Б. Р. ГЕЛЬЧИНСКИЙ
А. А. МИРЗОЕВ
А. Г. ВОРОНЦОВ

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ МИКРОСКОПИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ И НАНОКЛАСТЕРОВ

Введение

Последние десятилетия были ознаменованы прорывом в создании теоретических основ и развитии алгоритмов и программ, позволившим говорить о создании первопринципного квантово-механического моделирования материалов на атомном уровне. В результате возникли вычислительные технологии, позволяющие перебросить мост через существовавший ранее разрыв между фундаментальными науками и инженерным материаловедением. Компьютерное моделирование электронной структуры — одно из важнейших направлений физики конденсированных сред, в котором прогресс теории и вычислительных методов наиболее динамичен. В настоящее время методология компьютерного моделирования конденсированных систем на атомном уровне достигла стадии, где уже возможно ее использование в области прикладного материаловедения для разработки и проектирования высококачественных материалов. Цель данной книги — дать читателю основные представления о современной теории и методах компьютерного моделирования наиболее сложных объектов физики конденсированных систем — жидких металлов и металлических наночастиц.

Хорошо известно, что первые попытки квантово-механического моделирования ковалентной связи позволяли получить лишь качественное объяснение ее природы, но не смогли получить правильное значение ее энергии. Однако, в наше время химики с высокой точностью могут определять энергию ковалентных связей, их равновесную длину, силовые константы, упругость и поляризуемость. Физика конденсированных сред разработала ряд методов, позволяющих с высокой точностью определять свойства материалов, такие как решеточные параметры или упругие константы. Эти методы, единственной требуемой информацией для которых является задание типов (атомных номеров) атомов, входящих в состав рассматриваемого вещества, принято называть ab initio (первопринципными) методами. Еще два десятилетия назад большинство первопринципных методов были способны моделировать системы не более чем из одного-двух десятков атомов и возможность их использования для моделирования реальных многочастичных систем была

чрезвычайно ограничена. В настоящее время стали доступны для моделирования системы, состоящие из нескольких сотен атомов, что достаточно для исследования ограниченного, но весьма важного круга задач.

Некристаллические системы, к числу которых относятся жидкие металлы, аморфные полупроводники и металлические наночастицы, в последние годы оказались в центре внимания современных технологий. Достаточно указать на огромный объем выпуска аморфных полупроводниковых пленок, ионно-лучевой имплантации, жидкометаллические теплоносители в ядерных установках и тепловых трубах, повсеместное внедрение нанотехнологий. Естественно, что изучение физико-химических свойств таких систем стало одной из самой актуальных областей современного физического материаловедения.

С точки зрения фундаментальных исследований неупорядоченные системы представляют значительный интерес сами по себе. Действительно, кристаллические вещества характеризуются регулярной периодичностью расположения атомов в пространстве, благодаря которой возникает «зонный» характер спектра электронных состояний. Для теории же некристаллических веществ важнейшими являются вопрос о нахождении и способах описания пространственной структуры, с одной стороны, а с другой стороны вопрос о том, как связан спектр электронных состояний с данной атомной конфигурацией. Ряд свойств неупорядоченных систем удалось понять на основе приближенных идеализированных моделей, допускающих аналитическое решение (так, модель идеального композиционного беспорядка позволила объяснить явление локализации электронов). Однако, сложность проблемы такова, что рассмотреть более реалистичные модели, позволяющие прогнозировать поведение, можно только опираясь на методы компьютерного моделирования.

Последние десятилетия стали временем значительного прогресса как в теории, так и в развитии соответствующих вычислительных алгоритмов в компьютерной физике конденсированных сред и квантовой химии. Эти достижения, совпав по времени с революционным прогрессом компьютерных технологий, позволили впервые ставить и решать реальные материаловедческие задачи. Как мы увидим далее, одним из важнейших достоинств квантовой механики является ее способность с высокой точностью вычислять полную энергию системы электронов и ионов. Достаточно задуматься на несколько секунд, чтобы понять, что практически все физические свойства материалов связаны либо с полной энергией системы, либо с разностью между полными

энергиями. Например, равновесные параметры решетки кристалла минимизируют его полную энергию; поверхности и дефекты материалов имеют структуру, которая минимизирует соответствующие полные энергии.

Отметим, что роль компьютерного моделирования в физике неупорядоченных систем двояка: во-первых, позволяет исследовать сложные проблемы, где получение простых аналитических оценок невозможно, а во-вторых, является важной составной частью современного эксперимента.

В результате возникла новая научная дисциплина — компьютерное материаловедение, которая пока еще является разделом физики, но имеет все шансы быстро превратиться в одну из перспективных инженерных наук. Можно сказать, что развивающиеся технологии компьютерного моделирования на атомарном уровне (вычислительная квантовая механика, молекулярная динамика и механика, моделирование свойств на молекулярном и субмолекулярном уровне) стали мостом, связывающим фундаментальную физику конденсированного состояния с инженерным материаловедением.

Глава 1

МЕТОДЫ И МОДЕЛИ ТЕОРИИ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ И НАНОКЛАСТЕРОВ

1.1. Обзор используемых приближений, лежащих в основе методов первопринципного моделирования

Конечной задачей теории твердого тела является установление свойств материалов на основе последовательного квантово-механического описания многочастичной системы электронов. Для предсказания атомной и электронной структуры конденсированных тел требуется рассчитать полную квантово-механическую энергию системы, и затем минимизировать ее по электронным и ядерным координатам. Расчеты полной энергии системы могут быть проведены только при использовании ряда существенных упрощений и приближений [1–4]. Рассмотрим их подробнее.

1.1.1. Адиабатическое приближение. Квантово-механическое состояние любой системы описывается зависящим от времени уравнением Шредингера (УШ):

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial t} = \widehat{H} \cdot \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \qquad (1.1)$$

где $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ — волновая функция, зависящая от положения ионов R и электронов r; $\widehat{H}$ — оператор Гамильтона:

$$\widehat{H} = -\sum_{I=1}^{N} \frac{\hbar^2}{2M_I} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_I^2} - \sum_{i=1}^{n} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2} - \sum_{I=1}^{N} \sum_{i=1}^{n} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} +$$
$$+ \frac{1}{2} \sum_{I=1}^{N} \sum_{\substack{J=1 \\ J \neq I}}^{N} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{n} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \qquad (1.2)$$

Здесь M_I и Z_I — масса и заряд ионов, m и e — масса и заряд электронов. Первое и второе слагаемое — это кинетическая энергия ионов и электронов, третье, четвертое и пятое

слагаемые — это потенциальная энергия ион-электронного, ион-ионного и электрон-электронного кулоновского взаимодействий.

В общем виде уравнение (1.1) не решается, так как содержит очень большое число переменных. Обычно производят разделение ионных и электронных переменных. Существует упрощение, основанное на различии в массах ионов и электронов примерно на 3 порядка, которое позволяет сводить решение общей задачи (1.1) к последовательному решению задач отдельно для ионных и электронных степеней свободы. При условии, что масса иона много больше массы электрона, можно воспользоваться адиабатическим приближением и свести уравнение (1.1) к системе

$$\begin{cases} M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = -\dfrac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I}, & (1.3а) \\ \widehat{H}_{\text{BO}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \cdot \Psi(\mathbf{r}) = E(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{r}), & (1.3б) \end{cases}$$

где $\widehat{H}_{\text{BO}}$ — электронный гамильтониан Борна–Оппенгеймера:

$$\widehat{H}_{\text{BO}} = -\sum_{i=1}^{n} \frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2} - \sum_{I=1}^{N} \sum_{i=1}^{n} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{n} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (1.4)$$

Непосредственное решение системы (1.3) методом прямого компьютерного моделирования носит название «первопринципная молекулярная динамика» (ab-initio МД) [3]. Основная идея при рассмотрении системы тяжелых ионов и легких электронов заключается в том, что можно считать электроны движущимися в постоянном поле ионов, а ионы медленно реалаксирующими в квазистационарном электронном газе; задачи для ионов и электронов при этом становятся независимыми.

Сначала берется произвольное расположение ионов и для него из уравнения Шредингера, не зависящего от времени (1.3б), находится электронная структура (энергия основного состояния электронной подсистемы). Координаты ионов R входят в уравнение (1.3б) в качестве постоянных параметров. Затем определяется изменение этой энергии при небольшом смещении ионов. Это изменение определяет силы, действующие на ионы (1.3а). Ионы слегка перемещаются под действием сил, и снова получается задача для вычисления электронной структуры. Затем это процедура повторяется снова и снова.

Основная проблема для реализации этой процедуры заключена в определении электронной структуры (1.3б) — решении уравнения Шредингера для системы электронов. Именно недостаточные быстродействие и точность этой части расчетов долгое

время являлись препятствием для распространения «первопринципных» методов расчета.

1.1.2. Одночастичное приближение. Вычисление электронной структуры при известном расположении атомов сводится к решению уравнения (1.3б) с гамильтонианом (1.4). Существует современный метод квантового Монте-Карло (КМК) [5], при помощи которого можно непосредственно подобрать n волновых функций электронов, являющихся решениями этого уравнения. Однако, для реализации подобных вычислений требуются невероятные объемы компьютерной памяти и временные затраты. На сегодняшний день совместное получение несколько волновых функций уже считается успехом. Конечно, данные методы позволяют глубже заглянуть в особенности взаимодействия электронов, но для расчета электронной структуры реальных систем они пока малопригодны.

Поэтому пока основным приближенным путем решения многочастичной задачи о поведении плотного электронного газа в решетке является ее сведение к одночастичной задаче о движении электрона в эффективном поле ионов $V_{\mathrm{ef}}(\mathbf{r})$, которое пытаются выбрать так, чтобы по возможности учесть эффекты взаимодействия электронов между собой. Первые работы в данном направлении принадлежат Хартри (1928) [6]. Он предложил разбить задачу для многих электронов на одноэлектронные задачи и скомпоновать многоэлектронную волновую функцию как произведение одноэлектронных:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots \mathbf{r}_n) = \varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2)\cdots\varphi_n(\mathbf{r}_n). \qquad (1.5)$$

Такое приближение получило название приближение Хартри или приближение невзаимодействующих электронов. При таком подходе мы получаем газ электронов, не оказывающих никакого влияния друг на друга. Волновые функции отдельных электронов полностью независимы, что приводит к разделению уравнения Шредингера на n независимых уравнений:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2} - \sum_{I=1}^{N}\frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + V_H(\mathbf{r}_i)\right)\varphi_i(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i\varphi_i(\mathbf{r}_i), \qquad (1.6)$$

где потенциал Хартри V_H есть потенциальная энергия электрона в усредненном электростатическом поле, созданном остальными электронами

$$V_H(\mathbf{r}_i) = e^2\sum_{j\neq i}\int\frac{|\psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|}d\mathbf{r}', \qquad (1.7)$$

а энергия всей системы складывается из сумм энергий каждого электрона за вычетом слагаемого, компенсирующего двойной учет электрон-электронной кулоновской энергии в сумме одноэлектронных собственных энергий

$$E_e = \sum_i E_i - \frac{e^2}{2} \int\int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\, d\mathbf{r}\, d\mathbf{r}'. \qquad (1.8)$$

Дальнейшее уточнение относительно вида волновой функции сделал В. А. Фок [6]. Конструируя общую волновую функцию из одночастичных он не ограничился простым произведением, а сразу использовал принцип Паули и построил антисимметричную волновую функцию — детерминант Слэтера:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \cdots \mathbf{r}_3) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1) & \varphi_1(\mathbf{r}_2) & \dots & \varphi_1(\mathbf{r}_n) \\ \varphi_2(\mathbf{r}_1) & \varphi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \varphi_2(\mathbf{r}_n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_n(\mathbf{r}_1) & \varphi_n(\mathbf{r}_2) & \dots & \varphi_n(\mathbf{r}_n) \end{vmatrix}. \qquad (1.9)$$

Это приводит к появлению дополнительного вклада в энергию (1.8):

$$F_x = \frac{e^2}{2} \sum_{j \neq i} \int\int \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j^*(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \psi_i(\mathbf{r}')\psi_j(\mathbf{r})\, d\mathbf{r}'\, d\mathbf{r}, \qquad (1.10)$$

называемой обменной энергией.

Отметим, что в процессе решения уравнения (1.6) в методе Хартри–Фока необходимо добиться совпадения исходных функций, входящих в потенциал, и результатов, полученных после его решения. Эта процедура называется самосогласованнием, а найденное решение — самосогласованным. Самосогласованное решение обычно строится методом итераций и требует многократного повторения решения одноэлектронного уравнения Шредингера с известным потенциалом. В случае систем с большим числом электронов самосогласование — трудоемкий, но единственный реально возможный способ получения электронной структуры.

Приближение Хартри–Фока позволяет учесть эффекты взаимодействия электронов между собой. Эти эффекты — двоякого рода. Во-первых, это сильное электростатическое взаимодействие с другими валентными электронами, описываемое эффективным потенциалом Хартри $V_x(\mathbf{r})$. Во-вторых, квантово-механический принцип Паули заставляет электроны с параллельными спинами держаться порознь, и тем самым понижает кулоновское взаимодействие на величину обменной энергией. Тем не менее, метод Хартри–Фока, широко используемый в квантовой химии,

для случая твердого тела работает очень плохо (приводит к бесконечной скорости Ферми и очень широкой зоне sp-металлов). Это связано с тем, что приближение Хартри–Фока не учитывает динамические корреляции даже между электронами с антипараллельными спинами, которые дают вклад в так называемую корреляционную энергию.

Наиболее полно схема самосогласования и построения одночастичного потенциала была разработана Коном и Шэмом [7]. Она была названа «теорией функционала плотности» (ТФП). Большим успехом теории стало открытие, что сложные обменные и корреляционные явления могут быть достаточно точно описаны путем добавления локального обменно-корреляционного потенциала $V_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ [7] к потенциалу Хартри $V_x(\mathbf{r})$. Получаемая при этом система самосогласованных уравнений Кона–Шэма, сводящая электронную задачу к одночастичной, получила название теории функционала локальной плотности (ТФЛП). Данная теория стала общепринятой при рассмотрении электронного газа в твердом теле, заменив собой множество существовавших ранее разнородных подходов и значительно улучшив согласие между теорией и экспериментом [8]. Теория функционала плотности позволяет обеспечивать высокую точность описания полной энергии как кластеров, так и твердых тел, и за ее развитие Вальтер Кон был удостоен нобелевской премией в 1998 году.

