

УДК 530.145+539.2+681.3.068

ВЫЧИСЛЕНИЕ ПОЛНОГО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА В СОЕДИНЕНИИ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

А.Г. Шкловский

Белгородский государственный университет

Вычисляется полный кристаллический потенциал, входящий в уравнение Кона-Шема, состоящий из суммы ядерного потенциала и потенциала Хартри кулоновского взаимодействия электронов между собой. Электронная плотность ионов предполагается сферически симметричной и ограниченной радиусами сжатых ионов. Электронная плотность каждого отдельного иона вычисляется самосогласованным образом, с использованием X_α приближения Слетера. Для суммирования решеточных сумм применен метод Эвальда. Приведен алгоритм программы, предназначенной для вычисления кристаллического потенциала.

В настоящей работе вычисляется полный кристаллический потенциал, входящий в уравнение Кона-Шема, состоящий из суммы ядерного потенциала и потенциала Хартри кулоновского взаимодействия электронов между собой для соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Предположим, что данное соединение образовано слегка сжатыми сферическими ионами. Сжатие электронной плотности внутри кристалла – это эффект, который проявляется в любых кристаллах. Легко понять это явление на примере ионных кристаллов. В самом деле, положительные и отрицательные ионы должны притягиваться друг к другу. Неограниченное сжатие останавливается за счет возникновения давления, которое оказывают на ядра электроны. Предположим, что сжатие ионов осуществляется сферически симметричным образом. Такое сжатие увеличивает внутри иона давление электронов, которое может быть легко рассчитано, если считать всю электронную плотность находящейся внутри сферы радиуса R . Это давление должно уравновешиваться давлением со стороны ядер, стремящихся сблизиться под действием электростатических сил. Поэтому вместо атомных волновых функций для вычисления полного кристаллического потенциала используются самосогласованные волновые функции сжатого иона, полученные в модифицированном варианте X_α -метода [1].

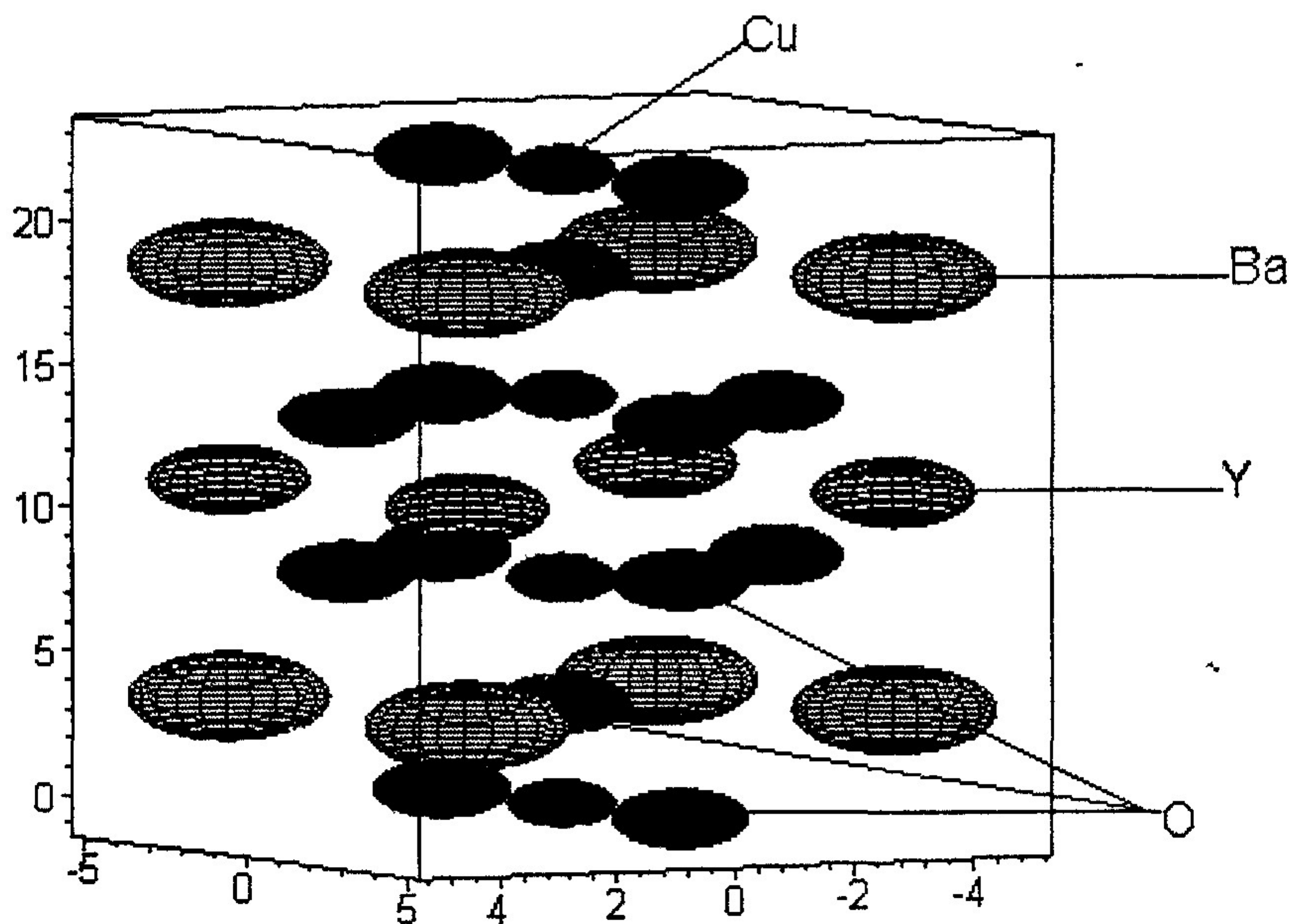
На рис. 1 изображена элементарная ячейка соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, имеющая ромбическую структуру. Вектор прямой решетки $\vec{N} = n_1 \cdot \vec{a}_1 + n_2 \cdot \vec{a}_2 + n_3 \cdot \vec{a}_3$, где n_1, n_2, n_3 – целые числа, описывает положение ядер иттрия в кристалле. Используются атомные единицы $\hbar = e^2 = m_e = 1$. Энергия измеряется в Хартри ($1 \text{ Ha} = 27,2116 \text{ эВ}$), длина – в радиусах Бора ($1 \text{ p.б.} = .529177 \cdot 10^{(-10)} \text{ м}$).

