

P O L S K A A K A D E M I A N A U K
INSTYTUT MASZYN PRZEPLYWOWYCH

PRACE
INSTYTUTU MASZYN
PRZEPLYWOWYCH

TRANSACTIONS
OF THE INSTITUTE OF FLUID-FLOW MACHINERY

77

WARSZAWA - POZNAŃ 1980

P A Ń S T W O W E W Y D A W N I C T W O N A U K O W E

PRACE INSTYTUTU MASZYN PRZEPŁYWOWYCH

poświęcone są publikacjom naukowym z zakresu teorii i badań doświadczalnych w dziedzinie mechaniki i termodynamiki przepływów, ze szczególnym uwzględnieniem problematyki maszyn przepływowych

*

THE TRANSACTIONS OF THE INSTITUTE OF FLUID-FLOW MACHINERY

exist for the publication of theoretical and experimental investigations of all aspects of the mechanics and thermodynamics of fluid-flow with special reference to fluid-flow machinery

RADA REDAKCYJNA - EDITORIAL BOARD

TADEUSZ GERLACH · HENRYK JARZYNA · JERZY KRZYŻANOWSKI
STEFAN PERYCZ · WOJCIECH PIETRASZKIEWICZ · ROMUALD PUZYREWSKI
KAZIMIERZ STELLER (PRZEWODNICZĄCY · CHAIRMAN) · ROBERT SZEWAŁSKI
JÓZEF ŚMIGIELSKI

KOMITET REDAKCYJNY - EXECUTIVE EDITORS

KAZIMIERZ STELLER - REDAKTOR - EDITOR
WOJCIECH PIETRASZKIEWICZ · ZENON ZAKRZEWSKI
ANDRZEJ ŻABICKI

REDAKCJA - EDITORIAL OFFICE

Instytut Maszyn Przepływowych PAN
ul. Gen. Józefa Fiszer 14, 80-952 Gdańsk, skr. pocztowa 621, tel. 41-12-71

Copyright

by Państwowe Wydawnictwo Naukowe
Warszawa 1980

Printed in Poland

ISBN 83-01-01613-2

ISSN 0079-3205

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE - ODDZIAŁ W POZNANIU

Nakład 1000 - 90 egz.	Oddano do składania 5 XII 1978 r.
Arty. wyd. 15. Arty. druki 11,775	Podpisano do druku 1 II 1980 r.
Page. druki. nat. 40. 1/4, 70 g 70 x 100 cm.	Druk ukończono w lutym 1980 r.
Net. waga 170/100	Cena zł 50,- L-7/751.

DRUKARNIA UNIWERSYTETU IM. A. MICKIEWICZA W POZNANIU

WITOLD DRABOWICZ

Gdańsk

Muffin-tin potencjał β -Sn*

W pracy podano wyniki obliczeń potencjału w ramach modelu muffin-tin dla sieci krystalicznej β -Sn. Wyznaczono rozkład gęstości elektronów, potencjał kulombowski i wymiany dla kuli Slatera, jak również dla obszaru poza kulami. Potencjał wymiany wyznaczono na podstawie statystycznej teorii atomu.

Wykaz ważniejszych oznaczeń

ρ_0, ρ, ρ_c — rozkład gęstości elektronów atomu Sn, kuli Slatera, oraz stała wartość gęstości ładunku w obszarze między kulami,

e_0 — ładunek elektronu,

a_0 — promień Bohra,

r_s, R_p — promień kuli Slatera i kul koordynacyjnych,

n_p — liczba atomów na poszczególnej kuli koordynacyjnej,

n, l — główna i azymutalna liczba kwantowa,

N — liczba elektronów poszczególnej powłoki,

P_{nl} — znormalizowane funkcje radialne elektronów,

a, c — parametry sieci krystalicznej β -Sn,

Ω_s, Ω_{w-s} — objętość kuli Slatera i komórki Wignera-Seitz

Z — ładunek jądra,

V_k, V_j, V_e — potencjały kulombowski, jądra i elektronów,

V_{xx}, V — potencjały wymiany oraz całkowity,

V_s — stała wartość potencjału,

N_1 — liczba atomów w komórce elementarnej.

1. Wstęp

W przybliżeniu jednoelektronowym rozkład ładunku i potencjał wyznaczają widmo energetyczne i funkcje własne elektronów wewnątrz, jak również w obszarze powierzchniowym kryształu. Najbardziej dokładny sposób wyznaczenia tych wielkości oparty jest na metodzie samouzgodnionej Hartree-Focka (H-F). Olbrzymi zakres niezbędnych obliczeń nie pozwala realizować procedury samouzgodnienia co z konieczności narzuca przyjęcie wielu uproszczeń w metodach badania struktury elektronowej kryształów.