1.2. Теория функционала локальной плотности (ТФП)

1.2.1. Основная теория. Изложим основные идеи ТФП, следуя оригинальной работе Хоенберга и Кона [9]. Рассмотрим систему из N электронов, движущихся в о внешнем поле $v(\mathbf{r})$, которая обладает невырожденным основным состоянием $|\Psi\rangle$. В атомных единицах гамильтониан системы имеет вид

$$H = T + V + U, \tag{1.11}$$

где

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2}\int \nabla\psi^*(\mathbf{r})\nabla\psi(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \\ V &= \int v(\mathbf{r})\psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})\,d\mathbf{r}, \\ U &= \frac{1}{2}\int \frac{\psi^*(\mathbf{r})\psi^*(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r})\,d\mathbf{r}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\,d\mathbf{r}\,d\mathbf{r}'. \end{aligned} \tag{1.12}$$

Ясно, что $|\Psi\rangle$ есть однозначный функционал от $v(\mathbf{r})$, следовательно, наблюдаемая электронная плотность

$$n(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \, \widehat{n}(\mathbf{r}) \, | \, \Psi \rangle \tag{1.13}$$

также является однозначным функционалом от $v(\mathbf{r})$.

Докажем важное утверждение: $v(\mathbf{r})$и $|\Psi\rangle$ однозначно определяются распределением плотности $n(\mathbf{r})$. Доказательство проводится от противного. Предположим, что потенциал $v'(\mathbf{r})$, отличный от $v(\mathbf{r})$, приводит к основному состоянию $|\Psi'\rangle$ с той же плотностью $n(\mathbf{r})$. Очевидно, что$|\Psi\rangle \neq |\Psi'\rangle$, так как эти состояния представляют собой собственные состояния разных гамильтонианов. Обозначим гамильтонианы и энергии основного состояния, соответствующие функциям $|\Psi\rangle$ и $|\Psi'\rangle$, через H, H', E, E'. Тогда в силу требования минимальности энергии E основного состояния гамильтониана H:

$$E = \langle \Psi | \, H \, | \, \Psi \rangle < \langle \Psi' | \, H \, | \, \Psi' \rangle = \langle \Psi | \, H' + V - V' \, | \, \Psi \rangle . \tag{1.14}$$

Из неравенства (1.14) и предполагаемого равенства двух плотностей следует, что

$$E < E' + \int [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}. \tag{1.15}$$

Из аналогичного соображения для энергии основного состояния E':

$$E' < E + \int [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}. \tag{1.16}$$

При сложении (1.15) и (1.16) приходим к противоречию:

$$E + E' < E + E'.$$

Таким образом, в основном состоянии двум разным потенциалам $v'(\mathbf{r})$ и $v(\mathbf{r})$ не может соответствовать одна и таже плотность электронов $n(\mathbf{r})$ (кроме случая когда $v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r}) = \text{const}$).

Отсюда следует, что поскольку плотность $n(\mathbf{r})$ однозначно определяет потенциал $v(\mathbf{r})$, она однозначно определяет и основное состояние, а также все остальные электронные свойства системы.

1.2.2. Вариационный принцип для энергии. Поскольку $|\Psi\rangle$ есть функционал от $n(\mathbf{r})$, то функционалом от электронной плотности будет также и величина

$$F[n(\mathbf{r})] \equiv \langle \Psi | \, T + U \, | \, \Psi \rangle , \tag{1.17}$$

которая представляет собой сумму кинетической и кулоновской энергий. Этот функционал играет ключевую роль в ТФП.

Рассмотрим систему взаимодействующих электронов в некотором внешнем поле $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$. В такой системе определим энергию как следующий функционал от плотности $n(\mathbf{r})$:

$$E_v[n(\mathbf{r})] \equiv \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} + F'[n(\mathbf{r})], \tag{1.18}$$

где потенциал $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ рассматривается как внешний, а не как функционал от плотности $n(\mathbf{r})$.

Покажем теперь, что при истинном распределении плотности $n(\mathbf{r})$ значение $E_v[n(\mathbf{r})]$ меньше, чем при любом другом распределении $n'(\mathbf{r})$ с тем же полным числом частиц.

Используем обычный функционал энергии Рэлея–Ритца:

$$E_v[\Psi'] \equiv \langle \Psi' |\, V |\, \Psi' \rangle + \langle \Psi' |\, T + U |\, \Psi' \rangle, \tag{1.19}$$

который для истинного состояния $|\Psi\rangle$ имест меньшую величину, чем для любого другого $|\Psi'\rangle$ при том же числе частиц. Пусть $|\Psi'\rangle$ есть основное состояние, отвечающее некоторой другой плотности $n'(\mathbf{r})$. Тогда в соответствии с принципом Рэлея–Ритца и уравнениями(1.17), (1.19) имеем

$$E_v[\Psi'] = \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n'(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} + F'[n'(\mathbf{r})] > E_v[\Psi] =$$
$$= \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} + F'[n(\mathbf{r})].$$

Это и доказывает требуемый принцип минимума для $E_v[n'(\mathbf{r})]$:

$$E_v[n'(\mathbf{r})] > E_v[n(\mathbf{r})]. \tag{1.20}$$

Из выражений (1.18) и (1.17) ясно также, что минимальное значение энергии $E_v[n(\mathbf{r})]$ есть также точная энергия основного состояния для внешнего поля $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ и числа частиц N. Обычно из $F'[n]$ вычитают классическую кулоновскую энергию, определяя функционал $G[n]$:

$$G[n(\mathbf{r})] = F[n(\mathbf{r})] - \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}\, d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \tag{1.21}$$

так, что основной функционал для энергии принимает вид

$$E_v[n(\mathbf{r})] = \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}\, d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + G[n(\mathbf{r})]. \tag{1.22}$$

На практике полезность нового вариационного принципа определяется тем, существуют ли такие приближения для $G[n]$, которые бы было достаточно просто применять и которые бы обладали требуемой точностью. Для точности в 10% такие

приближения существуют. Если же требуются более высокие точности, трудности, связанные с выводом и использованием достаточно точных выражений для $G[n]$, растут крайне быстро.

1.3. Самосогласованные уравнения Кона–Шэма

Удобно разделить функционал $G[n]$ на две части

$$G[n] = T_0[n] + E_{\text{xc}}[n], \tag{1.23}$$

где $T_0[n]$ — кинетическая энергия невзаимодействующего электронного газа плотности $n(\mathbf{r})$, находящегося в основном состоянии, и остаток $E_{\text{xc}}[n]$, который называется обменно-корреляционной энергией. Теперь мы можем записать функционал энергии в виде

$$E_v[n(\mathbf{r})] = T_0[n(\mathbf{r})] + \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} + \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}\, d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]. \tag{1.24}$$

Минимизация $E_v[n(\mathbf{r})]$ по отношению к $n(\mathbf{r})$ приводит к уравнению

$$\int \delta n(\mathbf{r}) \left\{ \frac{\delta T_0[n(\mathbf{r})]}{\partial n(\mathbf{r})} + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\partial E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]}{\partial n(\mathbf{r})} \right\} d\mathbf{r} = 0. \tag{1.25}$$

Поскольку число электронов фиксировано, то $\int \delta n(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} = 0$. Отсюда следует, что в (1.25) выражение в фигурных скобках равно некоторой постоянной величине μ, т. е.

$$\frac{\delta E_v[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_0[n(\mathbf{r})]}{\partial n(\mathbf{r})} + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\partial E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]}{\partial n(\mathbf{r})} = \mu. \tag{1.26}$$

Если применить вариационный принцип к системе из N невзаимодействующих электронов с эффективным потенциалом $v(\mathbf{r})$, то придем к уравнению

$$\frac{\partial E_v[n]}{\partial n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_0[n(\mathbf{r})]}{\partial n(\mathbf{r})} + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \mu. \tag{1.27}$$

Видно, что уравнения (1.26) и (1.27) совпадают, если положить

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}\, d\mathbf{r}' + v_{\text{xc}}, \tag{1.28}$$

где $v_{\text{xc}} = \dfrac{\delta E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}$.

Таким образом приходим к важному заключению — вариационные свойства исследуемого функционала энергии и функционала энергии системы невзаимодействующих электронов, находящихся в эффективном поле (1.28) совпадают. Следовательно, можно найти распределение истинной плотности электронного газа, если минимизировать функционал (1.24). Для этого необходимо решить уравнение Шредингера:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r})\right]\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) \qquad (1.29)$$

и для N низших по энергии собственных состояний определить $n(\mathbf{r})$:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \qquad (1.30)$$

Получившаяся система (1.28), (1.30) получила название «самосогласованных уравнений Кона–Шэма» [7].

Для вычисления полной энергии системы заметим, что

$$\sum_i \varepsilon_i = \sum_i \langle\psi_i| -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r})\,|\psi_i\rangle = T_0[n] + \int v_{\text{eff}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})\,d\mathbf{r}. \qquad (1.31)$$

Тогда, согласно (1.22) имеем

$$E_{\text{tot}} = \sum_i \varepsilon_i - \int v_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})\,d\mathbf{r} - \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}\,d\mathbf{r}'\frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]. \qquad (1.32)$$

Следует подчеркнуть, что собственные значения ε_i уравнений Кона–Шэма могут отличаться от истинных физических энергий электронов в исследуемой системе, поскольку являются решениями эффективного (1.28), а не истинного гамильтониана (1.11).

1.3.1. Приближения для обменно-корреляционной энергии. Практическое применение теории функционала плотности полностью определяется наличием способа построения приемлемого выражения для обменно-корреляционной энергии $E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$. Кон и Шэм сумели предложить такой способ, который получил название приближения локальной плотности (ПЛП, в английской транскрипции — LDA) [10].

а) *Приближение локальной плотности.*

В этом приближении энергия E_{xc} может быть записана следующим образом:

$$E'_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]\,n(\mathbf{r})\,d\mathbf{r}, \qquad (1.33)$$

где $\varepsilon_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$ — обменно-корреляционная энергия на одну частицу в однородном электронном газе, имеющем плотность $n(r)$.

Тем самым задача об обмене и корреляции в неоднородном электронном газе сводится к задаче расчета плотности обменно-корреляционной энергии однородного электронного газа, которая решается уже гораздо легче. Приближение локальной плотности является точным в пределе плавно меняющейся плотности электронов и особенно хорошо работает в случае металлов. Практические расчеты показали, что энергетические уровни атомов и твердых тел определяются с большой точностью, так, в настоящее время когезионные свойства всех металлов получены теоретически с точностью до 10%.

б) *Обобщенное градиентное приближение* (*GGA*).

Дальнейшее развитие метода построения обменно-корреляционной энергии связано с обобщенным градиентным приближением (GGA) (Generalized Gradient Approximation) [8, 10]. В этом приближении обменно-корреляционный функционал зависит не только от плотности, но и от ее первой пространственной производной [10].

Для расчета твердых тел наиболее широко используется обобщенно градиентное приближение (ОГП), предложенное группой Педью (Perdew) [11–13]. Такое ОГП удачно исправляет многие дефекты ПЛП. Так, например, с помощью ОГП было верно определено основное состояние для ферромагнетика Fe и антиферромагнетиков Cr и Mn. Также были правильно предсказаны магнитообъемные и магнитоструктурные эффекты [14, 15]. Однако, существуют случаи, где использование ОГП ведет к отсутствию связывания между атомами. Например, в случае димеров атомов благородных газов и молекулярного кристалла N_2 использование ОГП приводит к абсурдному результату — отсутствию связи в данных структурах [16].

1.3.2. Вычислительная схема метода ТФП. Самосогласование уравнений Кона–Шэма представляет собой трудоемкую и непростую задачу. Опишем в общих чертах схему самосогласованного расчета, представленную на рис. 1.1

Сначала тем или иным способом строится начальное приближение для электронной плотности в кристалле. Обменно-корреляционный потенциал E_{xc} определяется в одном из приближений в рамках ТФЛП. С помощью уравнений (1.28)–(1.30) находятся волновые функции, по которым снова определяется электронная плотность. Критерий самосогласованности заключается в требовании, чтобы плотность заряда, получающаяся в результате m-й итерации, равнялась в пределах заданной точности плотности заряда на ее входе.