Направим ось X вдоль вектора $\vec{a}_1$, ось Y вдоль вектора $\vec{a}_2$, и ось Z вдоль вектора $\vec{a}_3$. Будем полагать, что длины векторов $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ в боровских радиусах равны:

$$\begin{aligned} a_1 &= 7.22254, \\ a_2 &= 7.352928, \\ a_3 &= 22.06634. \end{aligned}$$

Ядра всех остальных атомов расположены в точках, образующих базис элементарной ячейки. Он образован 13 векторами. Будем считать, что начало координат помещено в атом иттрия. т.е. $\vec{d}_7 = (0, 0, 0)$. Атом кислорода, входящий в цепочку CuO , имеет координаты $\vec{d}_8 = (a_1/2, 0, a_3/2)$. Атом Cu , входящий в эту цепочку, имеет координаты $\vec{d}_6 = (a_1/2, a_2/2, a_3/2)$. Атом меди первой CuO плоскости $\vec{d}_1$ имеет координаты: $\vec{d}_1 = (a_1/2, a_2/2, 3.19080)$. Симметрично расположен $\vec{d}_{13} = (-a_1/2, -a_2/2, -3.19080)$ – атом меди второй CuO плоскости. Атомы кислорода плоскости $\vec{d}_2$ и $\vec{d}_3$ имеют координаты: $\vec{d}_2 = (0, a_2/2, 2.68058)$ и $\vec{d}_3 = (a_1/2, 0, 2.74105)$. Во второй плоскости $\vec{d}_{11}$ и $\vec{d}_{12}$ расположены симметрично:

$$\vec{d}_{12} = (0, -a_2/2, -2.68058) \text{ и } \vec{d}_{11} = (-a_1/2, 0, -2.74105).$$



Р и с . 1 . Элементарная ячейка $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Атомы бария $\vec{d}_4$ и $\vec{d}_{10}$ тоже расположены симметрично, как и создающие связь между цепочкой и плоскостями атомы кислорода $\vec{d}_5$ и $\vec{d}_9$:

$$\vec{d}_4 = (0, 0, 7.53718), \vec{d}_{10} = (0, 0, -7.53718), \vec{d}_5 = (a_1/2, a_2/2, 7.53718), \vec{d}_9 = (-a_1/2, -a_2/2, -7.53718).$$