* Praca wykonana w ramach problemu międzyresortowego MR. I. 26, pt. „Podstawy projektowania maszyn i urządzeń energetycznych”, grupa tematyczna 09.

Metody Slatera (APW) i funkcji Greena (KKR) oparte są na modelu muffin-tin potencjału. W modelu tym przyjmuje się, że każdy atom sieci krystalicznej otoczony jest kulą o takim promieniu, który zapewnia to, że kule te wzajemnie się nie nakładają dla najbliższych atomów. Zastosowane przybliżenie dotyczące rozkładu ładunku i potencjału wewnątrz kuli Slatera polega na tym, że zależność kątową ładunku, a stąd i potencjału, uśrednia się przymując, że ma ona charakter kulistosymetryczny wewnątrz kuli. W pozostałej części komórki Ω_{W-S} ładunek i potencjał przyjmuje wartość stałą równą wartości uśrednionej. Przybliżenie dotyczące potencjału wymiany polega na tym, że zamiast nie-lokalnego operatora potencjału wymiany korzysta się z funkcji opisującej ten potencjał.

2. Rozkład gęstości elektronowej w kryształach

Całkowitą wartość gęstości ładunku wewnątrz kuli Slatera aproksymuje się sumą gęstości pochodzącej od atomu umieszczonego w środku kuli oraz od dalszych atomów rozmieszczonych w węzłach sieci krystalicznej i znajdujących się na kilku kulach koordynacyjnych [1, 2].

Tabela 1

Liczba kul koordynacyjnych	1	2	3	4	5	6
n_p	4	2	4	8	4	4
R_p	5,699	5,999	7,104	8,334	9,298	10,997

Uśredniona sferycznie całkowita radialna gęstość elektronów wewnątrz kuli Slatera opisana jest następującą zależnością [2]:

$$\rho(r) = \rho_0(r) + \frac{1}{2r} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{n_p}{R_p} \int_{R_p - r_s}^{R_p + r_s} \rho_0(r) r dr, \quad (1)$$

gdzie

$$\rho_0(r) = \frac{\sigma(r)}{4\pi r^2}, \quad (2)$$

zaś

$$\sigma(r) = \sum_{n,l} N(n,l) [P_{nl}(r)]^2. \quad (3)$$

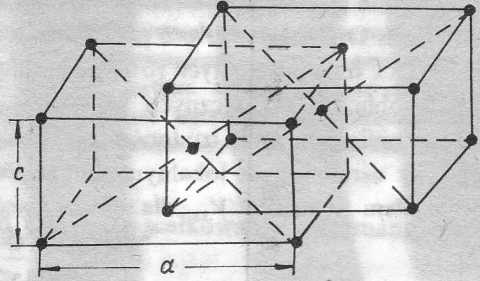
Znak Σ oznacza sumę względem powłok elektronowych. Wartości znormalizowanych funkcji radialnych atomu Sn wzięto z pracy [3].

Do wyznaczenia funkcji $\rho(r)$ potrzebna jest znajomość parametrów r_s , n_p i R_p , których wartości podane są w tabeli 1. Odległość i energia podane są w jednostkach bohrowskich i rydberga.

Parametry n_p i R_p wyznaczono na podstawie analizy struktury sieci krystalicznej białej cyny (rys. 1 [4, 5]), która jest strukturą tetragonalną centrowaną przestrzennie. Wymiary sieci są następujące:

$$a = 10,997700a_0, \quad c = 5,999400a_0.$$

Ze względu na szybki spadek gęstości ładunku atomu w zależności od odległości od jądra, wystarczy uwzględnić kilka składowych sumy występującej w zależności (1).



Rys. 1. Struktura sieci krystalicznej β -Sn

Na podstawie obliczeń stwierdzono, że aby otrzymać funkcję $\rho(r)$ z dokładnością do pięciu cyfr po przecinku wystarczy uwzględnić sześć kul koordynacyjnych, ponieważ atomy rozmieszczone na dalszych kulach dają znikomy wkład. Rozkład radialny gęstości ładunku dla kuli Slatera wyznaczono na podstawie numerycznego całkowania równania (1).