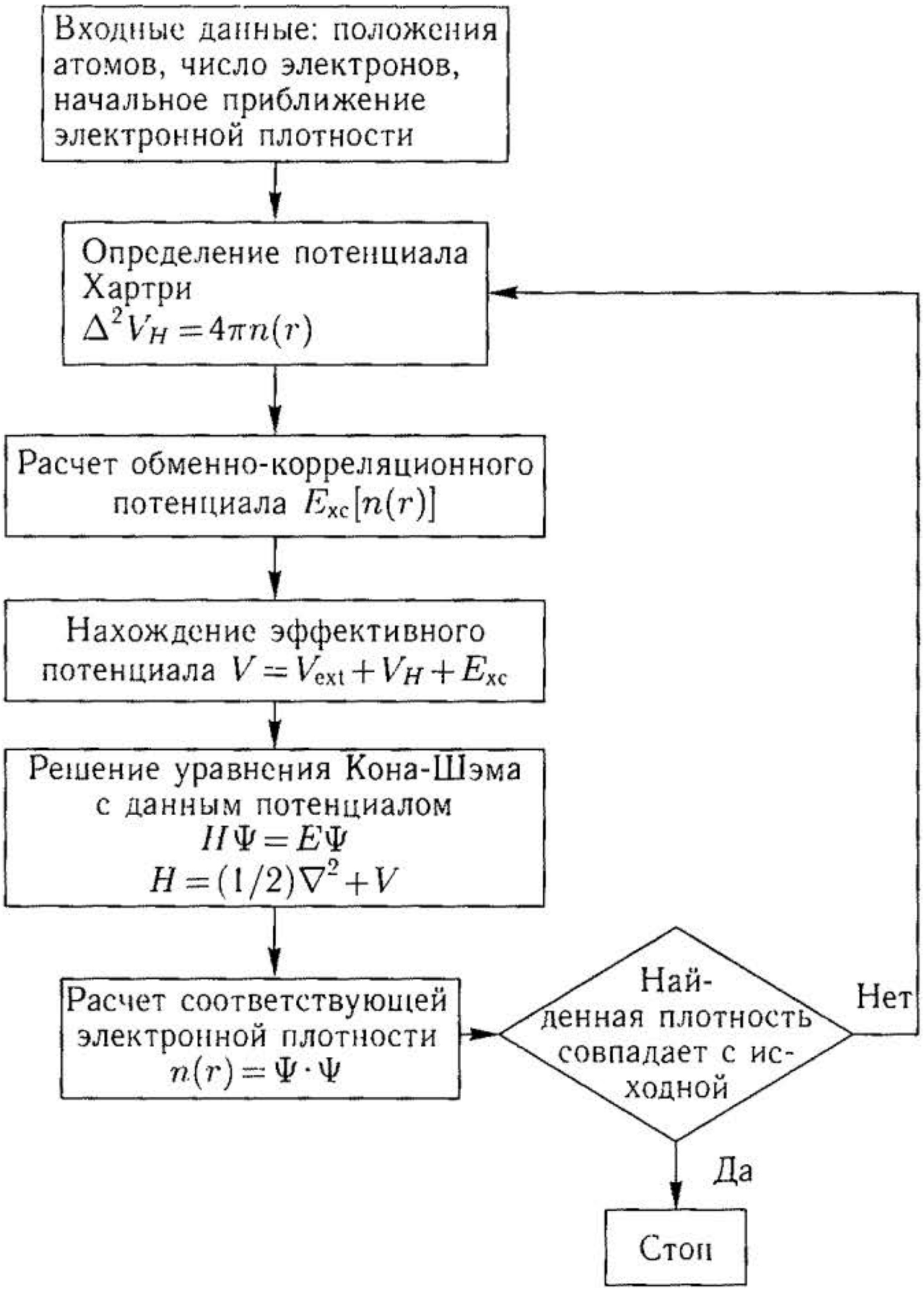


Рис. 1.1. Блок-схема самосогласованного метода расчета электронной структуры на основе теории функционала плотности

Наиболее трудоемкой частью расчета в рамках ТФЛП, безусловно, является решение уравнения Шредингера (1.1). Поэтому эффективность схемы полностью определяется эффективностью выбранного метода решения одноэлектронной задачи.

1.4. Методы зонных расчетов кристаллов, жидких металлов и наноструктур

1.4.1. Выбор базисных функций. Большинство методов расчета электронной структуры, использующих одночастичное приближение, имеют схожую структуру. В ее основе лежит вариационная процедура. Для поиска истинной волновой функции

необходимо разложить ее по набору базисных функций с неизвестными коэффициентами разложения C_m:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_m C_m \varphi_m(\mathbf{r}), \tag{1.34}$$

а затем найти эти коэффициенты и величину энергии из секулярного уравнения

$$\sum_m \langle \varphi_n | \widehat{H} - E\widehat{I} | \varphi_m \rangle C_m = 0. \tag{1.35}$$

Данный метод получил широкое распространение благодаря своей простоте и скорости. Для решения линейной задачи (1.35) предложено множество точных и приближенных алгоритмов, просто реализуемых на компьютере [17].

Если базис является полным, то из уравнения (1.35) получается набор истинных волновых функций и значений энергии. На практике необходимо ограничится конечным числом членов этого ряда. Это приводит к тому, что волновая функция не будет точно задаваться суммой (1.34), а значения энергии в (1.35) будут несколько больше истинных [17].

Используются три основных типа наборов базисных функций:

1) линейная комбинация атомных орбиталей (ЛКАО);

2) плоские волны в комбинации с псевдопотенциалом для описания электрон-ионного взаимодействия;

3) базисы присоединенных плоских или сферических волн.

Оптимальный выбор базиса является непростой проблемой, поскольку внутри атомного остова волновая функция и потенциал близки к своим значениям для свободного атома (т.е. обладают сферической симметрией и сильной зависимостью от радиального расстояния r, тогда как в межатомной области потенциал и волновая функция меняются очень плавно. Выбор базисных функций осуществляется в зависимости от типа рассматриваемого металла или сплава. В случае металлов с широкой зоной проводимости можно ожидать, что ионный потенциал не слишком сильно возмущает газ валентных электронов, который можно считать в таком случае почти однородным. Для подобных систем естественным набором базисных функций являются плоские волны.

В альтернативном методе сильной связи (ЛКАО-методе) в качестве базисных функций используются атомноподобные орбитали $\{\phi_{i\alpha}\}$, локализованные в координатном пространстве. Суть метода состоит в возможности перехода от точного многочастичного оператора Гамильтона к параметризованной гамильтоновой

матрице. При описании систем с сильно неоднородной электронной плотностью данный базис обладает важным преимуществом экономичности (или «минимальности»), поскольку возможно использование лишь небольшого количества базисных орбиталей, которое примерно соответствует числу атомных орбиталей, лежащих в интересующей области энергий.

1.4.2. Базис плоских волн. Каковы достоинства базиса плоских волн? Теорема Блоха утверждает, что в периодическом кристалле каждая электронная волновая функция может быть записана в виде произведения ячеечно-периодической части на плосковолновую часть [1]:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_i) f_i(\mathbf{r}). \tag{1.36}$$

Периодическая часть волновой функции может быть разложена в дискретный ряд по плоским волнам с волновыми векторами, равными векторам обратной решетки рассматриваемого кристалла,

$$f_i(\mathbf{r}) = \sum_G c_{i,G} \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r}). \tag{1.37}$$

В силу этого, каждая электронная волна может быть записана в виде суммы плоских волн вида

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_G c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \exp[i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}]. \tag{1.38}$$

Электронные состояния могут существовать только для набора k-точек, определяемого граничными условиями, наложенными на кристалл. Плотность разрешенных k-точек пропорциональна объему кристалла. Бесконечное число электронов в твердом теле определяется бесконечным числом k-точек, причем каждой k-точке соответствует конечное число электронов. Теорема Блоха заменяет проблему расчета бесконечного числа волновых функций расчетом конечного числа электронных волновых функций для каждой k-точки.

Плоские волны диагональны в $\mathbf{p}$-представлении — это означает, что они являются собственными функциями оператора кинетической энергии $(p^2/2m)$. Следовательно, мы легко можем получить решение для «пустой» решетки. Зонные энергии в атомных единицах есть просто $(\mathbf{k}+\mathbf{G})^2$, а волновые функции — плоские волны $e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}}$, модуль которых определяется условием нормировки. Теперь предположим, что к гамильтониану добавляется малое периодическое возмущение $\Delta V(\mathbf{r})$. Тогда волновые функции уже не будут чистыми плоскими волнами, а станут

их суперпозицией. Тем не менее, из-за того, что энергетические знаменатели, которые возникают при разложении в ряд теории возмущения быстро увеличиваются с ростом, суперпозиция будет включать лишь несколько близких по энергии зон. Таким образом, нас интересуют несколько низших по энергии состояний и нет нужды включать большое число плоских волн, если $\Delta V(\mathbf{r})$ — слабое возмущение. Поэтому плоские волны идеально подходят для модели почти свободных электронов (ПСЭ). Твердые тела, построенные из электронов и ионов, которые взаимодействуют посредством сильного кулоновского потенциала, на первый взгляд слабо подходят для такой модели. Тем не менее, согласно теории ферми-жидкости электронные возбуждения вблизи энергии Ферми можно рассматривать как слабо взаимодействующие квазичастицы с перенормированной массой. Таким образом, кроме своей фундаментальной роли в теории металлов теории ферми-жидкости обеспечивает базу для введения зонных методов расчета электронной структуры. Именно поэтому мы можем ожидать, что потенциал Хартри и обменно-корреляционный потенциал, представляющие собой действие на выделенный валентный электрон со стороны остальных валентных электронов, значительно слабее, чем «голый» кулоновский потенциал, и слаб настолько, что во многих случаях ПСЭ является хорошим приближением. Однако, остается еще сильное взаимодействие внутренних («остовных») электронов с ядрами. В большинстве случаев остовные электроны сильно связаны и слабо откликаются на движение внешних валентных электронов, поэтому они могут рассматриваться как фиксированные. Именно в этом и состоит приближение псевдопотенциала (ПП) [19, 20].

Сильный потенциал внутри остова (заметим, что он не обязательно означает $-Ze/r$, но скорее всего, включает потенциал Хартри из-за заряда внутренних электронов остова и обменно-корреляционный потенциал, обусловленный взаимодействием с валентными электронами) заменяется на псевдопотенциал (рис. 1.2), собственная функция которого для основного состояния повторяет поведение полноэлектронной волновой функции за пределами радиуса остова r_c. Для большинства элементов результирующая псевдоволновая функция φ^{ps} является весьма плавной и может быть с хорошей точностью представлена только несколькими плоскими волнами с низшими значениями $\mathbf{G}$. По этой причине плоские волны являются простым и эффективным базисом для псевдоволновой функции. Конечно, за это приходиться заплатить определенную цену. Эта цена — необходимость генерировать и использовать псевдопотенциал вместо

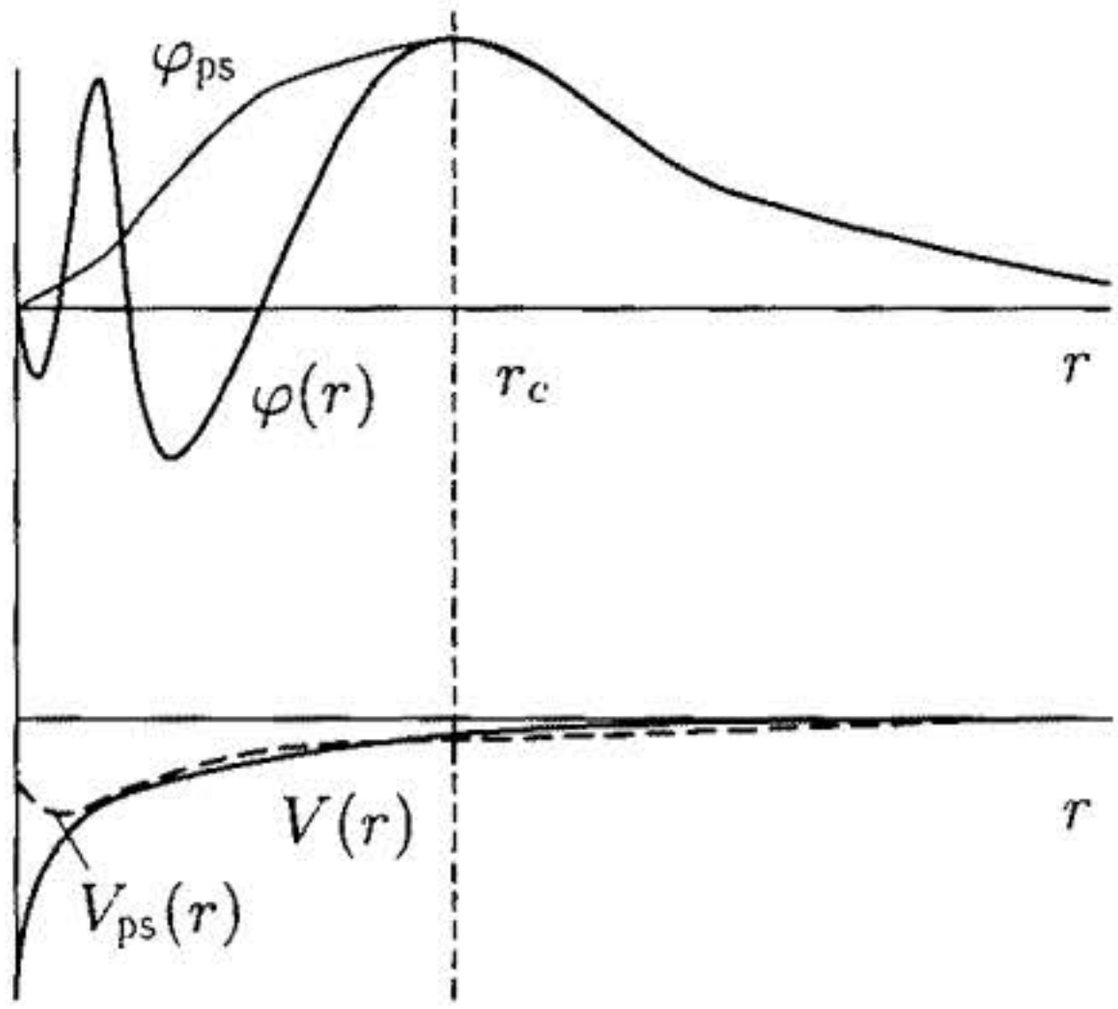


Рис. 1.2. Схема замены полноэлектронной волновой функции и потенциала на псевдопотенциал и псевдоволновую функцию

реального кристаллического потенциала. Действительно, большинство затруднений метода переносится с самих вычислений на генерацию псевдопотенциала. Вторым приближением является предположение о независимости остовных состояний от атомной конфигурации металла. Приближение «замороженного остова» обычно выполняется, но в ряде случаев оно нарушается для некоторых элементов [21].

1.4.3. Метод псевдопотенциала. Построение Филипса–Клейнмана. Подход псевдопотенциала возник из метода ортогонализованных плоских волн (ОПВ) Херринга [18], в котором валентные волновые функции раскладывались по базису, содержащем плоские волны, ортогональные к нижележащим остовным состояниям φ_c:

$$\phi_{\mathrm{OPW}}(\mathbf{k}+\mathbf{G}) = \phi_{\mathrm{PW}}(\mathbf{k}+\mathbf{G}) - \sum_{\alpha,c} \langle \varphi_c \mid \phi_{\mathrm{PW}}(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \rangle \varphi_c, \quad (1.39)$$

где ϕ_{PW} — плоские волны, ϕ_{OPW} — соответствующие ОПВ, а сумма берется по всем остовным состояниям и всем атомам, индекс номера атома у φ_c опущен.