Гамильтониан, входящий в уравнение Кона и Шема для кристалла, имеет вид:

$$H = -\frac{\Delta}{2} - \sum_{\vec{d}, \vec{N}} \frac{Z_{\vec{d}}}{|\vec{N} + \vec{d} - \vec{r}|} + \int \frac{\rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} + V_{xc} \quad (1)$$

Первый член – кинетическая энергия электрона, второй член – энергия притяжения электрона, находящегося в точке $\vec{r}$ ко всем ядрам с зарядами $Z_{\vec{d}}$, находящимися в точках $\vec{N} + \vec{d}$, третий член V_{ee} описывает отталкивание электрона от среднего потенциала, создаваемого всеми остальными электронами в кристалле. Основным достоинством обсуждаемого приближения является то, что этот член может быть получен в явном виде, пригодном для быстрого вычисления. В силу предположения о том, что электронные плотности являются сферически симметричными и центрированными на соответствующих ядрах, он может быть преобразован к виду:

$$V_{ee} = \sum_{\vec{d}, \vec{N}} \frac{Z_{e\vec{d}}}{|\vec{N} + \vec{d} - \vec{r}|} - 4\pi \sum_{\vec{d}_r} \int_{|\vec{r} - \vec{N}_r - \vec{d}_r|}^{R_d} dr_1 \cdot r_1 \cdot \rho_{\vec{d}}(r_1) \cdot \left(\frac{r_1}{|\vec{N}_r - \vec{d}_r - \vec{r}|} - 1 \right) \quad (2)$$

Здесь $Z_{e\vec{d}}$ – количество электронов на ионе, с ядром в точке $\vec{d}$, $(\vec{N}_r + \vec{d}_r)$ – вектор, достаточно близкий к точке $\vec{r}$, так чтобы расстояние $|\vec{r} - \vec{N}_r - \vec{d}_r|$ оказалось меньше, чем радиус соответствующего иона R_d . Из формул (1) и (2) следует, что все ионы, расположенные далеко от электрона, находящегося в точке $\vec{r}$, действуют на него, по закону Кулона, как точечные заряды, равные $Z_{id} = Z_{\vec{d}} - Z_{e\vec{d}}$. Если же электрон оказывается внутри сферы какого-то иона, то на него действует дополнительный притягивающий потенциал, описываемый интегралом в формуле (2). Последний член в (1) – обменно-корреляционный потенциал. Для нахождения электронной плотности отдельного иона $\rho_{\vec{d}}(r_1)$ необходимо решить самосогласованную задачу. К сожалению, точный потенциал кристалла не является сферически симметричным. Поэтому уже на этом этапе приходится делать некоторые допущения.

Будем выделять из полного гамильтониана кристалла H , приближенный гамильтониан иона H_d в виде:

