

01,10,12

Зависимость энергии связи кристаллической решетки металлов от среднего числа электронов проводимости

© К.М. Ерохин¹, Н.П. Калашников^{2,¶}

¹ Московский политехнический университет,
Москва, Россия

² Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“,
Москва, Россия

¶ E-mail: kalash@mephi.ru

(Поступила в Редакцию 21 февраля 2017 г.)

Получена зависимость энергии связи электронов в отдельной изолированной ячейке типа Вигнера–Зейца кристаллической решетки металлов от среднего числа электронов, находящихся в этой ячейке. Расчет проведен при использовании модифицированной теоремы Гельмана–Фейнмана, на основе которой оказалось возможным связать изменение собственного значения стационарного гамильтониана с изменением его параметров, не оказывающих влияния на степень свободы системы. В качестве одного из таких параметров выбран параметр, определяющий среднее число электронов ячейки. Результаты расчетов показали, что для одновалентных металлов удаление 10–30% электронов приводит к разрушению кристаллической решетки. Полученные на основе теоремы Гельмана–Фейнмана результаты непосредственно сравниваются с результатами модели „желе“.

DOI: 10.21883/FTT.2017.09.44834.046

1. Введение

Металл сохраняет свои свойства и форму вследствие динамического равновесия между электростатическими силами взаимодействия ионов друг с другом и с электронами. Такое равновесие определяется электронной нейтральностью системы ион–электроны как в отдельной ячейке, так и во всем объеме металла. Именно электроны проводимости являются тем „клеем“, который обеспечивает устойчивость решетки, и определяют индивидуальные физико-химические свойства металлов. В свою очередь ионы решетки удерживают электроны в пределах границ металла, не давая возможности его покинуть [1].

Важнейшими параметрами, характеризующими свойства металлов, являются полная энергия, энергия связи электронов проводимости, размер ячейки и среднее число электронов, находящихся в этой ячейке. Непосредственный расчет зависимости энергии связи от среднего числа электронов в ячейке весьма трудоемок, и результат обусловлен выбором модели взаимодействия, используемой в расчетах. Применение теоремы Гельмана–Фейнмана [2] дает возможность получать результаты более простым способом, который практически не зависит от большей части предположений применяемой модели. Эта теорема была использована Фейнманом [2] для расчета энергии взаимодействия и сил в молекуле для любой ее конфигурации.

Если в не зависящий явно от времени гамильтониан входят параметры, не определяющие степени свободы такой системы, то эти параметры будут влиять на собственные значения энергии и собственные функции системы. Теорема Фейнмана позволяет установить зави-

симость собственного значения гамильтониана от изменения отдельного параметра. На основе этой теоремы в работе [2] был сделан расчет сил межмолекулярного взаимодействия в зависимости от междядерного расстояния при значительно меньшем объеме расчетов.

В настоящей работе в качестве такого параметра выбран параметр λ , определяющий среднее число электронов, находящихся в ячейке металла. Именно от этого параметра зависит энергия связи и соответственно устойчивость металлов при нормальных условиях.

2. Основные приближения

Рассматривается задача о нахождении зависимости энергии связи электронов проводимости, находящихся в отдельной изолированной ячейке Вигнера–Зейца, от их относительного среднего числа λ для металлов: Li, Na, K, V, Cu, Rb, Ag и Au.

Предполагается, что один электрон массой m_e несет элементарный заряд e . Если в нормальных условиях в нейтральной ячейке Вигнера–Зейца находится n_0 электронов проводимости, то в результате удаления части электронов $q = n/n_0$ число оставшихся будет равно величине $\lambda = 1 - q$, причем средние значения массы и заряда оставшихся электронов $m_e \rightarrow \lambda m_e$ и $e \rightarrow \lambda e$ соответственно. Далее используются атомные единицы, однако значение боровского радиуса a_B , который выбирается в качестве масштаба длины, и постоянная Ридберга, определяющая единицу энергии, считаются не зависящими от изменения параметров электрона (заряда, массы). В расчетах не учитываются вклады от обменной и корреляционной энергий.