Na rys. 2 przedstawiono wykres ilustrujący przyrost gęstości elektronów $\Delta\rho$ wewnątrz kuli Slatera, będący wynikiem wpływu sąsiednich atomów na poszczególnych kulach koordynacyjnych

$$\Delta\rho(r) = \rho(r) - \rho_0(r). \quad (4)$$

Wykres ten jest podobny do wykresu dla kryształu miedzi z tą różnicą, że dla promienia r_s przyrost gęstości ładunku dla β -Sn jest większy niż dla Cu [6]. Promień kuli Slatera wybiera się zwykle jako wielkość mniejszą lub równą połowie najmniejszej odległości między atomami sieci krystalicznej. Promień ten dla β -Sn wybrano jako wartość nieco mniejszą od połowy wymiaru c .

Stąd $r_s = 2,86$.

Objętość kuli Slatera i komórki Wignera-Seitz [7] wynosi odpowiednio

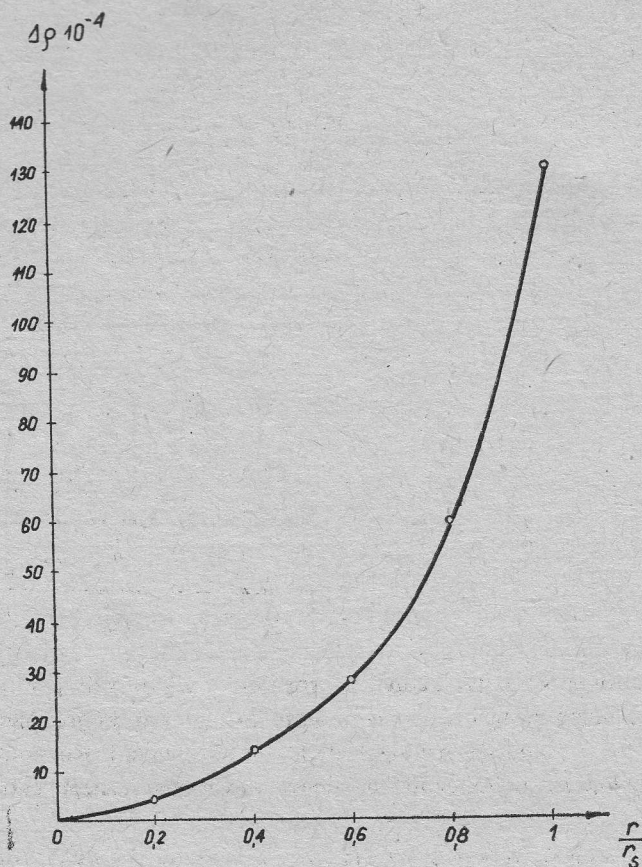
$$\Omega_S = 97,99a_0^3, \quad \Omega_{W-S} = 181,138a_0^3.$$

Dalszym zagadnieniem jest wyznaczenie stałej wartości gęstości ładunku w obszarach poza kulami Slatera. Wielkość tę wyznacza się z następującej zależności [2]

$$\rho_c = \frac{Z - Q}{\Omega_{W-S} - \Omega_S}, \quad (5)$$

gdzie

$$Q = 4\pi \int_0^{r_s} \rho(r) r^2 dr. \quad (6)$$



Rys. 2. Krzywa ilustrująca przebieg przyrostu gęstości elektronów w zależności od promienia kuli Slatera

Całkując numerycznie równanie (6) otrzymano

$$Q = 48,42,$$

zaś z zależności (5)

$$\rho_c = 0,019. \quad (7)$$

3. Potencjał kulombowski

Na podstawie znajomości radialnego rozkładu elektronów wewnątrz kuli Slatera można wyznaczyć potencjał kulombowski V_k dla modelu muffin-tin. Potencjał ten składa się z potencjału jądra oraz elektronów

$$V_k = V_j + V_e. \quad (8)$$

Potencjał jądra opisuje się zależnością

$$V_j = -\frac{2Z}{r}, \quad (9)$$

natomiast potencjał V_e wyznacza się rozwiązując równanie Poissona w układzie współrzędnych sferycznych

$$\frac{d^2 y}{dr^2} = -4\pi r \rho(r) \quad (10)$$

z zadanymi warunkami brzegowymi

$$y(0)=0, \quad y(r_s)=Q \quad (11)$$

gdzie

$$y = \frac{1}{2} r V_e, \quad (12)$$

stąd

$$V_e = \frac{2y}{r}. \quad (13)$$

Wstawiając wyrażenia (9) i (13) do (8) otrzymamy

$$V_k = -\frac{2Z}{r} + \frac{2y}{r}. \quad (14)$$

Równanie (10) łatwo całkuje się w następujący sposób. Wprowadzamy funkcję $f(r) = -4\pi r \rho(r)$ do równania (10) i całkując pierwszy raz otrzymamy

