совпадение является следствием предположения о медленности изменения электронной плотности в модели (LDA) по сравнению с постоянным значением в модели (FEG);
- последовательность заполнения электронных оболочек атомов металлов делает возможным их разделение на две группы: непереходные

и переходные металлы. С точки зрения ФТТ непереходные и переходные металлы различаются величиной энthalпии атомизации. Для непереходных металлов ее среднее значение (по всем непереходным металлам) 0.069, тогда как для переходных — в 2 раза больше — 0.156, в то время как отличия средней энергии ионизации атомов не превышают 20%. Разница в энthalпиях приводит к разбросу в значениях параметра устойчивости, что и представлено на рис. 6;

- разделить существующие металлы на две группы возможно и по другому параметру — размеру ячеек (ВЗ), т.е. значениям радиусов аппроксимирующих сфер (рис. 7). Результаты расчетов показали существования закономерности в зависимости параметра q_c от среднего (по совокупности металлов) размера сферы (рис. 8). Качественно, такую зависимость можно объяснить на основе принципа неопределенности. Чем меньше средняя кинетическая энергия, которую имеет электрон внутри сферы (ВЗ), тем большую область пространства он может занимать, что количественно и подтверждается данными табл. 1;

- металлы, параметры которых рассчитывались в настоящей работе, в большей части имеют три типа кристаллических решеток body centred cubic (bcc), hexagonal closed packed (hcp) и cubic close packed (ccp). В настоящей работе рассчитывались параметры 11 металлов с решеткой bcc, 9 — решеткой ccp и 10 с решеткой hcp. Найдено, что не существует какой либо зависимости параметров от типа решетки. Отсутствие такой зависимости можно объяснить использованием аппроксимации ячейки (ВЗ) сферой, не учитывающей индивидуальные особенности строения решетки металла и характеризующейся только таким интегральным параметром, как ее размер;

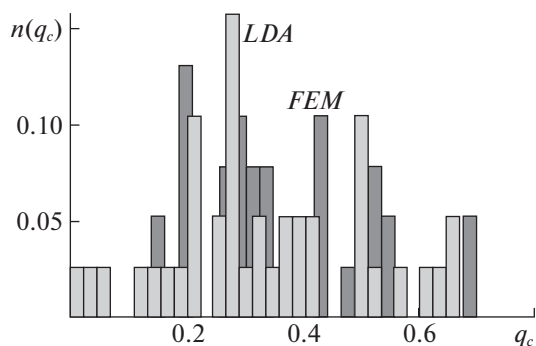


Рис. 9. Плотность распределения металлов по интервалам значений параметра устойчивости q_c металлов.

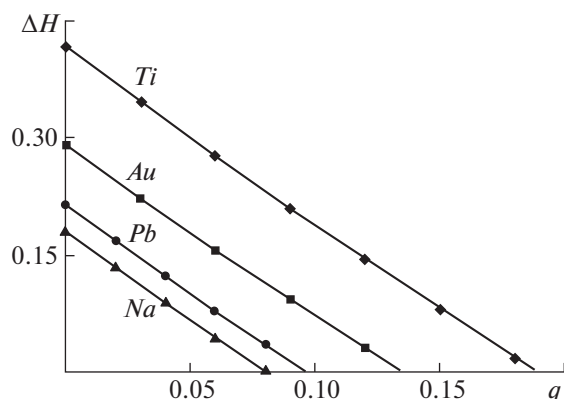


Рис. 10. Зависимость энthalпии атомизации от среднего числа удаленных электронов q .

- в соответствии с формулой (2) и рис. 1 значение энthalпии атомизации зависит от среднего числа электронов λ , находящихся в сфере (ВЗ). На рис. 10 показана зависимость энthalпии ΔH от среднего числа удаленных электронов $q = 1 - \lambda$ для переходных Ti, Au и непереходных Na, Pb металлов.

Как видно из рис. 10, зависимость практически является линейной убывающей функцией. При значениях $q = q_c$ энthalпия принимает нулевое значение и металл разрушается. Чем меньше величина энthalпии атомизации ΔH , тем меньше, в среднем, надо удалить электронов из сферы (ВЗ) для разрушения металла. На рис. 11 показана зависимость параметра устойчивости q_c от величины энthalпии ΔH . Следует отметить, что эта зависимость хорошо аппроксимируется линейной функцией (прямая линия);

- одним из важных параметров, влияющих на устойчивость электронов проводимости в сфере (ВЗ) является энергия атомизации E_{at} , т.е. энергия образования связанного состояния атома металла. На рис. 12 представлена зависимость критического значения параметра устойчивости q_c от значения наименьшей (по абсолютной величине) энергии связанного состояния атома металла.