Основные свойства металла определяются электронами, энергия которых мало отличается от энергии Ферми E^F

$$E^F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n_0)^{2/3}. \quad (1)$$

При изменении электронной плотности с n_0 на n ($n_0 \rightarrow n = \lambda n_0$) изменится энергия Ферми на

$$E_\lambda^F = \lambda^{-1/3} E^F \quad (2)$$

и соответствующий ей импульс p^F на величину

$$p_\lambda^F = \lambda^{1/3} p^F. \quad (3)$$

Основным уравнением квантовой механики является уравнение Шредингера. При его записи классическая связь между энергией и импульсом отдельной микрочастицы заменяется операторной формой путем формальных преобразований [3]

$$\mathbf{p} \Rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}, \quad L_z \Rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (4)$$

По аналогии с соотношениями (4) для нецелого числа частиц оператор импульса может быть записан в виде

$$\mathbf{p}_\lambda \Rightarrow -i\hbar \lambda^{1/3} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}. \quad (5)$$

Для электромагнитного взаимодействия, которое и будет далее рассматриваться, необходимо еще сделать замену $m \rightarrow \lambda m$ и $e \rightarrow \lambda e$, тогда потенциальной энергии соответствует замена $U \rightarrow \lambda U$.

Аппроксимация ячейки Вигнера–Зейца сферой радиуса r_s дает возможность записать сферически-симметричное уравнение Шредингера с учетом условия на границе ячейки как

$$\{\Delta + \lambda^{1/3} [E_\lambda - \lambda U]\} \psi_\lambda = 0, \quad \left. \frac{\partial \psi_\lambda}{\partial r} \right|_{r=r_s} = 0. \quad (6)$$

Решение уравнения (6) позволяет найти зависимость энергии связи электрона проводимости от их среднего числа в ячейке Вигнера–Зейца. Для модели, в которой потенциальная энергия аппроксимировалась потенциальной энергией равномерно заряженной сферы [4], результаты расчетов представлены в работе [5]. Проведенные расчеты оказались достаточно сложными и их результаты существенно зависят от выбора аппроксимации потенциальной энергии в (6).

Существует соотношение, которое устанавливает зависимость собственного значения и волновой функции гамильтониана от изменения этого параметра. Это соотношение называют теоремой Гельмана–Фейнмана [2,6], которая имеет вид

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda} = \int \psi_\lambda^* \frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda} \psi_\lambda d\tau_\lambda + E_\lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \int \psi_\lambda^* \psi_\lambda d\tau_\lambda. \quad (7)$$

Следует отметить различие между классической формулировкой теоремы Фейнмана [7] и ее непосредственным применением в настоящей работе. Это различие связано с условием нормировки волновой функции. Для гамильтониана H_λ , зависящего от параметра λ , энергия и волновая функция находятся из решения уравнения Шредингера

$$H_\lambda \psi_\lambda = E_\lambda \psi_\lambda, \quad (8)$$

причем волновая функция удовлетворяет условию нормировки, которое зависит от значения параметра λ :

$$\int \psi_\lambda^* \psi_\lambda d\tau_\lambda = \lambda, \quad (9)$$

в то время как волновая функция электрона нейтральной ячейки удовлетворяет условию изоляции, и последнее слагаемое в правой части (7) отсутствует. Полная энергия электрона находится из обычного соотношения

$$E_\lambda = \int \psi_\lambda^* H_\lambda \psi_\lambda d\tau_\lambda, \quad (10)$$

в котором, согласно (5), зависимость гамильтониана от параметра λ является неоднородной функцией этого параметра

$$H_\lambda = \lambda^{-1/3} T_{\lambda=1} + \lambda U_{\lambda=1} = \lambda^{-1/3} T_1 + \lambda U_1, \quad (11)$$

где T_1 и U_1 — операторы кинетической и потенциальной энергий для нейтральной ячейки. Подстановка (11) в формулу (7) с учетом соотношений (9), (10) приводит для энергии дна зоны проводимости к линейному уравнению первого порядка

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda} = E_\lambda - \frac{1}{3} \lambda^{-4/3} \int \psi_\lambda^* T_1 \psi_\lambda d\tau_\lambda + \int \psi_\lambda^* U_1 \psi_\lambda d\tau_\lambda. \quad (12)$$

Выражение (12) точное и для непосредственных расчетов необходимо выбрать модель, определяющую потенциальную энергию U взаимодействия электронов проводимости с ионным остовом, и найти зависимость волновой функции ψ_λ от параметра λ .