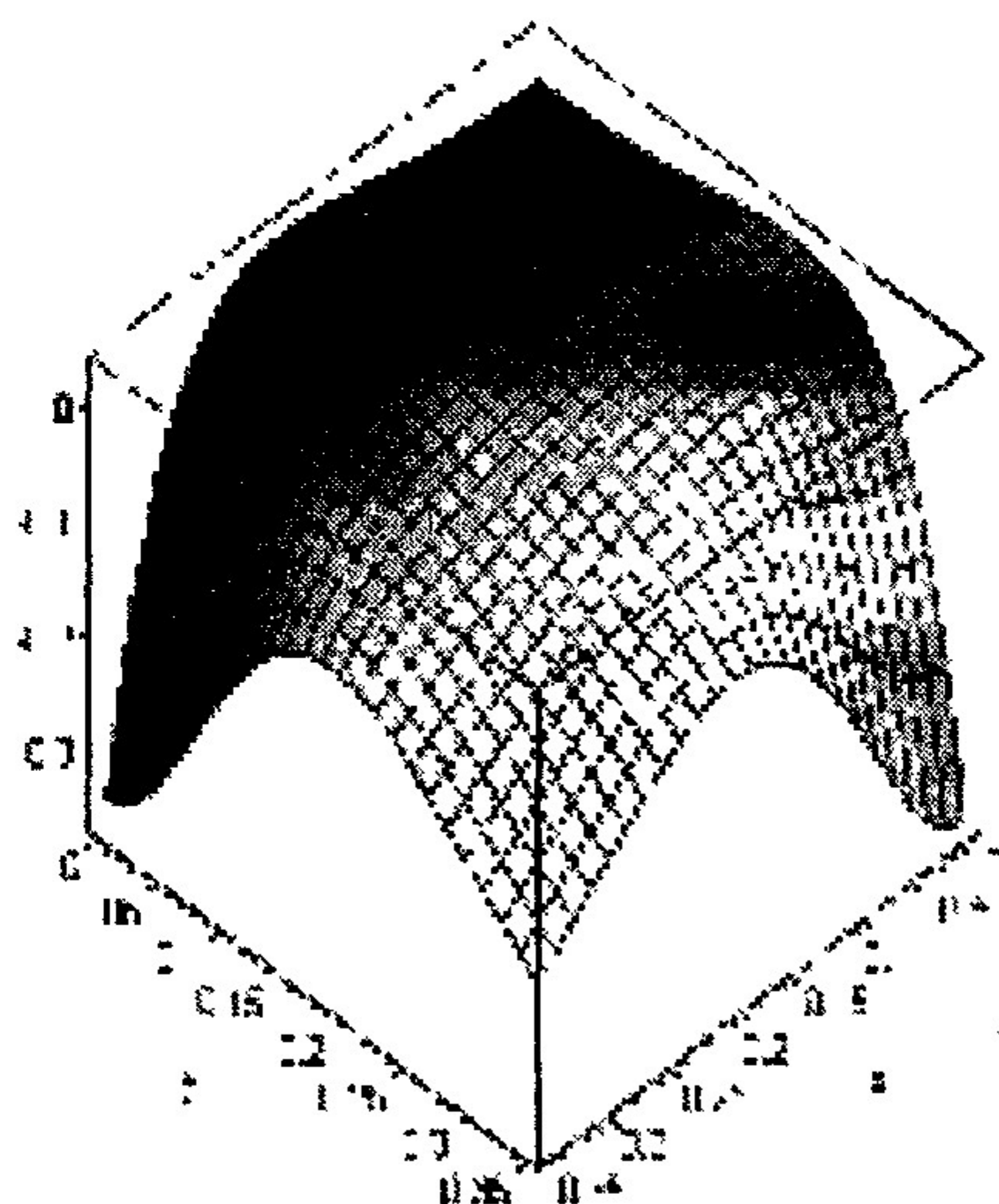
$$H_d = -\frac{\Delta}{2} - \frac{Z_{id}}{r} - 4\pi \int_r^{R_d} dr_1 \cdot r_1 \cdot \rho_{\vec{d}}(r_1) \cdot \left(\frac{r_1}{r} - 1 \right) + V_{dxc}(r) + V_{0d}(r) \quad (3)$$

Здесь введены обозначения $V_{dxc}(r)$ для усреднённого по сфере с центром в $\vec{d}$ обменно-корреляционного потенциала и $V_{0d}(r)$ для усреднённого по сфере с центром в $\vec{d}$ полного кристаллического потенциала.

В работе [1] описано вычисление самосогласованных электронных плотностей ионов меди, построенных из волновых функций, являющихся собственными для гамильтониана (3). При этом радиус сферы иона меди выбирался $R=7$ боровских радиуса. Предложенный алгоритм легко обобщается на произвольный радиус и любой ион. Для того чтобы перейти от гамильтониана H_d к полному гамильтониану кристалла H из (1), необходимо вычислить потенциал кристаллического поля.