Псевдопотенциал в рамках этого подхода может быть построен следующим образом. Пусть H — исходный гамильтониан с остовными и валентными волновыми функциями, соответственно φ_c и φ_v. Рассмотрим теперь псевдосостояния

$$\varphi_v^{\mathrm{ps}} = \varphi_v + \sum_{\alpha,c} a_{vc}\varphi_c, \quad (1.40)$$

где $a_{vc} = \langle \varphi_c \mid \varphi_v^{\mathrm{ps}} \rangle$. Действуя на такое состояние гамильтонианом H, мы получаем

$$\hat{H}\varphi_v^{\mathrm{ps}} = \varepsilon_v \varphi_v + \sum_{\alpha,c} a_{vc}\varepsilon_c \varphi_c = \varepsilon_v \varphi_v^{\mathrm{ps}} + \sum_{\alpha,c} a_{vc}(\varepsilon_c - \varepsilon_v)\varphi_c, \quad (1.41)$$

где ε_c и ε_v — собственные значения энергии остовных и валентных электронов соответственно. Тогда, пользуясь определением величины a_{vc}, находим

$$\left[\hat{H} + \sum_{\alpha,c}(\varepsilon_c - \varepsilon_v)\,|\varphi_c\rangle\,\langle\varphi_c|\right]\varphi_v^{\mathrm{ps}} = \varepsilon_v^{\mathrm{ps}}\varphi_v^{\mathrm{ps}} \quad (1.42)$$

Таким образом, псевдосостояния удовлетворяют уравнению Шредингера с дополнительным вкладом $\tilde{V}$ в гамильтониан H,

$$\tilde{V} = \sum_{\alpha,c}(\varepsilon_c - \varepsilon_v)\,|\varphi_c\rangle\,\langle\varphi_c|, \quad (1.43)$$

где $\tilde{V}$ отличается от обычных вкладов в потенциальную энергию тем, что это слагаемое зависит от энергии через величины ε_c. Добавляя данный вклад к исходному потенциалу V, содержащемуся в гамильтониане H, получаем псевдопотенциал Филлипса–Клейнмана:

$$V^{\mathrm{PK}} = \tilde{V} + V. \quad (1.44)$$

За пределами области, занимаемой остовом, V^{PK} становится равным V, поскольку здесь остовные волновые функции обращаются в нуль.

Таким образом, вокруг атома существует некий радиус r_c, за пределами которого вклад атома в $\tilde{V}$ пренебрежимо мал. Более того, конструкция псевдопотенциала линейна в том смысле, что вклады от каждого отдельного атома независимы друг от друга и аддитивны. Наиболее важным при этом является то, что псевдопотенциал значительно слабее, чем исходный потенциал, что приводит к быстрой сходимости ряда плоских волн для псевдоволновой функции.

Нормсохраняющие псевдопотенциалы. Сложность и эффективность ПП существенно выросли со времени работы Филлипса и Клейнмана [20, 21]. Это развитие мотивировалось достижением следующих целей:

1) Прежде всего, ПП должен быть мягким (soft), что означает его плавное («плоское») поведение в пространстве, позволяющее использовать разложение по небольшому количеству плоских волн;

2) ПП должен быть трансферабельным, т. е. ПП, сгенерированный для одной пространственной конфигурации атомов, должен правильно воспроизводить и другие конфигурации;
3) Псевдоволновая плотность (зарядовая плотность, построенная по псевдоволновой функции) должна воспроизводить валентную плотность заряда настолько точно, насколько это возможно.

Концепция нормсохраняющих ПП [23, 24] представляет важное продвижение к этим целям. При использовании нормсохраняющих ПП псевдоволновая функция и потенциал построены так, что совпадают с действительными валентными волновыми функциями вне выбранного радиуса остова r_c, а внутри r_c псевдоволновая функция, хотя и отличается от от истинной, но сохраняет ту же самую норму, т. е.

$$\int_0^{r_c} dr \cdot r^2 \left(\varphi^{\mathrm{ps}}(r)\right)^* \varphi^{\mathrm{ps}}(r) = \int_0^{r_c} dr \cdot r^2 \varphi(r)^* \varphi(r), \qquad (1.45)$$

где волновые функции записаны в системе отсчета, связанной с центром атома.

Конечно, волновые функции и собственные значения для различных значений орбитального момента l электрона различаются, и это приводит к тому, что ПП является также *l-зависимым*. ПП такого типа часто называют полулокальными (semi-local). В качестве удобной меры трансферабельности может служить логарифмическая производная для полноэлектронной $\varphi(r)$ и псевдоволновой $\varphi^{\mathrm{ps}}(r)$ функций, взятая при $r = r_c$. Действительно, требование совпадения логарифмических производных при $r > r_c$ приводит к тому, что они должны совпадать и при $r = r_c$:

$$\frac{1}{\varphi^{\mathrm{ps}}(r_c, E)} \cdot \frac{d\varphi^{\mathrm{ps}}(r_c, E)}{dr} = \frac{1}{\varphi(r_c, E)} \cdot \frac{d\varphi(r_c, E)}{dr}. \qquad (1.46)$$

Это условие выполняется точно при E, равном атомному собственному значению. Тогда мы можем охарактеризовать трансферабельность величиной области энергии, внутри которой (1.46) выполняется достаточно хорошо. Однако, используя теорему Грина, можно показать [23], что

$$-\frac{\partial}{\partial E}\frac{\partial}{\partial r} \ln \varphi(r_c, E) = \frac{1}{r_c^2 \varphi^*(r_c, E)\varphi(r_c, E)} \int_0^{r_c} dr \cdot r^2 \varphi^*(r, E)\varphi(r, E). \qquad (1.47)$$

Таким образом, если мы накладываем условие нормсохранения, то не только совпадут логарифмические производные полно-

электронной $\varphi(r)$ и псевдоволновой $\varphi^{ps}(r)$ функций при энергии рассматриваемого уровня, но будут сшиты и их энергетические производные. Это означает, что совпадение логарифмических производных будет сохраняться и в некоторой окрестности энергии уровня. Или, другими словами, разность логарифмических производных псевдоволновой и полноэлектронной волновых функций есть величина второго порядка малости по отклонению энергии от значения референсного уровня, и это позволяет обосновать трансферабельность нормсохраняющих ПП. Методы конструирования «мягких», полулокальных, нормсохраняющих ПП были развиты Хаманном [23] и затем усовершенствованы в работе Башеле, Хаманна и Шлютера [24], где протабулированы точные ПП для всех элементов периодической системы. Табуляция ПП явилась очень важным шагом в развитии теории электронной структуры материалов, поскольку открыло дорогу ab initio расчетам, основанным на ПП [25].

1.4.4. Метод суперячейки. Теорема Блоха не может быть применена ни к системам, содержащим дефекты, ни к жидким металлам, ни к кластерам. Следовательно, в этих случаях базис плоских волн становится континуумом и независимо от того, каким бы малым мы бы ни выбрали энергию обрезания, базисный ряд становится бесконечным. По этой причине вычисления в базисе плоских волн могут проводиться для таких систем только при использовании периодических суперячеек. Суперячейка для расчетов точечных дефектов показана схематически на рис. 1.3. Суперячейка содержит дефект, окруженный областью идеального кристалла. На суперячейку накладываются периодические граничные условия, так что суперячейка, многократно повторяясь, заполняет все пространство, как показано на рисунке. По этой причине энергия, приходящаяся на одну суперячейку, представляет не истинную энергию кристалла с одиночным дефектом, а энергию кристалла с бесконечным множеством периодически повторяющихся дефектов. Однако, если включить в суперячейку достаточ-

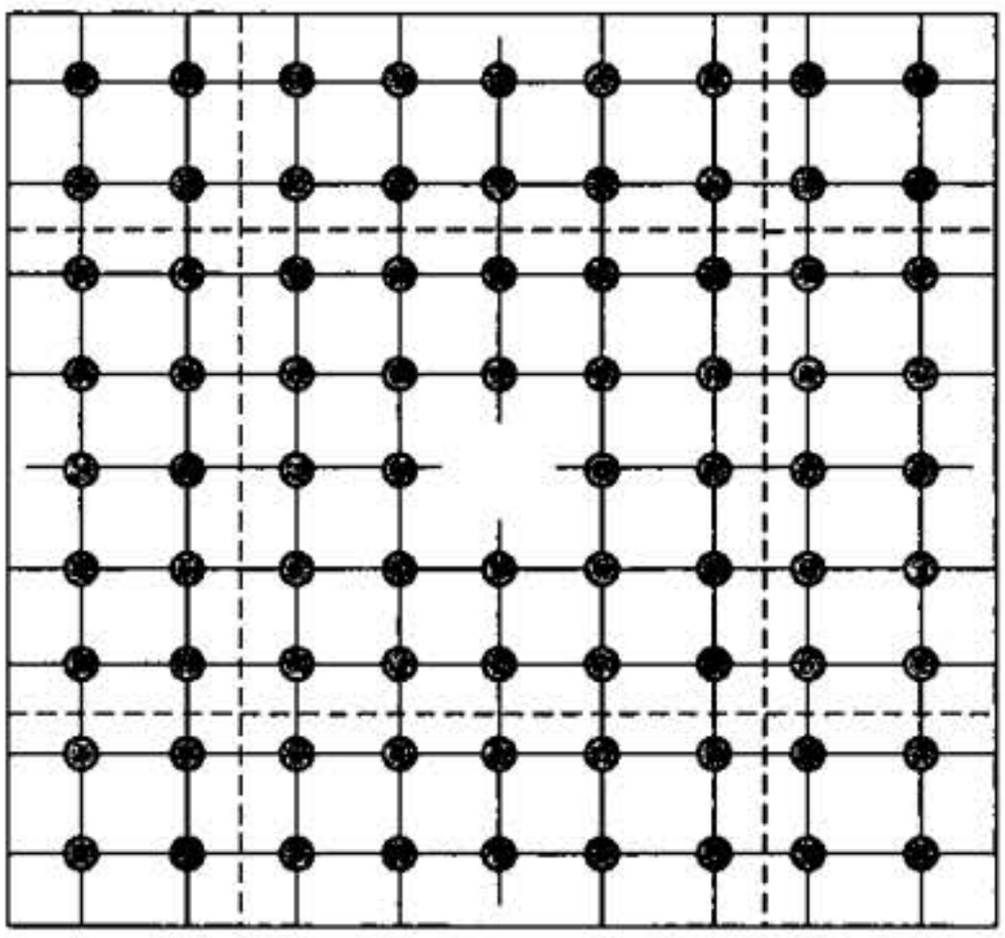


Рис. 1.3. Схематическая иллюстрация суперячеечной геометрии. Для точечного дефекта (вакансии) в кристалле. Суперячейка представляется областью, ограниченной пунктирными линиями

но большой объем идеального кристалла, то это позволит не допустить существенного взаимодействия между дефектами в соседних ячейках, и позволит рассматривать их как независимые. Независимость дефектов можно проверить путем увеличения объема суперячейки и добиваясь сходимости энергии дефекта.

Суперячейка, пригодная для расчетов поверхности кристалла, представлена на рис. 1.4. Суперячейка содержит пластину кристалла и две вакуумные области. Суперячейка периодически повторяется, заполняя все пространство, так что рассчитывается полная энергия совокупности кристаллических пластин. Для того, чтобы результаты расчета достаточно точно воспроизводили свойства истинной поверхности, необходимо, чтобы вакуумные области были достаточно широки, предотвращая взаимодействия между соседними пластинами, которые тоже должны быть достаточно толстыми, чтобы две его поверхности не взаимодействовали друг с другом через объем кристалла.

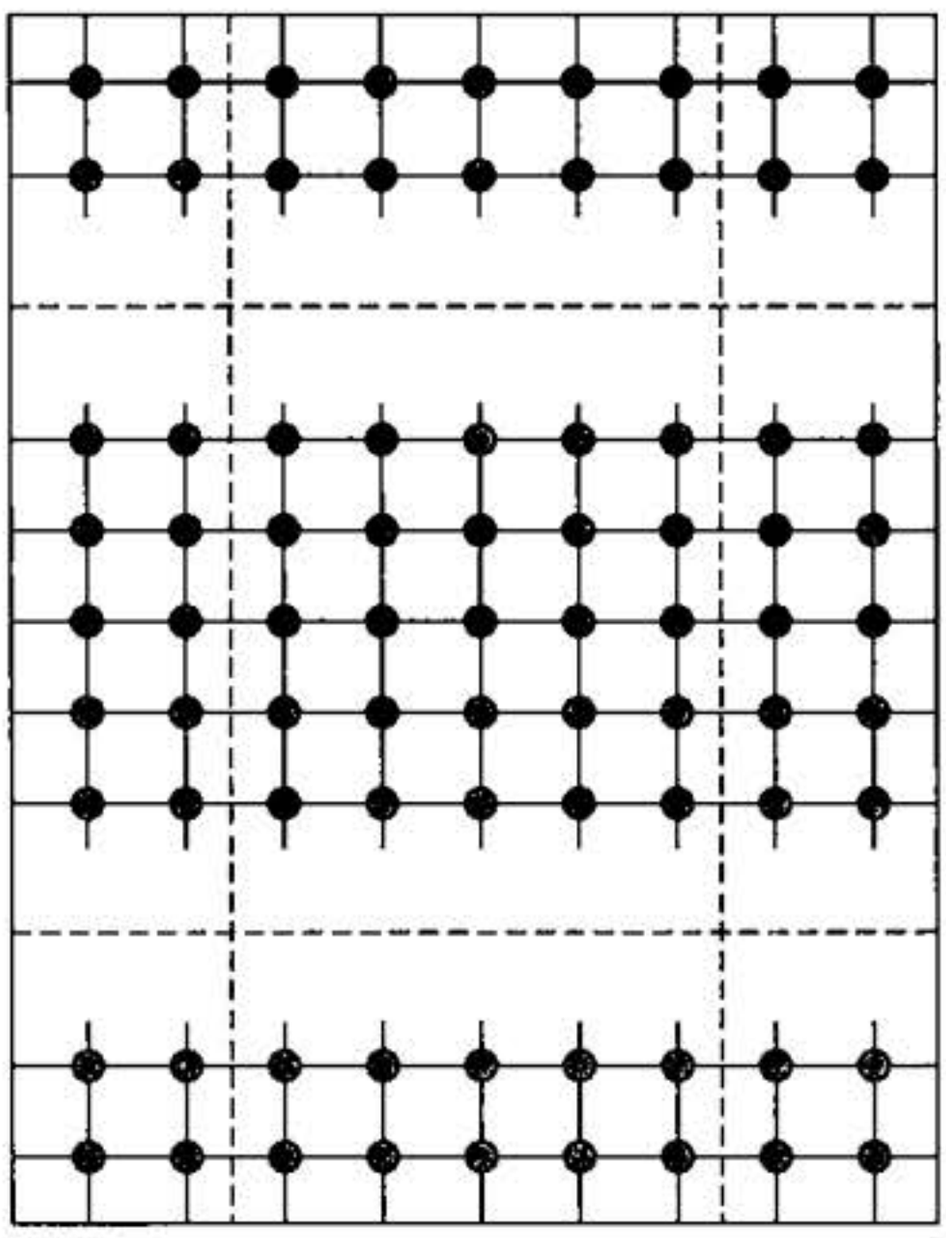


Рис. 1.4. Схематическая иллюстрация суперячеечной геометрии для поверхности в кристалле. Суперячейка представляется областью, ограниченной пунктирными линиями