$$\frac{dy}{dr} = \int f(r) dr + C. \quad (15)$$

Zapisując funkcję $A = \int f(r) dr$ i całkując drugi raz otrzymamy

$$y = \int A(r) dr + Cr + D, \quad (16)$$

gdzie C i D są stałymi całkowania. Po uwzględnieniu warunków brzegowych (11) otrzymamy

$$\text{dla } r=0 \quad y=0, \quad \text{stąd} \quad D=0,$$

$$\text{zaś dla } r=r_s \quad y=Q, \quad \text{stąd} \quad Q = \int_0^{r_s} A(r) dr + Cr_s;$$

stała całkowania

$$C = \frac{Q - \int_0^{r_s} A(r) dr}{r_s}. \quad (17)$$

Po wstawieniu (17) do (16) otrzymano

$$y = \int A(r) dr + \frac{r \left[Q - \int_0^{r_s} A(r) dr \right]}{r_s}. \quad (18)$$

Po wykonaniu całkowania w równaniu (18) i wstawieniu wyników do równania (14), dla $Q=48,42$ i $Z=50$ otrzymano przebieg potencjału kulombowskiego.

4. Potencjał wymiany

Oddziaływanie wymienne elektronów opisuje się potencjałem wymiany, który w odróżnieniu od potencjałów elektrostatycznych zależy od funkcji własnej elektronu, na który oddziałuje. Dokładną wartość potencjału wymiany otrzymuje się z równań Hartree-Focka (H-F), lecz rozwiązanie tych równań jest rzeczą praktycznie nie do zrealizowania.

Dla obliczeń praktycznych własności atomów, molekuł i ciał stałych Slater podał metodę ominięcia tych trudności [8]. Polega ona na zamianie nielokalnego potencjału wymiany uśrednionym lokalnym potencjałem, który następnie aproksymuje się średnim potencjałem wymiany V_{xx} dla swobodnego gazu elektronowego

$$V_{xx} = -6\alpha \left[\frac{3}{8\pi} \rho(r) \right]^{1/3}. \quad (19)$$

Dla przybliżenia Slatera współczynnik α przyjmuje wartość $\alpha=1$. Kohn i Sham [9], stosując metodę wariacyjną dla atomu modelu Thomasa-Fermiego, wyprowadzili wyrażenie opisujące potencjał wymiany podobnie do wyrażenia Slatera z tą różnicą, że współczynnik $\alpha=2/3$. Różnica we współczynnikach pochodzi stąd, że pierwszy potencjał wyznaczony jest dla elektronu znajdującego się w średnim stanie energetycznym, natomiast drugi potencjał dotyczy elektronu na poziomie Fermiego. Stwierdzono jednak, że oba te potencjały nie dają wyników zgodnych z eksperymentem, jak również z istniejącymi dla niektórych atomów obliczeniami opartymi na teorii (H-F). W celu poprawienia dokładności obliczeń, w tym również dla ciał stałych, korzysta się z procedury samouzgodnionej (SCF) z wykorzystaniem statycznego potencjału wymiany V_{xx} , gdzie wartość współczynnika α zawarta jest w granicach

$$\frac{2}{3} < \alpha \leq 1.$$

Jedną z metod wyznaczenia współczynnika polega na minimalizacji względem α całkowitego wyrażenia energii (H-F) [10]. Całkowita energia jest funkcją α ze względu na wykorzystany do obliczeń funkcji falowych potencjał (19). Zgodnie z drugą metodą [11], parametr α oblicza się z warunku równości całkowitej energii wyznaczonej metodą statystyczną i metodą (H-F).

Istnieje jeszcze trzecia metoda [12], zgodnie z którą parametr α wyznacza się z warunku wynikającego z twierdzenia o wirale. Dla cyny metoda pierwsza i trzecia dają bardzo zbliżone wartości. Do obliczeń struktury pasmowej β -Sn przyjęto wartość $\alpha=0,707$ [13]. i na podstawie zależności (19) wyliczono potencjał wymiany wewnątrz kuli Slatera.