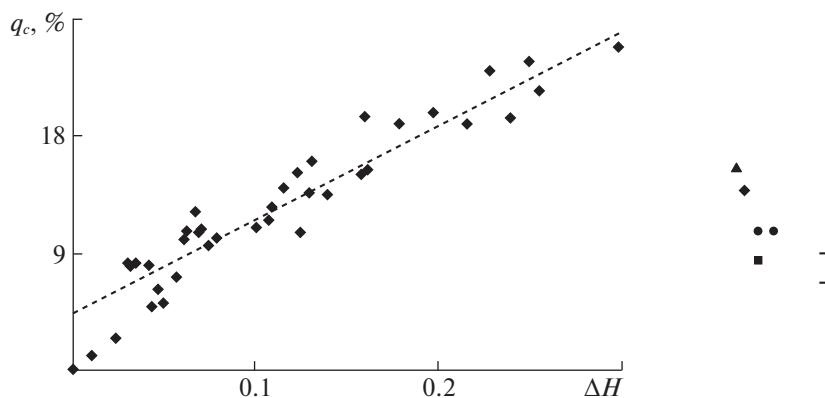


Рис. 11. Зависимость энthalпии атомизации от значений критических параметров q_c .

Согласно (2), чем большая энергия требуется для атомизации ионного остова, тем меньше величина энthalпии атомизации и требуется удалить меньшее количество электронов из сферы (ВЗ). Оставшиеся электроны будут захвачены ионным остовом с образованием нейтрального атома, что повлечет за собой разрушение металла.

Полученные результаты хорошо согласуются с результатами расчетов в модели равномерно заряженных шаров [4], что свидетельствует об удачном выборе энергии взаимодействия. Следует отметить, что если волновые функции электронов известны точно, то теорема Гельмана–Фейнмана позволяет точно вычислить зависимость собственного значения гамильтониана от параметра λ . Сделанная в настоящей работе замена волновых функций (10) при наличии дефицита электронов волновой функцией в нейтральной ячейке, привела к некоторому изменению теоремы Гельмана–Фейнмана по сравнению с первоначальной формой [8].

Предложенный выше метод позволяет применять в расчетах не только использованные приближения (FEG) и (LDA), но и другие модели, волновые функции которых могут существенно различаться. Так в модели сильной связи волновая функция электрона проводимости не сильно отличается от его волновой функции в атоме с одной стороны. С другой стороны, в модели почти свободных электронов волновая функция является волной де Бройля.

Расчеты средней кинетической энергии на основе модели свободных электронов и модели локальной плотности показали их малое отличие друг от друга. Это позволяет делать оценки параметров электронов проводимости на основе модели свободных электронов, что значительно упрощает расчеты и позволяет наглядно интерпретировать полученные результаты. Необходимо отметить, что в настоящей работе не учитывались вклады от обменной и корреляционной энергии.

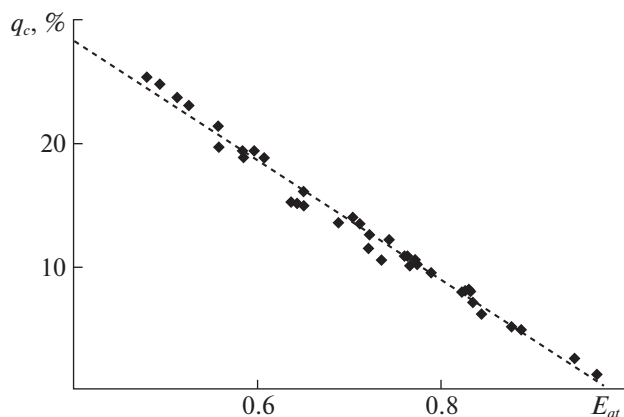


Рис. 12. Значения критических параметров q_c от энергии низшего состояния валентного электрона атомов металлов.