3. Волновая функция и энергия электронов в условиях их дефицита

Состояние электронов проводимости в ячейке Вигнера–Зейца определяется набором волновых функций ψ_1 , где параметр $\lambda = 1$ соответствует условию ее электронейтральности. По мере удаления электронов из ячейки ($\lambda < 1$) меняется энергия взаимодействия, что приводит к изменению волновой функции нейтральной ячейки $\psi_1 > \psi_\lambda$. Для вычисления энергии с помощью соотношения (12) необходима информация о волновой функции в условиях электронного дефицита. Существующие модели описывают состояние электрона в нейтральной ячейке. Для нахождения волновой функции

электронов в условиях их дефицита запишем ее в виде суперпозиции волновых функций нейтральной ячейки

$$\psi_\lambda = \sum_\alpha c_\alpha \{\psi_1\}_\alpha, \quad (13)$$

где α — набор квантовых чисел, характеризующих состояние электрона в отдельной нейтральной ячейке. Ограничиваясь первым слагаемым в формуле (13), запишем функционал

$$G = \int d\tau |\psi_1 - \psi_\lambda|^2 \quad (14)$$

при условии (9). Для поиска наилучшего приближения волновой функции требуется минимизировать функционал (14), что можно сделать, используя метод неопределенных множителей μ Лагранжа

$$G = \int d\tau \{|\psi_1 - \psi_\lambda|^2 + \mu |\psi_\lambda|^2\}, \quad (15)$$

т. е.

$$\frac{\delta G}{\delta \psi_\lambda} = 0, \quad \frac{\delta G}{\delta \psi_\lambda^*} = 0. \quad (16)$$

Подстановка (15) в формулы (16) позволяет найти связь между волновыми функциями в виде

$$\psi_\lambda^* = (1 + \mu)\psi_1^*, \quad \psi_1 = (1 + \mu)\psi_\lambda. \quad (17)$$

Умножая левые и правые части в формулах (17) друг на друга, интегрируя по объему ячейки, с учетом условий нормировки (9) получаем связь между множителями μ и λ

$$\frac{1}{1 + \mu} = \pm \sqrt{\lambda}. \quad (18)$$

Окончательно в первом приближении соотношение между волновыми функциями электронов проводимости, соответствующими нейтральной ячейке и ячейке с дефицитом электронов $q = 1 - \lambda$, имеет вид

$$\psi_\lambda = \pm \sqrt{\lambda} \psi_{\lambda=1}. \quad (19)$$

Таким образом, представление (19) соответствует условию наилучшего приближения волновых функций без использования конкретной модели взаимодействия электронов с атомным остовом. Соотношение (19) позволяет проводить оценки параметров металлов при наличии дефицита электронов на основе информации о параметрах, соответствующих нейтральной ячейке.

Используем это соотношение для оценки энергии электронов. В отсутствие дефицита электронов их энергия находится путем минимизации полной энергии в нейтральной ячейке ($\lambda = 1$)

$$E_1 = \int \psi_1^* (T_1 + U_1) \psi_1 d\tau_1, \quad (20)$$

где $E_1 = E_{\lambda=1}$ — энергия дна зоны проводимости нейтральной ячейки Вигнера–Зейца. При удалении отно-

сительного среднего числа λ электронов из ячейки ее объем увеличивается в соответствии с соотношениями

$$n_\lambda = \lambda n_{\lambda=1} = \lambda n_1, \quad d\tau_\lambda = \frac{d\tau_1}{\lambda}, \quad (21)$$