Całkowity przebieg potencjału dla kuli Slatera otrzymamy sumując potencjał kulombowski i wymiany

$$V = V_k + V_{\text{wym}}. \quad (20)$$

5. Stała wartość potencjału

Potencjał ten dla kryształu monoatomowego wyznacza się uśredniając sferycznie funkcję potencjału w obszarze zawartym między kulą Slatera a komórką Wignera-Seitz [14]

$$V_s = \frac{3}{r_{\Omega s}^3 - r_s^3} \int_{r_s}^{r_{\Omega s}} V(r) r^2 dr, \quad (21)$$

gdzie $r_{\Omega s}$ wyznacza się z zależności

$$\frac{4}{3}\pi r_{\Omega s}^3 = \Omega_{W-s}; \quad (22)$$

$$r_0 = 3,51a_0, \quad r_s = 2,86a_0. \quad (23)$$

Po wstawieniu danych liczbowych (23) do (21) i po scałkowaniu otrzymano wynik

$$V_s = -0,752 \text{ Ryd.}$$

Praca wpłynęła do Redakcji w październiku 1977 r.

Literatura

- [1] L. F. Mattheiss, *Energy bands for solid argon*. Phys. Rev., vło. 133, s. 1399, 1964.
- [2] W. W. Djakin, P. F. Egorow, Z. W. Kułakowa, W. P. Szyrkowski, *Krystalliczeskij potencjał w rasczetach elektronnych spektrow mietalłow*. Fizika mietalłow i mietalłowiedienije, t. 32, wyp. 4, s. 32, 1971.
- [3] F. Herman, S. Skillman, *Atomic Structure Calculations*. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey 1963.
- [4] M. Miąsek, M. Suffczyński, *Space group of white tin*. I. Symmetry points. Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Math., Astr. et Phys., vol. 9, s. 477, 1961.
- [5] B. N. Buszmanow, J. A. Chromow, *Fizyka ciała stałego*. PWN, Warszawa 1973.
- [6] P. F. Egorow, W. P. Szyrkowski, *Potencijal i elektronnaja plotnost krystalliczeskoj miedi*. Fizika mietalłow i mietalłowiedienije, t. 40, wyp. 3, s. 500, 1975.
- [7] V. Heine, M. Cohen, D. Weaire, *Teorija psiewdopotencjalia*. Mir, 1973.
- [8] J. C. Slater, *A simplification of the Hartree-Fock method*. Phys. Rev., vol. 81, s. 385, 1951.
- [9] W. Kohn, L. J. Sham, *Self-consistent equations including exchange approximation in free atoms*. Phys. Rev., vol. 140, s. 1133, 1966.
- [10] E. A. Kometko, *Single-parameter free-electron exchange approximation in free atoms*. Phys. Rev., vol. A1, s. 37.
- [11] J. C. Slater, K. H. Johnson, *Self-consistent-field X α cluster method for polyatomic molecules and solids*. Phys. Rev., vol. 5B, s. 844, 1972.
- [12] M. Berrondo, O. Gościński, *Local exchange approximation and the virial theorem*. Phys. Rev., vol. 184, s. 10, 1969.
- [13] A. R. Ament, de Vroomen, *Electronic and optical properties of metallic tin*. J. Phys. F. vol. 4, s. 1359, 1974.
- [14] T. L. Lucks, *Augmental Plane Wave Method*, New York 1967.

MT-потенциал β -Sn

Резюме

В работе представлены численные значения касающиеся распределения заряда и потенциала в кристалле β -Sn. В особенности рассчитано распределение плотности электронов как и кулоновский потенциал, а также потенциал обмена для шара Слэтера. Представлены также численные значения плотности электронов и потенциала в кристалле в области вне шаров.

В работе принята применяемая аппроксимация полагающая на угловом усреднении распределения заряда и потенциала внутри шара.

Потенциал обмена определен на основе статистической теории атома. Обнаружено, что прирост плотности заряда внутри шара Слэтера в кристалле имеет характер похожий ходу, определенному для кристалла меди. Численные значения являются немного большими ввиду другого значения плотности заряда и структуры кристаллической сети β -Sn.

Muffin-Tin Potential for β -Sn

Summary

Quantitative relations concerning the charge and potential distribution in the β -Sn crystal have been presented. In particular, the electron density distribution as well as the Coulomb and exchange potentials for the Slater sphere have been calculated. Also the numerical values of the electron density and potential in the crystal outside the spheres have been given.

An approximation consisting in considering angular averages of the charge and potential distribution within the spheres has been used.

The exchange potential has been determined basing on the statistical theory of atom. It has been shown that the increase of the charge density inside the Slater sphere in the crystal is similar to that obtained for the copper crystal. Numerical values are slightly higher, which is due to the different value of the electron density and the β -Sn crystal lattice structure.