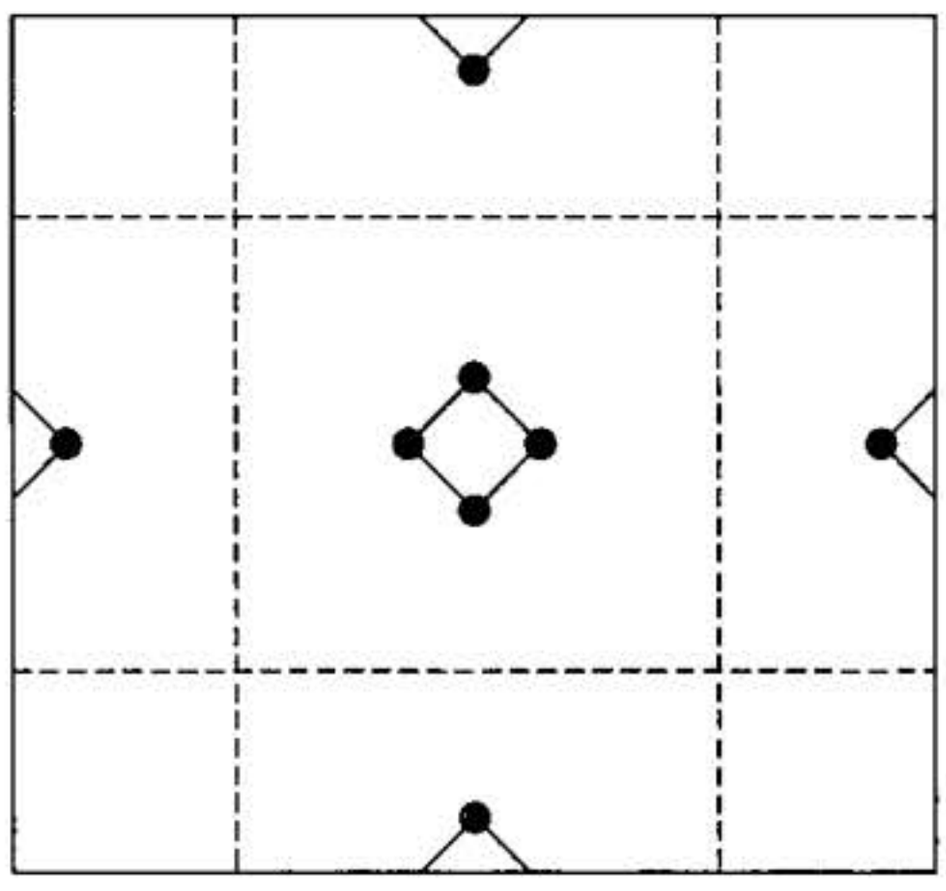


Рис. 1.5. Схематическая иллюстрация суперячеечной геометрии для молекулы. Суперячейка представляется областью, ограниченной пунктирными линиями

При помощи метода суперячейки могут рассчитываться даже молекулярные системы, как показано на рис. 1.5. Вновь, требуется, чтобы суперячейка была достаточно большой, чтобы взаимодействие между молекулами было пренебрежимо малым.

1.4.5. Метод сильной связи (СС). В методе сильной связи полный потенциал представляется непосредственно в виде суммы атомных потенциалов. При этом базисными функциями

являются атомные орбитали (АО), локализованные на различных центрах, которые вычисляются через произведение функции углового момента и радиальной функции. Радиальные функции представлены численно или, чтобы облегчить вычисление интегралов перекрытия, через линейные комбинации орбиталей Слэтера или Гаусса. Такой выбор базиса позволяет построить полную волновую функцию, похожую на совокупность волновых функций отдельных атомов. Это обеспечивает быструю сходимость к искомой волновой функции в случае локализованных электронов [26]. В некоторых случаях рад сходится так быстро, что достаточно использования одной орбитали, приходящейся на атом, для каждого орбитального квантового числа заполненного состояния, для получения удовлетворительных результатов — такой базисный набор называется минимальным.

АО эффективны для систем с локализованными электронами и они обычно выбираются для выполнения вычислений Хартри–Фока [27, 28]. Вычисление матричных элементов гамильтониана в этом базисе находится путем интегрирования функций сложного вида по всему пространству. Процедуру вычисления интегралов необходимо повторять для всех пар орбиталей, что выливается в огромный объем вычислений, поэтому базис АО в первую очередь используется в молекулярных системах с небольшим числом атомов.

В случае применения метода ЛКАО для конденсированных сред приходится использовать приближение сильной связи, предложенное Слэтером [2]. Приближение СС основано на предположении существенного уменьшения взаимодействие между атомами с увеличением расстояния. То есть можно рассматривать отличное от нуля взаимодействие только ближайших соседей (или атомов в нескольких координационных сферах). Если расстояние между атомами больше R_{cat}, то волновые функции атомов не перекрываются, а взаимодействие равно нулю:

$$\langle \varphi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R}_J)|\, H\, |\varphi_m(\mathbf{r}-\mathbf{R}_I)\rangle = 0, \quad \text{если} \quad |\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J| > R_{\text{cat}}. \tag{1.48}$$

Приближение СС получило широкое распространение в компьютерных расчетах из-за своей простоты и эффективности. Использование приближения СС существенно уменьшает число матричных элементов, отличных от нуля, что позволяет сильно сократить количество вычислений.

Слэтер и Костер [29] предложили еще упростить схему расчетов в методе ЛКАО и ограничиться приближением двухцентрового взаимодействия для получения оценочных с точно-

стью несколько процентов результатов. Идея метода заключается в следующем: каждое взаимодействие между атомами кристалла рассматривается как взаимодействие в двухатомной молекуле. Считается, что взаимодействие атомов в среде зависит только от расстояния между ними и не зависит от окружения, поэтому чтобы найти его для пары атомов, нужно выделить рассматриваемую пару из кристалла и вычислить перекрытие электронных орбиталей для полученной молекулы:

$$\langle \varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_J) | \, \widehat{H} \, | \varphi_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I) \rangle = H_{IJ}. \qquad (1.49)$$

Слэтер и Костер оставили основные параметры перекрытия орбиталей H_{IJ} в качестве неизвестных постоянных параметров, подлежащих определению. Находить эти параметры нужно, по мнению авторов, из более точных зонных расчетов для кристаллов, которые в то время были реально выполнимы лишь для точек с высокой симметрией. Используя эти параметры в качестве исходных, метод ЛКАО позволял получать решение для всей зоны Бриллюэна.

Необходимо отметить, что метод СС получил широкое распространение, а приближение Слетэра–Костера до сих пор играет важную роль в расчетах электронной структуры. Простота и наглядность позволили легко адаптировать его к расчетам неупорядоченных веществ, наносистем и полимерных молекул. Безусловно, фундаментальной проблемой при использовании метода СС является корректность параметров перекрытия для различных элементов и веществ.

1.4.6. Расчет электронной структуры неупорядоченных веществ. Требования к объему системы (порядка 1000 атомов) накладывают жесткие ограничения на процедуру нахождения электронной плотности [30]. Процедура должна быть простой, достаточно надежной и универсальной. Для осуществления всего объема вычислений большее внимание необходимо уделять быстроте метода, может быть, в ущерб точности. Это позволяет получить оценочные данные за обозримое время, а усреднение, которое все равно необходимо провести, приведет к стабилизации результатов.

В расчетах неупорядоченных структур новую жизнь обретают методы, использующие приближение СС. В кристаллах метод ЛКАО–СС ограничивался оценкой зонной структуры, отдавая пальму первенства более точному методу присоединенных плоских волн (ППВ). В неупорядоченных системах трудоемкость метода ППВ резко возрастает, а метод СС может быть легко

переформулирован для работы в реальном пространстве. Приближения сильной связи и парного взаимодействия сохраняют ясность и в жидкости, и в кристаллах. Простота этого метода позволяет получать аналитические результаты для систем, не поддающихся прямым точным вычислениям.

Приближение СС позволяет записать гамильтониан в виде матрицы с матричными элементами, определенными через двухцентровые интегралы перекрытия Слэтера–Костера. Если эта информация известна, можно быстро построить и ортогонализовать матрицу гамильтониана. Метод СС эффективен по нескольким причинам: минимален набор базисных функций, поэтому сведено к минимуму время на диагонализацию гамильтониана; все интегралы (перекрытия) заданы по определению, что ускоряет вычисления собственных значений; расстояния взаимодействия невелики (орбитали локализованы в пространстве), что позволяет строить гамильтониан за время, линейно возрастающее с числом атомов.

Один их методов, эффективно решающих проблему поиска собственных значений гамильтониана СС, — метод рекурсии [31–33]. Это современный метод, работающий в реальном пространстве и позволяющий сравнительно легко находить энергетические параметры системы с заданной матрицей Гамильтониана. Он может эффективно использоваться при нахождении плотности электронных состояний, энергий связи и т. д. Главное достоинство метода рекурсии состоит в том, что благодаря использованию цепочечного приближения он систематизирует вклады в волновую функцию от орбиталей разных узлов и учитывает их в соответствии со степенью удаленности узла от точки расчета электронной плотности. Метод рекурсии позволяет регулировать масштаб зоны, дающей вклад в электронные состояния, что позволяет работать с системами из тысяч атомов. Эти достоинства и идейная простота метода позволили применять его не только к расчетам электронных состояний, но и спектров любых квазичастиц.

Как говорилось ранее, фундаментальной проблемой при использовании метода СС является корректность параметров перекрытия для различных элементов и веществ.

Подбор этих параметров — обычно очень кропотливое занятие, которое долгое время невозможно было провести из первых принципов, что несколько снизило к нему интерес. Однако, в последние десятилетия на него снова обратили внимание в связи с развитием метода линейных маффин-тин орбиталей (ЛМТО) (см. п. 1.4.7.2), в котором параметры гамильтониана можно полу-

чить из первых принципов, а также попытками построить алгоритмы расчета электронных структур, для которых вычислительные затраты растут линейно с увеличением числа неэквивалентных атомов в системе (так называемые O(N)-методы [34, 35]).

1.4.7. Ячеечные методы (методы атомных сфер).

1.4.7.1. ***MT-потенциал.*** В основе ячеечных методов расчета зонной структуры лежит простая идея о том, что в плотноупакованных кристаллах ячейка Вигнера–Зейтца весьма близка по форме к сфере, и, следовательно, в окрестности атомного узла потенциал должен быть приближенно сферически симметричным. Поэтому в ячесчных методах, как правило, используют «muffin-tin» (MT) приближение для потенциала, состоящее в следующем:

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I), & |\mathbf{r} - \mathbf{R}_I| \leqslant R_0, \\ \text{const}, & |\mathbf{r} - \mathbf{R}_I| > R_0. \end{cases}$$

Иначе говоря, внутри ячейки выделяется сферическая область радиуса R_0, внутри которой потенциал принимается сферически симметричным и близким к потенциалу свободного иона. За пределами сфер потенциалы ионов перекрываются, но вследствие плотной упаковки ионов в металлах образованный таким образом потенциал межсферной области является плавным и достаточно однородным. Поэтому с хорошей точностью его можно принять равным постоянной величине V_{MT0}. Таким образом, приходим к картине потенциала, представленной на рис. 1.6, где в области

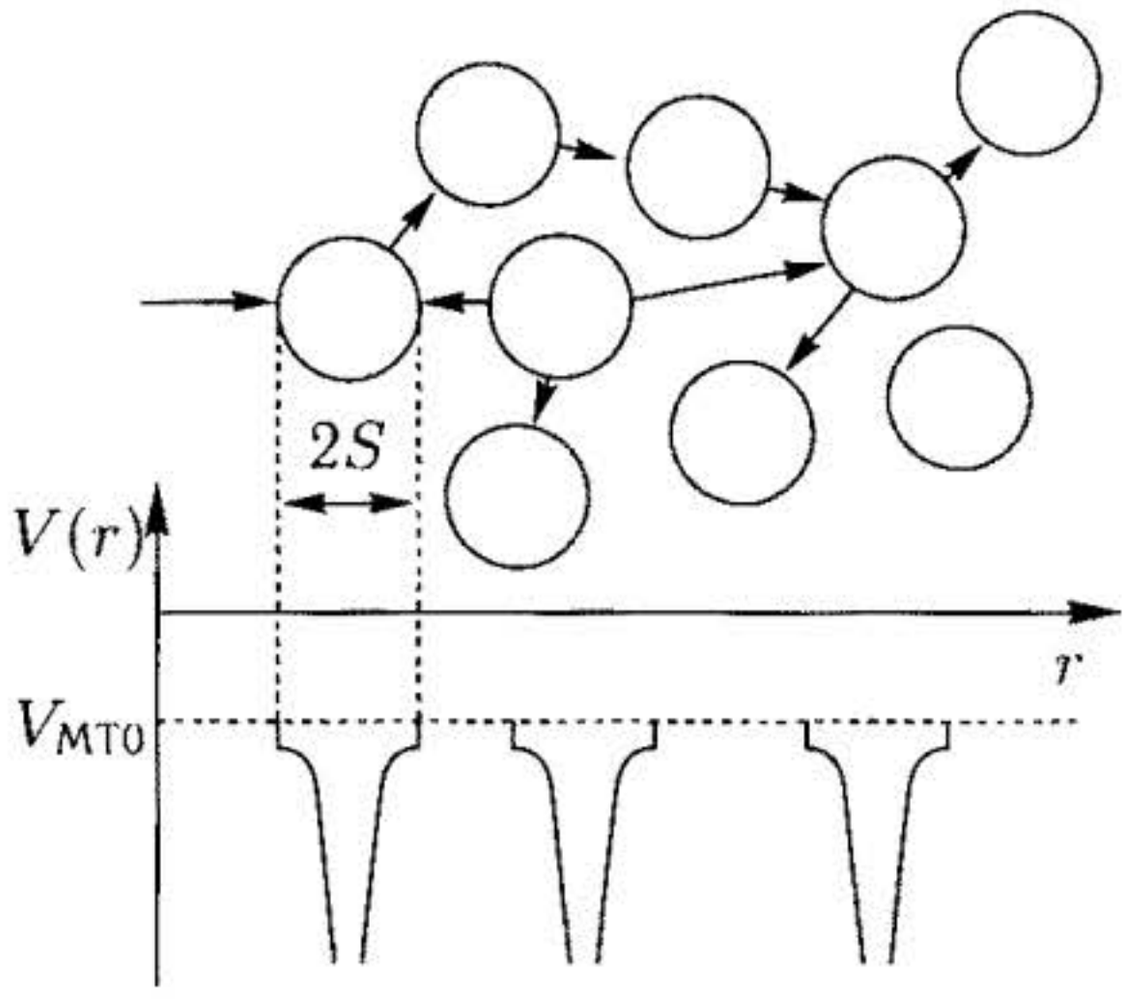


Рис. 1.6. MT-потенциал и схема метода многократного рассеяния

постоянного потенциала расположены сферически симметричные не перекрывающиеся потенциальные ямы ионов. Движение электронов в этом MT-потенциале можно описать с помощью

плоских волн, которые распространяются в промежуточной области и многократно рассеиваются на сферических ямах ионных потенциалов.