где n_λ — число электронов в единице объема заряженной и нейтральной ($n_1 = n_{\lambda=1}$) ячеек. Исключая потенциальную энергию электрона в формуле (12) с помощью соотношений для нейтральной ячейки (20) и с учетом изменения ее объема (21), получим уравнение для расчета энергии дна зоны проводимости E_λ в зависимости от относительного числа электронов в отдельной ячейке

$$\begin{aligned} \frac{dE_\lambda}{d\lambda} - E_\lambda &= E_1 - \left\{ 1 + \frac{1}{3\lambda^{4/3}} \right\} \int \psi_1^* T_1 \psi_1 d\tau_1 \\ &= \frac{dE_\lambda}{d\lambda} - E_\lambda = E_1 - \left\{ 1 + \frac{1}{3\lambda^{4/3}} \right\} \bar{T}. \end{aligned} \quad (22)$$

Уравнение (22) позволяет связать энергетические параметры заряженной ячейки ($\lambda < 1$) с энергетическими параметрами нейтральной ячейки ($\lambda = 1$).

Применение теоремы Гельмана–Фейнмана для оценки параметров заряженной ячейки не только позволяет существенно упростить расчеты, но и выделить те из них, которые оказывают существенное влияние на величину энергии связи электрона проводимости. Так, вместо численного решения дифференциального уравнения второго порядка с зависимостью граничного условия от значения относительного числа электронов в ячейке λ [5] применение теоремы позволяет получить аналитическое решение уравнения (22) через среднее значение его кинетической энергии в нейтральной ячейке.

4. Сравнение результатов расчетов, полученных на основе решения уравнения Шредингера и применения теоремы Гельмана–Фейнмана

Для первоначальной оценки среднего значения кинетической энергии в формуле (22) воспользуемся результатами модели свободных электронов, в которой основные свойства элементов определяются электронами с энергией, близкой к энергии Ферми E^F [8],

$$\bar{T} = \frac{3}{5} E_1^F. \quad (23)$$

Подстановка (23) в формулу (22) приводит к простому уравнению для энергии дна зоны проводимости

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} - E_\lambda = E_1 + \frac{3}{5} \left\{ 1 + \frac{1}{3\lambda^{4/3}} \right\} E_1^F \quad (24)$$

с граничным условием

$$E_{\lambda=1} = E_1. \quad (25)$$

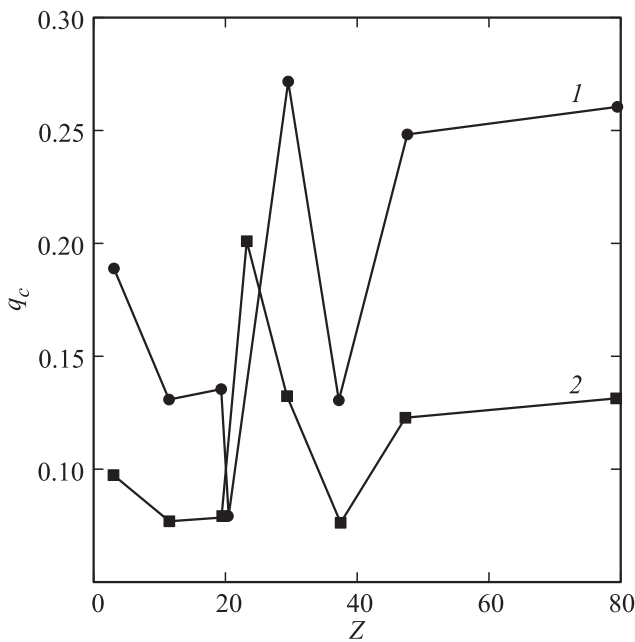


Рис. 1. Зависимость критического относительного числа удаленных электронов, при котором происходит нарушение устойчивости металлов, от атомного номера. 1 — расчет настоящей работы, 2 — расчет работы [5].