Далее описывается программный модуль, предназначенный для быстрого вычисления полного кристаллического потенциала, создаваемого полем всех сферически-симметричных ионов, центрированных на базисных векторах $\vec{d}_1 - \vec{d}_{13}$. В качестве примера рассмотрим вариант, когда ионы иттрия имеют заряд +3, ионы кислорода имеют заряд -1.6, ионы меди имеют заряд +1.4 и ионы бария имеют заряд +2, т.е. сумма положительных равна сумме отрицательных зарядов. Опишем алгоритм вычисления полного кристаллического потенциала для соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$:

1. Задаем расстояния между ионами в кристаллической ячейке и заряды ионов.
2. Вычисляем расстояния от точки с координатами x, y, z до центров ионов в кристалле.
3. Решеточные суммы вычисляются по методу Эвальда. Так как $\text{erfc}(x)$ является быстро убывающей функцией, то в суммах по n_1, n_2, n_3 ограничиваемся суммированием до 4. Назовем это первой частью потенциала Эвальда
4. Проверяем качество вычисления первой части потенциала Эвальда.
5. Формируем вектора обратной решетки $\vec{G} = g_1 \cdot \vec{b}_1 + g_2 \cdot \vec{b}_2 + g_3 \cdot \vec{b}_3$, так как вторая часть решеточных сумм связана с суммированием по этим векторам.
6. Формируем вторую часть потенциала Эвальда в виде сумм по обратной решетке и ограничиваемся суммированием по g_1 и g_2 до 5, а по g_3 до 15.
7. Потенциал v_2 назовем второй частью потенциала Эвальда и проверим качество его вычисления.
8. Строим полный потенциал Эвальда и удаляем из него потенциал иона кислорода из CuO-цепочки.
9. Строим полный потенциал Эвальда и удаляем из него потенциал иона кислорода связи между CuO-цепочкой и CuO-плоскостью.
10. Строим полный потенциал Эвальда и удаляем из него потенциал второго иона кислорода связи между CuO-цепочкой и CuO-плоскостью.
11. Строим полный потенциал Эвальда и удаляем из него потенциал меди из CuO-плоскости.
12. Записываем самосогласованную электронную плотность иона меди, вычисленную с нужным радиусом сжатого иона, методом, аналогичным описанному в работе [1].
13. Центрируем эту плотность на векторах $\vec{d}_{13}, \vec{d}_1$ и $\vec{d}_6$.
14. Аналогично записываем самосогласованную плотность бария.
15. Центрируем эту плотность на векторах $\vec{d}_4, \vec{d}_{10}$.
16. Записываем самосогласованную электронную плотность иона кислорода из CuO-плоскости, вычисленную с нужным радиусом сжатого иона, методом, аналогичным описанному в работе [1].
17. Центрируем эту плотность на векторах $\vec{d}_2, \vec{d}_3, \vec{d}_{11}, \vec{d}_{12}, \vec{d}_8, \vec{d}_5, \vec{d}_9$.
18. Аналогично записываем самосогласованную плотность иттрия.
19. Центрируем эту плотность на векторе $\vec{d}_7$.
20. Конструируем полный потенциал кристалла по формулам (1), (2). Оформляем эту процедуру как функцию от координат электрона в ячейке кристалла.



Р и с . 2 . Полный кристаллический потенциал вблизи иона меди.
Вычтено среднее значение потенциала, равное 0.7414

На рис. 2 изображен полный потенциал кристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ вблизи иона меди. Аналогично он может быть построен и вблизи любого другого иона кристалла. Так как модуль программы работает сравнительно быстро, то кристаллический потенциал может быть насчитан на большом множестве точек и использован для проведения зонных расчётов, более точных, чем в приближении muffin-tin потенциала [2,3].

Соединение $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ исследуется с 1987 года, так как является высокотемпературным сверхпроводником с критической температурой $T_c=93$ К. В 1989 году были проведены расчеты электронного спектра этого соединения в приближении muffin-tin потенциала [2,3,5]. Метод присоединенных плоских волн дает неплохие результаты при расчете простых металлических соединений. Это не всегда справедливо в ионных соединениях. В самом деле, большой объем пространства внутри элементарной ячейки находится вне muffin-tin сфер. В этой области потенциал предполагается постоянным и равным нулю, что имеет мало общего с действительностью. Из-за этого значительная доля электронной плотности аппроксимируется плоскими волнами, что характерно для металлов, но может оказаться слишком грубым приближением для купратов.