Усредненная сумма этих многократных процессов рассеяния и приводит в итоге к наблюдаемой электронной структуре. Такой способ построения потенциала включает как представление о свободных электронах, распространяющихся в межсферном пространстве, так и влияние сильных ионных потенциалов, т. е. является универсальным и применим для любых металлов и сплавов, что и обусловило его широкое применение для расчетов зонной структуры твердых тел.

Изначально МТ-потенциал использовался в методе ячеек Вигнера–Зейтца [1], но быстро приобрел популярность и стал прародителем целой серии методов, по этой причине получивших название ячеечных.

Волновую функцию внутри сферы представляют в виде разложения по парциальным волнам, а за пределами сферы ее можно выбирать по-разному. В частности, в методе присоединенных плоских волн (ППВ) [2–4] она выбирается вне сферы в виде плоских волн. Из условия сшивания сферических и плоских волн на границе МТ-сферы определяются коэффициенты волновых функций, которые затем используются в качестве базисных функций для решения уравнения Шредингера вариационным методом. В методе Корринги–Кона–Ростокера (ККР) [2–4] волновая функция не ищется за пределами МТ-сферы, а искомые величины зависят лишь от значения радиальной функции и ее производной на границе МТ-сферы. Метод ККР при одном и том же заданном потенциале $V(r)$ дает результаты практически совпадающие с результатами метода ППВ, но формулируется он в более сложном виде — через интегральное уравнение теории рассеяния, эквивалентное уравнению Шредингера.

Алгебраическая формулировка задачи на собственные значения уравнения Шредингера в различных методах парциальных волн несколько отличается, но, в общем, результат представляет собой ряд линейных однородных уравнений вида [18]:

$$\overleftrightarrow{M}(E) \cdot \mathbf{b} = 0, \qquad (1.50)$$

причем секулярная матрица $\overleftrightarrow{M}(E)$ имеет сложную, нелинейную энергетическую зависимость, и одноэлектронные энергии E_n должны находиться индивидуально путем прослеживания изменений корней детерминанта $\overleftrightarrow{M}(E)$ как функции E.

Даже для умеренного размера матриц $\vec{M}(E)$ методы парциальных волн требуют на порядок большего компьютерного времени, чем решение задачи на собственные значения

1.4.7.2. *Базисные МТ-функции. Присоединенные плоские волны (ППВ), МТ-орбитали.* Для МТ-потенциала уравнение Шредингера может быть точно решено и в области сферического потенциала МТ-сфер, и в области постоянного потенциала. Поэтому можно получить базисные функции — точные решения уравнения Шредингера с МТ-потенциалом. Использование небольшого числа этих функций в вариационной процедуре уже позволяет определять электронную структуру с хорошей точностью.

Зависимость базисных функций от энергии приводит к сложной системе нелинейных уравнений типа (1.50). Для сведения этой системы к привычной задаче на собственные значения (1.35) зависимость волновых функций внутри МТ-сферы от энергии линеаризуется путем разложения их в ряд по энергии до первого порядка [36], что приводит задачу на собственные значения к линейному виду. Это резко повышает скорость вычислений и стабильность вычислительных алгоритмов.

Современные версии метода линеаризованных ППВ определяют электронную плотность во всем пространстве, в том числе и в сложной межатомной области, самосогласованным способом [37]. Этот метод получил название линеаризованных ППВ с полным потенциалом. Он на сегодняшний день является самым точным из зонных методов, однако он же является и самым трудоемким. Базис ППВ можно назвать промежуточным между плоскими волнами и атомными орбиталями, что определяет его универсальность. К его недостаткам можно отнести трудность построения и сложность проведения компьютерных расчетов из-за большого массива данных и неэффективности вычислительных алгоритмов.

Метод линейной комбинации МТ-орбиталей (ЛМТО) [36] основан на идее использования в вариационной процедуре функций, построенных из сферических гармоник как в области МТ-сфер, так и в межсферном пространстве. Существенная особенность МТ-орбиталей в том, что они базируются на комбинации цилиндрических функций и сферических гармоник, которые имеют особенно простое разложение около различных центров. Это свойство орбиталей делает вычисления значительно проще, чем вычисления ППВ, так как условия сшивки записываются аналитически.

Линеаризация МТО по энергии обеспечивает возможность использования обычной техники вычисления матричных элементов и определяет вычислительную эффективность метода. Дополнительного увеличения скорости метода ЛМТО можно добиться при использовании приближения атомных сфер, в котором все пространство разбивается на зоны сферически симметричных перекрывающихся потенциалов. При таком выборе МТ-потенциала можно не учитывать межатомную область сложной формы, что многократно упрощает вычисления.

Базис ЛМТО не зависит от энергии, точен до первого порядка по энергии и быстро сходится. Последнее означает, что для валентных электронов обычно достаточно оставить одну базисную функцию для каждой орбитали атома. То есть обычно достаточно девяти ЛМТО (1-й s-, 3-х p- и 5-и d-орбиталей) для обеспечения хорошей точности в случае большинства переходных металлов. К ЛМТО базису можно применить унитарное преобразование и сделать его локализованным, что в сочетании с минимальностью делает его чрезвычайно привлекательным для применения к нему техники вычислений, развитой для метода ЛКАО. Получающийся метод ЛМТО–сильной связи [36] хорошо подходит для выполнения вычислений в реальном пространстве без использования теоремы Блоха и, следовательно, наиболее приемлем для непериодических систем. В связи с этим мы рассмотрим указанный метод подробнее в гл. 3.

1.5. «Ab-initio»-моделирование неупорядоченных конденсированных сред

1.5.1. Проблема самосогласования. В предыдущих разделах мы рассказали о значительном прогрессе в области компьютерных расчетов электронной структуры и свойств кристаллических материалов. Этот прогресс достигнут благодаря развитию теории функционала локальной плотности и ее использования совместно с усовершенствованными методами расчета электронного спектра «из первых принципов». Соответственно, новые возможности открываются для развития теории жидких металлов и сплавов.

На этом пути возникают достаточно сложные задачи, основной из которых является проблема взаимосвязи ионной и электронной подсистем жидкого металла. В основном, это вопрос самосогласования подсистем.

Возможны различные пути решения этой задачи. Один, достаточно простой с точки зрения вычислительных проблем,

состоит в получении максимальной информации об атомной структуре жидкого или аморфного металла по данным дифракционного эксперимента, достаточной для проведения последующего расчета электронной структуры системы. Этот подход предложен и реализован для металлических расплавов в ряде методов, рассмотренных в обзоре [38]. К сожалению, возможности данного направления весьма ограничены, поскольку достаточный объем дифракционных данных, необходимый для надежного восстановления атомной структуры, существует лишь для небольшого числа металлов и сплавов. Поэтому общий, но более сложный, путь решения состоит в том, что, стартуя с некоторого предполагаемого вида межатомных сил, можно построить (скажем, методом молекулярной динамики (МД)) структурную модель для жидкости или стекла. Эта модель служит базисом для расчета электронной структуры. Знание электронной структуры позволяет определить исправленный ряд межатомных сил, и, следуя этой итерационной цепочке, можно в конечном итоге достичь самосогласования между атомной и электронной структурой.

1.5.2. Квантовая (ab-initio) молекулярная динамика. В основе методов ab-initio молекулярной динамики лежит приближение Борна– Оппенгеймера, согласно которому электроны всегда находятся в основном состоянии (наинизшем возможном) при любом расположении движущихся ионов. В этом случае точные силы, действующие на ядра могут быть определены при помощи теоремы Гельмана–Фейнмана:

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = -\frac{dE_{\text{tot}}[\{\mathbf{R}_I\}]}{d\mathbf{R}_I},$$

где $E_{\text{tot}}[\{\mathbf{R}_I\}]$ — полная энергия взаимодействия системы ионов с учетом равновесной энергии электронов.

Если исходить из формулировки ТФП, основанной на уравнениях Кона–Шэма, то полная энергия ионной системы в основном состоянии определяется из условия

$$E_{\text{tot}}(\{\mathbf{R}_I\}) = \min_{\{\psi_i\}} E_{\text{KS}}(\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}),$$

где $\{\mathbf{R}_I\}$ — заданная конфигурация атомов, а E_{KS} — энергетический функционал Кона–Шэма. В приближении локальной плотности энергетический функционал Кона–Шэма равен

$$E_{\text{KS}} = \sum_i \int \psi_i^* \left(-\hbar^2 \frac{\nabla^2}{2}\right) \psi_i \, d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int\int \frac{n(\mathbf{r}_1) n(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 \, d\mathbf{r}_2 +$$

$$+ \int \varepsilon_{XS}(n(\mathbf{r}))\, n(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} + E_{e-I}(\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) + U_{I-I}(\{\mathbf{R}_I\}).$$

где члены справа соответственно обозначают кинетическую энергию, энергию Хартри, обменно-корреляционную энергию, электрон-ионные взаимодействия и электростатическое отталкивание между ионами. Плотность электронов $n(\mathbf{r})$ в основном состоянии можно представить в виде ряда по собственным функциям уравнения Кона–Шэма

$$n(\mathbf{r}) = 2\sum_i |\psi_i|^2,$$

где $\langle \psi_i \mid \psi_j \rangle = \delta_{ij}$. Зная силы, действующие на ионы, мы можем определить их положения на следующем временном шаге $t + \Delta t$ при помощи алгоритма Верле (см. гл. 2.1.1). Расчет собственных функций Кона–Шэма с большой точностью может быть проведен рассмотренными выше методами (ОПВ, ККР, ЛМТО), если воспользоваться методом суперячейки, когда представительный кластер жидкого металла рассматривается подобно ячейке некой кристаллической структуры, для которой и проводится расчет спектра. Получаемый спектр будет близок к спектру исследуемого жидкого металла, если размер кластера достаточно велик.

В настоящее время стали доступны для моделирования системы, состоящие из нескольких сотен атомов, что достаточно для исследования ограниченного, но весьма важного круга задач. Такой прогресс был обеспечен развитием весьма эффективных численных алгоритмов для реализации указанного метода. Мы постараемся осветить два наиболее важных алгоритма, каждый из которых позволил почти на порядок увеличить доступный размер системы. Первый из них, развитый Каром и Паринелло (1985) [39], изменил путь поиска решения квантово-механической задачи. Вместо самосогласованного решения системы двух дифференциальных уравнений в частных производных методом разложения по полному базису с дальнейшей диагонализацией они используют минимизацию единственной функции методом «стимулированного отжига» (simulated annealing). Метод Кара–Паринелло позволяет проводить расчеты для систем порядка одной сотни атомов. Однако, в ряде случаев метод приводит к существенным трудностям при дальнейшем увеличении числа частиц. В связи с этим были развиты методы сопряженных градиентов ([40], [41]), которые устраняли указанные проблемы в молекулярно-динамическом подходе Кара–Паринелло. Методы сопряженных градиентов вновь трансформировали псевдопотенциальный метод расчета полной энергии, заменив алгоритм стимулированного отжига на прямой полностью самосогласованным методом поиска минимума второго порядка.

1.5.3. Метод Кара–Паринелло «ab-initio» МД. Современная «ab-initio»-молекулярная динамика фактически развита в работе Кара и Паринелло [39]. Их работа внесла две новые важные идеи. Первая идея состоит в том, что решение уравнения Шредингера может быть проведено в различных математических формах. Вторая идея состоит в том, что нет необходимости проводить порознь расчеты электронной и атомной подсистем. Их самосогласованность достигается одновременной минимизацией функционала свободной энергии по электронным и ионным степеням свободы.

В методе Кара–Паринелло функционал энергии Кона–Шэма $E[\{c_i\}]$ рассматривается как функция от набора коэффициентов разложения $\{c_i\}$ по плоско-волновому базису. Каждый коэффициент можно рассматривать как некоторую координату классической «частицы». Чтобы минимизировать функционал энергии Кона–Шэма, этим частицам приписывается некоторая кинетическая энергия, и система постепенно охлаждается, пока набор координат не достигнет значений $\{c_i\}_0$, которые минимизируют функционал. Таким образом, проблема нахождения собственных состояний уравнения Кона–Шэма сводится к решению набора классических уравнений движения. Следует отметить, однако, что функционал Кона–Шэма имеет при этом физический (квантово-механический) смысл только, когда коэффициенты принимают значения $\{c_i\}_0$, минимизирующие функционал энергии.

Лагранжиан электронной подсистемы был определен следующим образом:

$$L = \sum_i \mu \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle - E[\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}, \{\alpha_n\}],$$

где μ — фиктивная масса, связанная с электронными волновыми функциями, E — функционал энергии Кона–Шэма, $\mathbf{R}_I$ — координаты I-го иона, а параметры α_n определяют размер и форму единичной ячейки. Слагаемое с кинетической энергией в лагранжиане описывает фиктивную динамику электронных степеней свободы. Функционал энергии Кона–Шэма играет роль потенциальной энергии в обычной формулировке механики Лагранжа.