Энергия дна зоны проводимости E_1 не является непосредственно экспериментально измеряемой величиной в нейтральной ячейке, и для ее оценки можно использовать ее связь с энергиями, которые можно непосредственно измерить в экспериментах

$$E_1 = \Delta\mathcal{H} + E_a, \tag{26}$$

где E_a — энергия низшего состояния атома металла, $\Delta\mathcal{H}$ — энтальпия атомизации. По мере уменьшения среднего числа электронов в отдельной ячейке ее объем увеличивается, энергия дна зоны проводимости растет, и металл теряет устойчивость при выполнении условия

$$E_1 = E_a, \tag{27}$$

т.е. металл распадается на отдельные атомы, не взаимодействующие друг с другом. При таком процессе выделяется энергия, называемая кулоновским взрывом. Как показано в работе [9], существует критическое относительное число электронов q_c , удаление которых приводит к нарушению устойчивости металла. В этом случае полная энергия электрона в ячейке становится сравнимой с энергией отдельного атома (27). На рис. 1 показан результат расчета зависимости относительного числа электронов q_c , удаление которых приводит к нарушению устойчивости ряда металлов в соответствии с (27), от их атомного номера Z . Для сравнения на этом же рисунке приведены результаты аналогичных расчетов, полученных на основе модели „желе“ [5] путем непосредственного решения уравнения Шредингера с

соответствующим краевым условием на границе ячейки Вигнера–Зейца.

На основе рассмотренного выше подхода был выполнен расчет зависимости энтальпии атомизации электрона $\Delta\mathcal{H}_\lambda$ от среднего числа удаленных электронов $q = 1 - \lambda$

$$\Delta\mathcal{H}_\lambda \approx E_\lambda - E_a. \tag{28}$$

На рис. 2 и 3 представлены результаты расчетов зависимостей энтальпии (28) в единицах Ry от средней величины электронного дефицита q в предположении

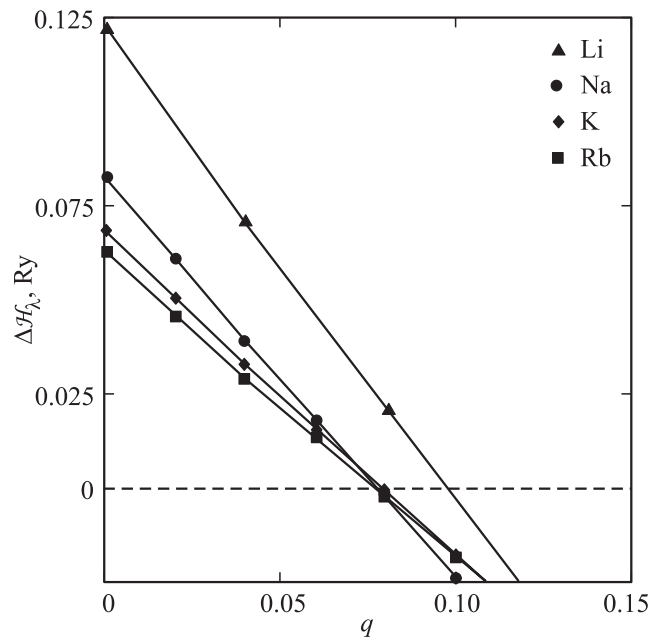


Рис. 2. Энтальпия атомизации металлов первой группы.