В связи с вышеизложенным представляет интерес экспериментальная проверка полученных оценок путем исследования инерциальных взрывов металлов за счет его торможения о преграду. Кроме того, учитывая практически линейную зависимость (рис. 10), возможно экспериментальное измерение энтальпии при небольшом электронном дефиците с последующей его экстраполяцией до значения $\Delta H = 0$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Займан Дж. Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1966. 472 с.
2. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. М.: Мир, 1979. Т. 1. 399 с.
3. Журавлев В.А. Лекции по квантовой теории металлов. М.: Институт компьютерных исследований, 2002. 240 с.
4. Ерохин К.М., Калашиников Н.П., Нестерихин Ю.Е., Ольчак А.С. Кулоновский взрыв щелочных и переходных металлов при частичном удалении электронов проводимости. Доклады РАН, 2010. Т. 436. № 4. С. 1.
5. Ерохин К.М., Калашиников Н.П. Зависимость энергии связи кристаллической решетки металлов от среднего числа электронов проводимости. Физика твердого тела, 2017. Т. 59. Вып. 9. С. 1667.
6. Гельман Г. Квантовая химия. Объединенное научно-техническое издательство НКТП СССР, 1937. 546 с.
7. Feynman R.P. Forces in Molecules // Phys. Rev. 1939. V. 56. P. 340.
8. Байков Ю.А., Кузнецов В.М. Квантовая механика. М.: Эл. изд. БИНОМ, 2013. 291 с.
9. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // Phys. Rev. B. 1964. V. 136. P. 864.
10. Кон В. Электронная структура вещества — волновые функции и функционал плотности // УФН. Т. 172. № 3. С. 336.
11. Киржищ Д.Д., Лозовик Ю.Е., Шпатаковская Г.В. Статистическая модель вещества // УФН. 1975. Т. 117. В. 1. С.4.
12. Теория неоднородного электронного газа, под ред. Лундквиста С., Марча Н. Мир. М., 1987. 397 с.
13. March N.H. Electron Density Theory of Atoms and Molecules. Academic Press, 1992. ISBN 978-0-12-470525-8.
14. Feynman R.P., Metropolis N., and Teller E. Equations of state of elements based on the generalized Thomas–Fermi theory // Phys. Rev. 1949. V. 75. P. 1561.
15. Партенский М.В. Самосогласованная электронная теория металлической поверхности // УФН. 1979. Т. 128. В. 1. С. 69.
16. Rusek M., Lagarde H., and Thomas Blenski I T. Cluster explosion in an intense laser pulse: Thomas-Fermi model // Phys. Rev. A. 2000. V. 63. 013203.
17. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 789 с.
18. Ерохин К.М., Калашиников Н.П. Расчет устойчивости ячейки Вигнера–Зейца металлов в условиях частичного нарушения их электронейтральности в модели свободных электронов. Сб. Высшая школа. Новые технологии науки, техники, педагогики: материалы Всероссийской научно-практической конференции “Наука — Общество — Технологии — 2018”. М. 2018. 612 с.

Vestnik Natsional'nogo issledovatel'skogo yadernogo universiteta “MIFI”, 2019, vol. 8, no. 4, pp. 301–310

Stability of a Wigner–Seitz cell During Partial Violation of Electroneutrality in the LDA-approximation

K. M. Erokhin^{a, #} and N. P. Kalashnikov^{b, ##}

^a Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education Moscow Polytechnic University, Moscow, 107023 Russia

^b National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia

[#]e-mail: kmekm@yandex.ru

^{##}e-mail: kalash@mephi.ru

Received April 4, 2019; revised May 19, 2019; accepted May 28, 2019

Abstract—On the basis of the Gellmann–Feynman theorem for an isolated Wigner–Zeitz cell, the dependence of the binding energy on the electron deficit has been calculated. The critical parameter of the average number of electrons the removal of which leads to the destruction of a given element has been estimated for 38 metals. The stability of metals is violated when removing about 13.1–13.4% of the available conduction electrons, and the critical charge depends nonmonotonically on the atomic number of the element. The calculations have been performed within the local density model and compared to the results obtained using the free electron model. It has been shown that the calculations within these models give close results, which allows us to use the free electron gas approximation for further estimates. Analysis of the results has showed that the critical parameter determining the stability of the cell depends on the classification among transition or non-transition metals and on its average size. It has been found that the main parameters affecting the stability of the metal are the enthalpy of atomization and the energy of the lowest state of the valence electron in an isolated atom. Calculations have shown that the critical parameter determining the stability of the metal depends almost linearly on the enthalpy of atomization, which allows us to extrapolate experimental data obtained by measuring the enthalpy in a small electron deficit to its critical value.