Электронные волновые функции ограничиваются условием ортонормировки:

$$\int \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} = \delta_{ij}. \tag{1.51}$$

Это ограничение вносится в лагранжеву динамику при помощи метода неопределенных множителей Лагранжа. В результате

лагранжиан принимает вид

$$L = \sum_i \mu \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle - E[\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}, \{\alpha_n\}] + \\ + \sum_{i,j} \Lambda_{i,j} \left[\left\{ \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} - \delta_{ij} \right\} \right]. \quad (1.52)$$

Неопределенные множители Лагранжа $\Lambda_{i,j}$ можно рассматривать как дополнительные силы, которые действуя на волновые функции, обеспечивают сохранение их ортонормировки. Уравнения движения электронных состояний находятся из уравнений движения в методе Лагранжа,

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\psi}_i} \right) = \frac{\partial L}{\partial \psi_i},$$

откуда находим

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = -\frac{dE[\{\{\mathbf{R}_I\}]}{d\mathbf{R}_I}, \quad \mu \ddot{\psi}_i = -\hat{H}\psi + \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j, \quad (1.53)$$

где H — гамильтониан Кона–Шэма. Сила $-(H\psi_i)$ представляет собой градиент энергетического потенциала Кона–Шэма в точке фазового пространства, которая соответствует волновой функции ψ_i. Неопределенные множители Лагранжа добавляют дополнительные силы $\Lambda_{ij}\psi_j$, ответственные за то, чтобы волновые функции оставались ортонормированными при следовании вдоль своих молекулярно-динамических траекторий.

Уравнения (1.53) представляют собой классические уравнения Ньютона. Массы ионов совпадают с их физическими массами, а фиктивная масса электронов μ выбирается так, чтобы обеспечить максимально быструю сходимость алгоритма. Интегрирование указанной системы проводят методом классической молекулярной динамики с помощью алгоритма Верле

$$\mathbf{R}_I^{n+1} = 2R_I^n - R_I^{n-1} + \frac{(\Delta t)^2}{M_I} \mathbf{F}_I, \\ \psi_i^{n+1}(r) = 2\psi_i^n(r) - \psi_i^{n-1}(r) - \frac{(\Delta t)^2}{\mu} \left[\hat{H}\psi - \sum_j \Lambda_{ij}\psi_j \right]. \quad (1.54)$$

Алгоритм Верле при интегрировании уравнений движения привносит ошибку порядка Δt^4.

Трудности, возникающие при использовании метода Кара–Паринелло. Выяснилось [41], что метод Кара–Паринелло хорошо работает для неметаллических систем (полупроводники и диэлектрики), у которых уровень Ферми лежит в области

запрещенной зоны. Для металлических же систем, где в области уровня Ферми существует множество состояний с близкими собственными значениями, легко возникают макроскопические осцилляции электронной плотности при очень небольших изменениях полной энергии. Возникает проблема с Фурье-образом потенциала Хартри $V_H(\mathbf{G})$, который пропорционален величине $n(\mathbf{G})/G^2$, где $n(\mathbf{G})$ — фурье-компонента плотности заряда. В силу этого, небольшие изменения в $n(G)$ при малых векторах обратной решетки G будут вызывать сильные изменения гамильтониана. Такие скачки сильно затрудняют сходимость алгоритма. Единственная возможность решить эту проблему — уменьшение временного шага, что резко снижает производительность метода. Заметим, что величина минимального вектора обратной решетки определяется размером суперячейки, поэтому с ростом числа частиц в системе данная трудность становится непреодолимой и требуется переход к более эффективным алгоритмам.

Метод сопряженных градиентов. Для систем из большого числа частиц более эффективной оказывается методика, при которой динамика атомных и электронных степеней свободы описывается различными алгоритмами. Отказ от элегантной единой методики Кара–Паринелло позволяет получить большой выигрыш во времени из-за отсутствия необходимости использования малого временного шага для ионной подсистемы. Для каждой атомной конфигурации, полученной методом молекулярной динамики для ионной подсистемы, полная энергия электронной подсистемы находится прямой минимизацией функционала Кона–Шэма методом сопряженных градиентов [41].

Таким образом, методы квантовой молекулярной динамики позволяют выполнить моделирование из первых принципов, где используются лишь предположения о справедливости классической механики для описания ионного движения и приближение Борна–Оппенгеймера для разделения ядерных и электронных координат. Метод получил название «ab-initio»-молекулярная динамика, или квантовая молекулярная динамика.

В настоящее время схема метода «ab-initio»-молекулярной динамики применена к расчету кластеров ряда систем (Cs, Na, Rb, Ge, Li–Si) [42–46], причем полученные результаты неплохо согласуются с экспериментом.

1.5.4. Упрощенные методы «ab-initio». Таким образом, самосогласованные расчеты «ab-initio»-МД неупорядоченных систем в настоящее время возможны, но требуют очень больших

вычислительных затрат. Поэтому крайне интересными остаются упрощенные методы, в которых используется приближенное самосогласование. Лучшие из этих методов комбинируют классическое молекулярное моделирование атомной структуры с самосогласованными расчетами электронной структуры [47–49]. Для s,p-металлов межатомные силы могут быть выведены из псевдопотенциалов и теории линейного отклика, либо из теории функционала плотности (подробнее см. следующую главу) поэтому для подобных систем такой подход обеспечивает самосогласование атомной и электронной структуры в линейном приближении [48]. Расчет выполняется по следующей программе.

1. Рассчитываются объемные и парные силы, действующие на атомы, используя псевдопотенциальную теорию возмущений.

2. Осуществляется МД-моделирование для получения атомных координат и корреляционных функций (структурного фактора).

3. Рассчитывается электронная структура(самосогласованно) для периодически повторяющейся суперячейке, представляющей модель неупорядоченной системы. Проводится усреднение по различным конфигурациям суперячейки.

К настоящему времени этим методом рассчитано большое количество простых жидких металлов и сплавов (Na, K, Al, Si, Ge, Pb, Li–Ga, Li–K) [50].

Основной объем компьютерных вычислений падает на самосогласованный расчет электронной системы исследуемых систем. Поэтому огромное значение приобретает наличие быстродействующих компьютерно-ориентированных методов расчета электронной структуры. Важнейшим вкладом в этом направлении явилась разработка рассмотренного выше метода ЛМТО, использующего линейные МТ-орбитали в качестве базиса для метода сильной связи.

Этот метод, обычно кратко обозначаемый TB-LMTO [51], соединяет в себе точность ячеечных расчетов с быстротой нахождения собственных значений энергии в методе сильной связи.

Основные достоинства метода: 1) высокая скорость получения самосогласованного расчета электронной структуры, так что расчет может быть проведен на обычных персональных компьютерах; 2) метод равно применим как к кристаллическим так и жидким веществам; 3) достаточная точность расчета, сравнимая с лучшими известными методами расчета кристаллов (ППВ, ККР); 4) метод использует единый базис для всех элементов и потому может использоваться для изучения тенденций при движении вдоль таблицы Менделеева; 6) метод физически до-

статочно прозрачен, позволяет делать осознанные приближения и может использоваться на различных уровнях точности и строгости.

Использование методов приближенного самосогласования в линейном приближении по псевдопотенциалу с одновременным самосогласованным расчетом электронной структуры методом TB-LMTO является в настоящее время одним из эффективных способов изучения неупорядоченных металлов и сплавов как в аморфной так и в жидкой фазе [52–54]. К настоящему времени этот метод с большим успехом применялся для жидких щелочных, поливалентных и переходных элементов (Li, Si, Ge, Sn, Pb, Fe), аморфных и жидких сплавов Fe–B, Ni–B, Ti–Fe [52, 53]. Использование приближения локальной спиновой плотности позволило проанализировать величину и поведение магнитных моментов в сплавах Fe–B, Co–Zr [54].

1.6. Методы определения межчастичного взаимодействия и свойств конденсированных металлических сред

1.6.1. Понятие многочастичного потенциала. Потенциальную энергию системы классических частиц (атомов) можно представить в виде разложения

$$V = \sum_I V_1(\mathbf{R}_I) + \sum_{IJ} V_2(\mathbf{R}_I, \mathbf{R}_J) + \sum_{I,J,K} V_3(\mathbf{R}_I, \mathbf{R}_J, \mathbf{R}_K) + \ldots,$$

где V_1 — одночастичный потенциал, описывающий реальные или эффективные внешние силы, V_2 — парный потенциал, который в однородной системе зависит только от модуля радиуса вектора $\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J$ $(V2(R))$, V_3 — трехчастичный потенциал, который обычно имеет угловую зависимость и в однородной системе может быть представлен в виде

$$V_3(\mathbf{R}_I, \mathbf{R}_J, \mathbf{R}_K) = V_3(R_{IJ}, R_{JK}, \theta_{IJK}).$$

Потенциалы V_3 и выше называются многочастичными потенциалами. Ограниченность применения парных потенциалов. Во многих случаях, с целью упрощения моделей, ограничиваются учетом только парных сил взаимодействия между частицами среды. Однако, такое ограничение приводит к ряду проблем.

1) Парные потенциалы не могут описывать зависимость от окружения, поэтому взаимодействие атомов в кристалле будет таким же, как и у поверхности.

2) Парные потенциалы не учитывают наличие направленности химической связи, поэтому неплохо описывают металлы с s- и p-связями, тогда как металлы с d-электронами описываются значительно хуже.

3) При использовании парных потенциалов энергия образования вакансии существенно переоценивается (в 2–3 раза), а отношение энергии когезии к температуре плавления в 2–3 раза занижается. Это означает, что в действительности металлы имеют дополнительную энергию связи, не учитываемую парным взаимодействием.

4) Парные потенциалы не описывают реально наблюдаемое отклонение от соотношения Коши ($C_{12} \neq C_{44}$) для упругих модулей кубических металлов.

В силу указанных обстоятельств для реалистического моделирования неупорядоченных систем необходим способ учета многочастичных эффектов. С этой целью рассмотрим как последовательно может быть построена теория межчастичного взаимодействия.

Согласно статистической механике свободная энергия системы, описываемой каноническим ансамблем с гамильтонианом H, дается выражением $F = -\beta^{-1} \ln Z_N$, где $\beta = 1/kT$, а Z_N — статистическая сумма

$$Z_N = \mathrm{Sp}\left\{\exp(-\beta H)\right\},$$

где шпур берется как по электронным, так и по ионным состояниям твердого тела. Гамильтониан H описывает систему электронов и ионов твердого тела и имеет вид

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i,M} u\left(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_M|\right) + \\ + \sum_M \frac{P_M^2}{2M_I} + \frac{1}{2} \sum_{J,M} \phi\left(|\mathbf{R}_J - \mathbf{R}_M|\right) = \\ = T_e + T_I + V_{e\text{-}e} + V_{e\text{-}I} + V_{I\text{-}I}.$$

В адиабатическом приближении, введенном Борном и Оппенгеймером, предполагается, что электронные и ионные степени свободы могут быть разделены

$$Z_N = \mathrm{Sp}_{\{\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i\}} \mathrm{Sp}_{\{\mathbf{R}_I, \mathbf{P}_I\}} \left\{\exp(-\beta H)\right\} = \\ = \mathrm{Sp}_{\{\mathbf{R}_I, \mathbf{P}_I\}} \left\{\exp(-\beta \left[T_I + V_{II}\right])\right\} \times \\ \times \mathrm{Sp}_{\{\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i\}} \left\{\exp(-\beta \left[T_e + V_{e\text{-}e} + V_{e\text{-}I}\right])\right\}.$$

При записи окончательного выражения предполагается, что ион-ионный потенциал $\phi(R)$ не зависит от электронных состояний. Физически это означает предположение, что электроны всегда находятся в своем основном состоянии, соответствующем текущему расположению ионной системы, т. е. благодаря тому, что их масса на три порядка меньше массы ионов, электроны всегда успевают адиабатически следовать за перестройкой конфигурации ионов.

Учитывая, что

$$\mathrm{Sp}_{\{\mathbf{r}_i,\mathbf{p}_i\}}\{\exp(-\beta[T_e + V_{e-e} + V_{e-I}])\} = \exp[-\beta F_e(\{\mathbf{R}_I\})]$$

есть свободная энергия системы электронов в присутствии внешнего поля, обусловленного ионами, приходим к задаче описания системы псевдоионов, описываемых эффективным гамильтонианом:

$$\widetilde{H}_I = T_I + V_{I-I} + F_e(\{\mathbf{R}_I\}). \qquad (1.55)$$

На практике, вкладом электронной энтропии в F_e обычно можно пренебречь, так что в подавляющем большинстве случаев необходимо знать только внутреннюю энергию электронного газа $E_e(\{\mathbf{R}_I\})$.

Таким образом, многочастичные потенциалы напрямую связаны с энергией зонной структуры исследуемой системы.

1.6.2. Псевдопотенциалы. Для жидких металлов и сплавов уже достаточно давно были разработаны методы расчета парных межчастичных потенциалов на основе теории псевдопотенциала [19, 20]. В основе этой теории лежит приближение жесткого остова, согласно которому ионные остовы в твердом теле не соприкасаются, а волновые функции электронов остова не изменяются при переходе от свободного атома к атому в металле. В рамках этой теории, электроны проводимости исключаются из области остова, что учитывается заменой истинного электрон-ионного потенциала $V(\mathbf{r})$ на более слабый эффективный потенциал, называемый псевдопотенциалом $W(\mathbf{r})$. В точной теории псевдопотенциал является нелокальным оператором, зависящем от энергии. Однако, часто более удобным и разумным приближением является использование локального псевдопотенциала вида

$$W(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + V_p(\mathbf{r}), \qquad (1.56)$$

где $V_p(\mathbf{r})$ — положительная функция, зависящая от координат, определенная в области ионного остова.