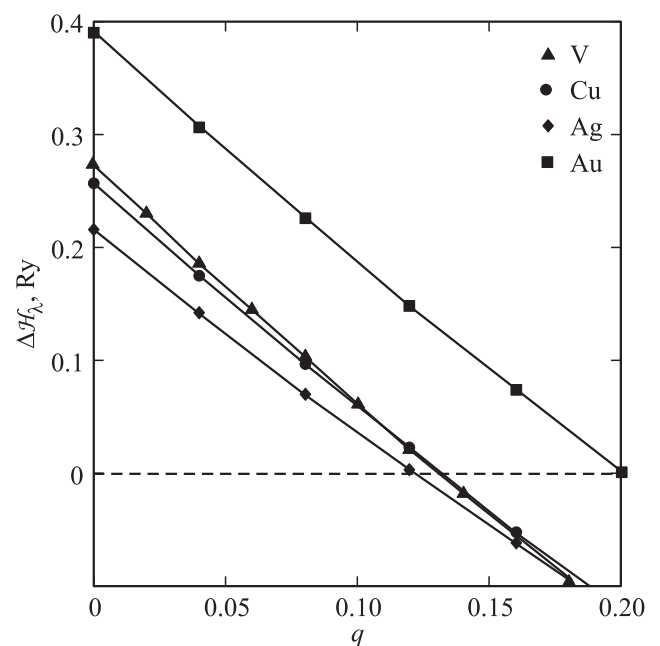


Рис. 3. Энтальпия атомизации металлов второй группы.

изолированности рассматриваемой ячейки. Как видно из приведенных рисунков, металлы условно можно разделить на две группы. К первой группе можно отнести неустойчивые металлы с относительно небольшим значением q_c (рис. 2), ко второй группе — более устойчивые металлы с несколько большим критическим значением q_c (рис. 3). Хотя средний радиус ячеек r_s у всех металлов примерно одинаков ($3.6 d_B$), все элементы первой группы имеют объемно центрированную решетку с небольшой энергией дна зоны проводимости ($E_1 \sim 0.43 \text{ Ry}$). Энергия дна зоны проводимости металлов второй группы, которые имеют гранцентри-

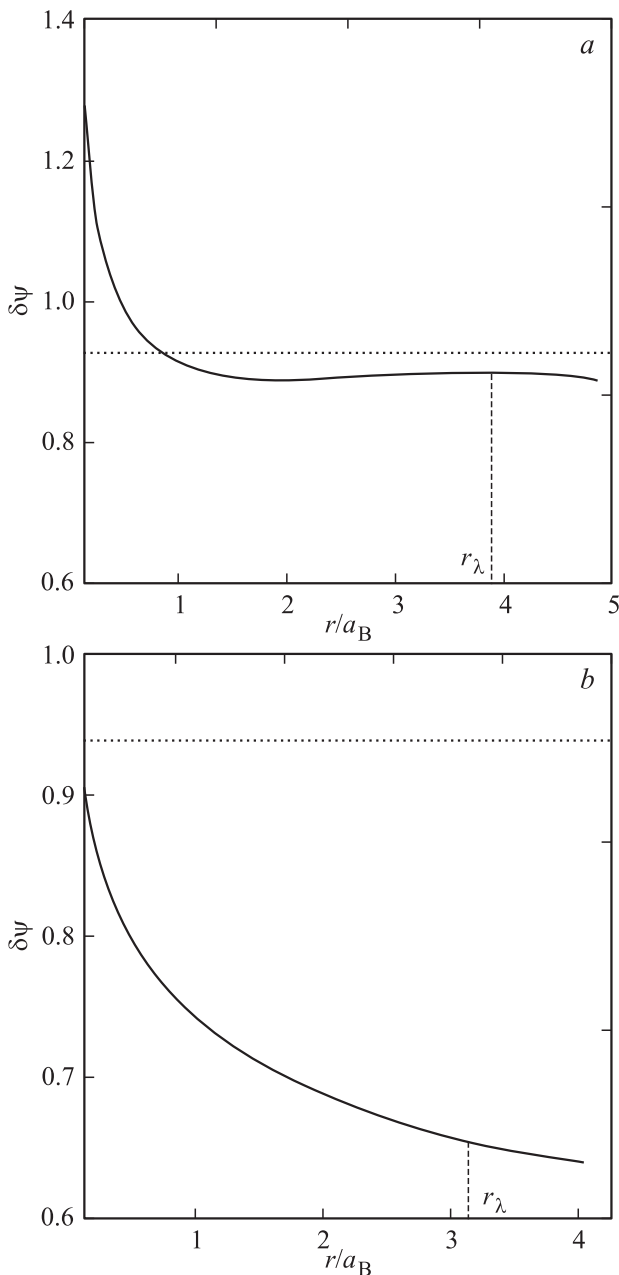


Рис. 4. Отношение $\delta\psi$ радиальных волновых функций электрона для заряженной и нейтральной ячейки. *a* — результаты расчетов для Na, *b* — результаты расчетов для Cu.