В обзоре [4] обсуждаются результаты расчетов оптических характеристик системы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, проведенных в работах [5,6] на основе рассчитанной в [2] электронной зонной структуры. Отмечается, во-первых, хорошее совпадение эксперимента и теории при описании низкочастотного плазменного колебания, связанного с электронами проводимости при $\omega \sim 1$ эВ. Во-вторых, сильно развитый спектр флуктуации плотности заряда, простирающийся от $\omega \sim 2$ эВ до $\omega \sim 40-50$ эВ. Гораздо менее радужная ситуация существует в области малых энергий. В расчетах [5,6] использовалось простейшее приближение для описания внутризонных переходов. Оказалось, что в купратах простая формула Друде для проводимости, в которой плазменная частота вычислялась на основе рассчитанной в [2] электронной зонной структуры, а величина обратного времени релаксации определялась из сравнения со статическим электросопротивлением, совершенно не описывает экспериментальные данные. Эти результаты были исправлены в более поздней работе [7]. В формулу для диэлектрической проницаемости пришлось добавить вклад от межзонных переходов в инфракрасной области спектра в виде широкого лоренциана с определённым образом подобранными параметрами. Отмечается, что эти параметры выбирались из близкого соответствия с расчётами [5]. Следует отметить, что в этой области энергий эмпирически подобранное обратное время релаксации оказывается вполне соизмеримо с частотой межзонных переходов, что делает полученную формулу скорее подгоночной, чем рассчитанной.

Следует отметить, что в обзоре [4] признаётся разумность моделей, в которых явно учитывается возможная многозонность электронного спектра ВТСП систем [8-10]. Отмечается, что, учитывая возможность притяжения между электронами в одной из зон за счёт электрон-фоонного взаимодействия и отталкивания в другой за счет кулоновского взаимодействия, можно довольно просто объяснить многие экспериментальные данные при низких температурах, включая и наличие разных знаков параметра порядка. За счет гибридизации таких зон можно получить и наличие нулей параметра порядка, и смену его знака в определенных областях импульсного пространства.

Автор настоящей статьи сам является сторонником многозонной теории ВТСП, один из ранних вариантов которой был им предложен в работе [11]. Поэтому приятно, что достоинства многозонной теории отмечает даже такой ее противник, как Е.Г. Максимов. Хотелось бы, чтобы проведенные более точно расчеты зонных спектров подтвердили существование нескольких зон вблизи поверхности Ферми в купратах. Первым шагом на этом пути должен стать расчет электронного спектра с учетом полного кристаллического потенциала в соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шкловский, А.Г. Моделирование электронных плотностей сжатых ионов / А.Г. Шкловский // Научные ведомости. 2004.
2. Антонов, В.Н. // ЖЭТФ. 1989. Т. 95, № 2. С. 732.
3. Pickett W.E. Rev. Mod. Phys., 1989, v. 61, p. 433.
4. Максимов, Е.Г. Проблема высокотемпературной сверхпроводимости. Современное состояние / Е.Г. Максимов // УФН. 2000. Т. 170. С. 1033-1061.
5. Maksimov E.G. et al. Phys. Rev. Lett., 1989, v. 63, p. 1880.
6. Рашкеев С.Н. и др. ЖЭТФ, 1990, т. 97, стр. 1688.
7. Maksimov E.G. et al. Solid State Commun. 1999, v. 112, p. 449.
8. Combescot R., Leyronas X. Phys. Rev. Lett., 1995, v. 75, p. 3732.
9. Golubov A.A. et al. Physica C, 1994, v. 235-240, p. 2383.
10. Arseyev P.I., Fedorov M.K., Volkov V.A. Solid State Commun., 1996, v. 100, p.781.
11. Шкловский, А.Г. Моделирование электронных свойств сверхпроводящих кристаллов / А.Г. Шкловский, Е.Е. Седоусов // Математическое моделирование. Физико-химические свойства вещества. М.: Наука, 1989. С. 251-268.

**CALCULATION OF FULL CRYSTAL POTENTIAL IN ION METHOD
OF CONSIDERATION OF $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ELECTRON SPECTRUM**

A.G. Shcklovsky

Belgorod State University

Full potential of crystal incoming in the equation Kohn – Sham is calculated. It composes of nuclear potential's sums and Hartree potential of Coulomb interaction between electrons. We assume that the ion's electron density is spherically symmetric and located in sphere of compression ion. The electron density of each ion is calculated with self-consistency mode using X_α Slater approximation. Evald method is applied to summation lattice sums. Data-sheet of program meant for calculated crystalline potential is adducted here.