Keywords: Wigner–Seize cell, Hellmann–Feynman theorem, the deficit of electrons, metals, Thomas–Fermi theory, stability of the lattice

DOI: 10.1134/S2304487X19040035

REFERENCES

1. Zajman Dzh., *Printsipy teorii tvyordogo tela*. [Principles of the theory of solids] M.: Mir, 1966. 472 p.
2. Ashcroft N. W. and Mermin N. D. *Solid State Physics* Holt, Rinehart and Winston, New York NY u. a. ISBN 0-03-049346-3 (1976).
3. Zhuravlev V.A. *Leksii po kvantovoj teorii metallov*. [Lectures on the quantum theory of metals] M.: Institut komp'yuternykh issledovaniy, 2002. 240 p.
4. Erokhin K.M., Kalashnikov N.P., Nesterikhin Yu.E., Ol'chak A.S. Kulonovskij vzryv shhelochnykh i perekhodnykh metallov pri chastichnom udalenii ehlektronov provodimosti. [Coulomb explosion of alkali and transition metals with partial removal of conduction electrons] *Doklady RAN*, 2010, vol. 436, no. 4, p. 1 (in Russian).
5. Erokhin K.M., Kalashnikov N.P. Zavisimost' ehnergii svyazi kristallicheskoj reshetki metallov ot srednego chisla ehlektronov provodimosti. [The dependence of the binding energy of the crystal lattice of metals on the average number of conduction electrons.] *Fizika tverdogo tela*, 2017, vol. 59, no. 9, p. 1667 (in Russian).
6. Gel'man G. *Kvantovaya khimiya*. [Quantum chemistry] Ob'edinennoe nauchno-tehnicheskoe izdatel'stvo NKTP SSSR, 1937. 546 p.
7. Feynman R.P. Forces in Molecules. *Phys. Rev.*, 1939, vol. 56, p. 340.
8. Bajkov Yu. A., Kuznetsov V. M. *Kvantovaya mekhanika*. [Quantum Mechanics] M.: EHL. izd. BINOM, 2013. 291 p.
9. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B.*, 1964, vol. 136, p. 864.
10. Kohn W. Nobel Lecture: Electronic structure of matter — wave functions and density functionals. *Reviews of Modern Physics*, Vol. 71, No. 5, October 1999 0034-6861/99/71(5)/1253(14).
11. Kirzhiits D.D., Lozovik Yu. E., Shpatakovsnaya G.V. Statisticheskaya model' veshhestva. [Statistical model of a substance] *UFN*, 1975, vol. 117, no. 1, p. 4 (in Russian).
12. Teoriya neodnorodnogo ehlektronnogo gaza [The Theory of Inhomogeneous Electron Gas], pod red. Lundkvista S., Marcha N. M.: *Mir*, 1987. 397 p.
13. March N.H. Electron Density Theory of Atoms and Molecules. *Academic Press*, 1992. ISBN 978-0-12-470525-8.
14. Feynman R.P., Metropolis N., and Teller E. Equations of state of elements based on the generalized Thomas–Fermi theory. *Phys. Rev.*, 1949, vol. 75, p. 1561.
15. Partenskij M.V. Samosoglasovannaya ehlektronnaya teoriya metallicheskoj poverkhnosti. [Self-consistent electron theory of a metal surface] *UFN*, 1979, vol. 128, no. 1, p. 69 (in Russian).
16. Rusek M., Lagadec H., and Blenski T. Cluster explosion in an intense laser pulse: Thomas–Fermi model. *Phys. Rev. A*, 2000, vol. 63, 013203.
17. Kittel' Ch. *Vvedenie v fiziku tverdogo tela*. [Introduction to solid state physics] M.: Nauka, 1978. 789 p.
18. Erokhin K.M., Kalashnikov N.P. Raschet ustojchivosti yachejki Vignera–Zejca metallov v usloviyah chastichnogo narusheniya ih elektronejtral'nosti v modeli svobodnykh elektronov. [Calculation of the Stability of the Wigner–Seitz Cell in Metals under Conditions of Partial Violation of their Electroneutrality in the Model of Free Electrons]. Sb. Vysshaya shkola. Novye tekhnologii nauki, tekhniki, pedagogiki. [High education. New technologies of science, engineering, pedagogics]. Materialy Vserossijskoj nauchno-prakticheskoy konferencii “Nauka — Obshchestvo — Tekhnologii — 2018” [Proceedings of the All-Russian scientific — practical conference “Science–Society–Technology 2018”]. Russia, Moscow. 2018. In Russian.