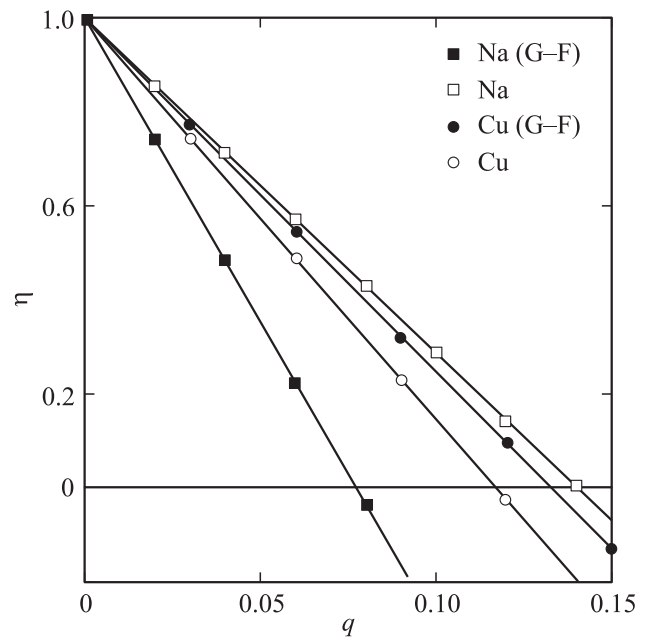


Рис. 5. Зависимость относительной величины энтальпии атомизации (29) металлов Na и Cu от относительного числа удаленных электронов. Светлые символы — расчет на основе модели „желе“ [5], темные — расчет настоящей работы.

рованную решетку (за исключением V), в 2 раза больше, чем для металлов первой группы ($E_1 \sim 0.85 \text{ Ry}$), что, согласно (26), приводит к большей устойчивости металла. Для нарушения устойчивости этих металлов требуется удалить большее число электронов (примерно в 1.8 раза).

5. Обсуждение результатов

Основным приближением настоящей модели является полученная связь волновых функций электрона (19) в заряженной и нейтральной ячейках. Для проверки этой связи решалась задача нахождения волновых функций нейтральной и заряженной ячеек на основе модели „желе“. Результаты расчетов для двух металлов показаны на рис. 4, *a* и *b*. На этих рисунках показаны отношения радиальных волновых функций электрона $\delta\psi = \psi_\lambda/\psi_1$ заряженной и нейтральной ячеек для металлов Na (рис. 4, *a*) и Cu (рис. 4, *b*). Сплошная линия — расчет из работы [5]. Горизонтальной пунктирной линией показано значение параметра $\sqrt{\lambda}$ для данного металла, которое соответствует приближению (19) настоящей работы. Вертикальной линией показаны радиусы сфер, аппроксимирующих заряженные ячейки Вигнера–Зейца для соответствующих металлов.

Как видно из рис. 4, *a*, приближение (19) хорошо выполняется для Na, в то время как для Cu имеет место значительное отличие (рис. 4, *b*).

Различие в волновых функциях отражается на характере зависимости энтальпии атомизации от среднего

числа электронов в ячейке. На рис. 5 представлены результаты расчетов отношения энтальпий заряженной и нейтральной ячейки

$$\eta = \frac{\Delta \mathcal{H}_\lambda}{\Delta \mathcal{H}_{\lambda=1}} \quad (29)$$

от относительного среднего числа удаленных электронов. Как видно из рис. 5, значительные различия в волновых функциях, показанных на рис. 4, *a* и *b*, не приводят к существенным различиям в зависимостях энтальпий атомизации в расчетах для разных моделей. Это подтверждает возможность использования приближения (19), связывающего волновые функции электронов нейтральной и заряженной ячеек.

6. Заключение

На основе теоремы Гельмана–Фейнмана для изолированной ячейки Вигнера–Зейца был проведен расчет зависимости энергии связи от электронного дефицита. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами модели „желе“.

Следует учитывать, что если волновые функции электронов известны точно, то теорема Гельмана–Фейнмана позволяет точно вычислить зависимость собственного значения гамильтониана от выбранного параметра. Предложенная в настоящей работе замена волновых функций (19) при наличии дефицита электронов волновой функцией в его отсутствие привела к изменению теоремы Гельмана–Фейнмана, что позволило учесть изменения, связанные с уменьшением плотности электронов и увеличением объема ячейки. Такой подход позволяет применять в расчетах не только использованное приближение свободных электронов, но и другие модели, волновые функции которых могут отличаться от плоских волн.

Как видно из рис. 1, значения параметров q_c для металлов от Li до Au находятся в интервале $q_c = 0.07–0.27$. Согласно полученным результатам, после удаления в среднем 10–11% из отдельной изолированной ячейки происходит процесс атомизации металлов с выделением энергии [10]. Несмотря на то что полученные в настоящей работе оценки критического дефицита электронов хорошо согласуются с оценками более ранних работ, выполненных на основе других подходов, следует отметить, что погрешность замены волновых функций электронов в нейтральных и заряженных ячейках не может быть оценена в рамках рассмотренного приближения. Однако проведенное сравнение с квантово-механическими расчетами показало, что для элементов кубической сингонии, имеющих объемно центрированные решетки, аппроксимация ячейки Вигнера–Зейца сферой и замена волновых функций (19) являются вполне удовлетворительными приближениями. Для металлов с гранецентрированными решетками, имеющих более плотную упаковку, использованные приближения выполняются хуже. Выбор волновых функций не

оказывает существенного влияния на оценку критического числа удаленных электронов.

Результаты расчетов показали, что аппроксимация кривых на рис. 2 и 3 линейными зависимостями, соответствующими малым значениям дефицита q , соответствует результатам, полученным на основе решения уравнения Шредингера [5]. Это дает возможность оценить критическое число удаленных электронов q_c , используя промежуточные значения q .

Несмотря на сделанные приближения, теорема Гельмана–Фейнмана с помощью простых расчетов позволяет получать вполне удовлетворительные оценки. В связи с изложенным выше представляет интерес экспериментальная проверка полученных оценок путем исследования инерциальных взрывов металлов при их взаимодействии с преградой [11].

Список литературы

- [1] V.F. Weisskopf. *Am. J. Phys.* **53**, 940 (1985).
- [2] R.P. Feynman. *Phys. Rev.* **56**, 340 (1939).
- [3] А.С. Давыдов. *Квантовая механика*. 2-е изд. Наука, М. (1973). 703 с.
- [4] К.М. Ерохин, Н.П. Калашников, Ю.Е. Нестерихин, А.С. Ольчак. *ДАН* **432**, 469 (2010).
- [5] К.М. Ерохин, Н.П. Калашников, Ю.Е. Нестерихин, А.С. Ольчак. *ДАН* **436**, 464 (2010).
- [6] Г. Гельман. *Квантовая химия*. Объедин. науч.-техн. изд-во НКТП СССР, М.–Л. (1937). 546 с.
- [7] Н.Ф. Степанов. *Квантовая механика и квантовая химия*. Мир, М. (2001). 501 с.
- [8] Н. Ашкрофт, Н. Мермин. *Физика твердого тела*. Мир, М. (1979). Т. 1. 399 с.
- [9] К.М. Ерохин, Н.П. Калашников, А.С. Ольчак. *Ядерная физика и инжиниринг* **1**, 143 (2010).
- [10] Н.П. Калашников, А.С. Ольчак. *Машиностроение и инженерное образование* **3(24)**, 25 (2010).
- [11] Д.В. Духопельников, Н.П. Калашников, А.М. Марахтанов, М.К. Марахтанов, А.С. Ольчак. *Ядерная физика и инжиниринг* **1**, 339 (2010).