Сильное кулоновское взаимодействие ионных остовов компенсируется взаимодействием экранирующих их электронов про-

водимости. Результирующее эффективное взаимодействие достаточно слабо и может быть описано посредством псевдопотенциала $W(\mathbf{r})$. Пусть имеем N ионов в положениях $\mathbf{R}_i$, $i = 1, 2, 3 \ldots, N$. Тогда псевдопотенциал электрона в точке $\mathbf{r}$ есть

$$W(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} w(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|), \tag{1.57}$$

а его матричные элементы (в локальном приближении) имеют вид:

$$\begin{gathered} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle = W(\mathbf{q}) = S(\mathbf{q}) w(\mathbf{q}), \\ S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_i}, \quad w(\mathbf{q}) = \frac{N}{\Omega} \int w(r) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} \, d\mathbf{r}, \end{gathered} \tag{1.58}$$

где величина $w(\mathbf{q})$, не зависящая от положения ионов, называется форм-фактором, а $S(\mathbf{q})$ — структурным фактором системы. Следующий шаг состоит в учете экранировки псевдопотенциала электронами проводимости. В линейном приближении форм-факторы атомного псевдопотенциала w_a (неэкранированного) и псевдопотенциала металла w (экранированного) связаны диэлектрической функцией

$$w(\mathbf{q}) = \frac{w_a(\mathbf{q})}{\varepsilon(\mathbf{q})}. \tag{1.59}$$

Энергию зонной структуры металла можно вычислить во втором порядке теории возмущения по псевдопотенциалу. Энергия собственного состояния с волновым вектором $\mathbf{k}$ выражается формулой

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \langle \mathbf{k} | w(r) | \mathbf{k} \rangle + \sum_{q \neq 0} \frac{\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | w(r) | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} | w(r) | \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle}{\frac{\hbar^2}{2m} \left(k^2 - |\mathbf{k} + \mathbf{q}|^2 \right)}.$$

Первые два слагаемых не зависят от расположения ионов. Интегрируя третий член до фермиевского волнового числа k_F и производя разделение на структурный фактор и форм-фактор, получаем

$$E_{\text{зонн}} = \sum_{q \neq 0} S^*(q) S(q) F(q),$$

где $F(q)$ — некоторая характеристическая функция, зависящая от энергии и волнового числа:

$$F(q) = \frac{\Omega}{4\pi^3 N}\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)^{-1} \int\limits_{|\mathbf{k}|<k_F} \frac{\langle \mathbf{k}+\mathbf{q}|\, w(r)\,|\mathbf{k}\rangle\,\langle \mathbf{k}|\, w(r)\,|\mathbf{k}+\mathbf{q}\rangle}{\left(k^2-|\mathbf{k}+\mathbf{q}|^2\right)}\, d\mathbf{k}. \tag{1.60}$$

Как уже говорилось, взаимодействие между двумя электронами в металле можно разделить на прямое кулоновское взаимодействие ионов и косвенное ион-электронное взаимодействие $v_{\text{ind}}(r)$:

$$V_2(r) = \frac{Z^2 e^2}{r} + v_{\text{ind}}(r).$$

Косвенное взаимодействие можно найти непосредственно из энергии зонной структуры. Простейшее выражение для непрямого взаимодействия получил Харрисон [20]:

$$v_{\text{ind}}(r) = \frac{\Omega}{\pi^2 N}\int\limits_0^\infty F(q)\varepsilon(q)\frac{\sin(qr)}{qr}\, q^2\, dq, \tag{1.61}$$

$$F(q) = \frac{q^2\Omega}{8\pi e^2 N}\left|\frac{w_a(q)}{\varepsilon(q)}\right|^2 (\varepsilon_H(q)-1)),$$

где $\varepsilon_H(q)$ — Фурье-образ диэлектрической функции Хартри. Как уже отмечалось, парные потенциалы имеют ограниченную область применимости, поэтому в последние годы предпринят ряд попыток усовершенствовать методику расчета взаимодействий в металле, положив в основу строгое квантово-механическое выражение (1.55) [55–57].

1.6.3. Метод погруженного атома. Как мы уже отмечали, простая форма парных потенциалов позволяет получить только качественное согласие моделей с реальными системами.

Реалистичное взаимодействие между атомами можно получить только с учетом электронной подсистемы и ее изменения при изменении температуры и плотности. Последовательное описание электронной подсистемы можно получить методом функционала электронной плотности. Однако, успехи, достигнутые в распространении метода ab-initio молекулярной динамики на большие системы (более 1000 частиц), крайне скромны. Поэтому весьма актуальной остается идея о получении исходя из ab-initio методов приближенных выражений для межчастичного взаимодействия в жидких металлах. Эта идея получила свое развитие

в так называемых потенциалах погруженного атома (EAM потенциал) разработанных впервые Доу и Баскесом [58].

Их идеи повторяют идеи метода функционала плотности, только вместо решения самосогласованных уравнений теории функционала плотности авторы предложили разделить электронную плотность атомов окружения и центрального атома. При такой формулировке потенциал, действующий на атом, состоит из двух частей

$$U_i = F(\rho_i) + \sum_{j \neq i} \phi(R_{ij}), \tag{1.62}$$

парного взаимодействия ионов $\phi(R_{ij})$ и взаимодействия иона с остальной системой $F(\rho_i)$ посредством электронной плотности $\rho_i = \sum_{j \neq i} \psi(R_{ij})$, где $\psi(R_{ij})$ — электронная плотность, создаваемая j-м атомом в точке, где находится атом i. Параметры функций взаимодействия, по мнению авторов, необходимо определять из каких-либо дополнительных источников. Для потенциала EAM типа скорость вычисления сил, действующих на атомы, сравнима по быстродействию с таковой для парных потенциалов, но потенциал EAM позволяет решить фундаментальные противоречия, имеющиеся для парного взаимодействия.

В серии статей Баскес, Доу, Фоилс [58–60] предложили форму потенциалов, позволяющих правильно воспроизводить параметры кристаллических Cu, Ag, Au, и других металлов. Основными свойствами, под которые подгонялся потенциал, были: постоянная решетки кристалла, упругие константы, уравнение состояния Розе [61], энергия сублимации, энергия образования вакансии. Долгое время эти потенциалы служили «рабочими» потенциалами для получения интересных результатов, но бурное развитие методов расчета из первых принципов и возрастающие требования к точности модельных расчетов привели к тому, что появилось множество работ, в которых получены новые потенциалы в форме погруженного атома.

Последние работы [62, 63], направленные на получение потенциалов EAM-типа рассматривают все функции, входящие в потенциал, как подгоночные, направленные на правильное воспроизведение экспериментальных свойств. Предложены схемы подгонки потенциала для точного описания температуры плавления, сил, полученных методом ab-initio, структурного фактора жидкости, структурных и термодинамических свойств жидкости. Стоит отметить, что все потенциалы удовлетворительно работают только в небольшом диапазоне температур и испытывают значительные трудности при решении задач, связанных с фазо-

выми переходами в системе. Например, потенциалы, основанные только на свойствах кристалла, не воспроизводят с нужной точностью свойства жидкости и наоборот. Для получения потенциалов погруженного атома, хорошо описывающих и жидкость и кристалл, наиболее приемлемой является комбинация классического метода для кристалла [60] с методом, недавно предложенным для жидкости [63, 64]. При таком подходе можно точно воспроизвести структурные свойства жидкости, энергию сублимации, изотермический модуль сжатия; кроме того, оставшиеся параметры позволяют получить правильный параметр решетки кристалла и упругие константы.

Простейший способ обоснования вида EAM-потенциала (1.62) дан в работе Финниса и Синклера [65].

Полная энергия системы может быть представлена как

$$E_{\text{band}} = \int_0^{E_f} E \cdot n(E)\, dE.$$

Учитывая, что полная плотность состояний системы в методе сильной связи может быть разложена по локальным плотностям состояний, связанным с отдельными орбиталями типа α, центрированными на узлах i:

$$n(E) = \sum_{i\alpha} n_{i\alpha}(E)$$

Второй момент локальной плотности состояний можно определить соотношением:

$$\mu_{i\alpha}^{(2)} = \int_0^{\infty} E'^2 \cdot n_{i\alpha}(E) dE = \langle i\alpha |\, \widehat{H}^2 \,| i\alpha \rangle = \sum_j H_{ij} H_{ji}$$

В рамках приближения метода сильной связи можно предположить, что энергия зонной структуры может быть приближенно выражена через вторые моменты локальных плотностей:

$$E_{\text{band}} = \int_0^{E_f} \sum_{i\alpha} E \cdot n_{i\alpha}(E) dE \approx \sum_{i\alpha} (\mu_{i\alpha})^{1/2}.$$

Тогда мы приходим к модели Финниса–Синклера:

$$E_{\text{band}} = A \sum_i F(\rho_i); \quad F(\rho_i) = \sqrt{\rho_i}\,,$$

где

$$\rho_i = \sum_j \psi\,(R_{ij}).$$

Полученный результат полностью соответствует предположениям метода погруженного атома.

1.6.4. Метод сильной связи. BOP-потенциалы. Метод рекурсии позволяет определить силы, действующие на выделенный атом среды со стороны остального окружения. Очевидный путь к этому — вычислить производную от зонной энергии по координате данного атома. Однако, этот путь требует больших вычислительных затрат. Альтернативным путем является использование матрицы плотности ρ, с помощью которой сила, действующая на атом I, определяется соотношением [66]:

$$F_I = -2\,\mathrm{Sp}\left[\widehat{\rho}\,\frac{\partial \widehat{H}}{\partial \mathbf{R}_I}\right].$$

При этом матричный элемент $\rho_{i\alpha,j\beta}$ прямо связан с соответствующим элементом функции Грина:

$$\rho_{i\alpha,j\beta}(E) = -\frac{1}{\pi}\lim_{\eta\to 0}\mathrm{Im}\int_{\infty}^{E_f} dE\,G_{i\alpha,j\beta}(E+i\eta). \qquad (1.63)$$

Метод рекурсии позволяет рассчитывать недиагональные матричные элементы функции Грина. Для этого необходимо в качестве исходной локализованной орбитали, для которой ищется локальная плотность состояний, использовать поочередно связывающие и антисвязывающие состояния:

$$\begin{aligned} |+\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\,(|i\alpha\rangle + |j\beta\rangle)\,, \\ |-\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}\,(|i\alpha\rangle - |j\beta\rangle)\,. \end{aligned} \qquad (1.64)$$

Для этих двух состояний находятся диагональные элементы функции Грина G_{++} и G_{--}, и нетрудно показать, что требуемая величина $G_{i\alpha,j\beta}$ связана с ними соотношением

$$G_{i\alpha,j\beta} = \frac{1}{2}[G_{++} - G_{--}]. \qquad (1.65)$$

К сожалению, выяснилось, что сходимость такого метода при расчете энергии связи очень плоха. Кроме того, нарушаются требования симметрии, в частности, рассчитанные силы не являются инвариантными при поворотах относительно оси симметрии кристалла. Эти проблемы привели к развитию ряда

усовершенствованных подходов, наиболее удачным из которых оказался Bond Order Potential (BOP), или BO-потенциал [66].

Название метода связано с представлением энергии связи в виде

$$U_{\text{bond}} = \sum_{i \neq j} h(R_{ij}) \Theta_{ij}, \tag{1.66}$$

где $h(R_{ij})$ — матричные элементы перескока, а $\Theta_{ij} = 2\rho_{i\alpha,j\beta}$ — порядок связи. Данное выражение представляет собой обычную сумму парных потенциалов, однако, с той разницей, что величина Θ_{ij} является зависящей от окружения.

В методе двухузельного BO-потенциала [67] недиагональные узельные функции Грина представляется через диагональные в более общем виде, чем в (1.67). Вместо (1.64) рассматриваются состояния

$$\left|U_0^{\lambda}\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|i\alpha\rangle + e^{i\theta} |j\beta\rangle\right], \tag{1.67}$$

где $\theta = \arccos(\lambda)$. Параметр λ определяет величину связи между двумя орбиталями. Для рассмотренных выше состояний $|+\rangle$ и $|-\rangle$ параметр λ равен соответственно $\lambda = +1$ и $\lambda = -1$. Рассмотрим диагональный матричный элемент функции Грина G_{00} для состояния:

$$G_{00}^{\lambda}(E) = \left\langle U_0^{\lambda}\right| \widehat{G}(E) \left|U_0^{\lambda}\right\rangle = \frac{1}{2} \left[\langle i\alpha| \widehat{G}(E) |i\alpha\rangle + \right.$$
$$\left. + \langle j\beta| \widehat{G}(E) |j\beta\rangle + \lambda \langle i\alpha| \widehat{G}(E) |j\beta\rangle\right]. \tag{1.68}$$

Значение величины $G_{i\alpha,j\beta}$ теперь можно найти, дифференцируя (1.68) по λ, что приводит к следующим соотношениям:

$$G_{i\alpha,j\beta}(E) = \frac{\partial G_{00}^{\lambda}(E)}{\partial \lambda}$$

и

$$\Theta_{i\alpha,j\beta} = \frac{\partial N^{\lambda}}{\partial \lambda}, \quad N^{\lambda} = -\frac{2}{\pi} \lim_{\eta \to 0} \operatorname{Im} \int_{-\infty}^{E_f} dE\, G_{00}^{\lambda}(E + i\eta), \tag{1.69}$$

где в соответствии с (1.63) величину N^{λ} можно интерпретировать как число электронов в состоянии $\left|U_0^{\lambda}\right\rangle$.

Этот метод обеспечивает значительно лучшую сходимость, чем использование формулы (1.64), что позволяет успешно применить его для расчетов свойств ряда расплавов [68] и расчета стабильности фаз углерода и кремния [69].

1.7. Теория структурного упорядочения бинарных систем

Большинство рассмотренных выше методов решали задачу определения основного состояния системы. Однако, не менее важной является задача определения свойств системы при ненулевых температурах, в первую очередь — задача определения ближнего порядка в неупорядоченных бинарных растворах. Явление упорядочения в твердых и жидких сплавах по существу своему относится к кооперативным явлениям, т.е. появление дальнего и ближнего порядка определяется коллективным поведением атомов. По этой причине использование одночастичных подходов недостаточно, и требуется учет корреляций (параметров порядка) во взаимном расположении атомов. Если пытаться построить первопринципную теорию явления, то приходиться иметь дело с конфигурационным пространством огромного (порядка 2^N, где N — число атомов в системе) числа измерений, в котором обнаружить локальный минимум, отвечающий равновесным условиям, весьма сложно. Метод молекулярной динамики решает эту проблему путем рассмотрения только фазовых траекторий, отвечающих реальным условиям. Метод Монте-Карло позволяет приближенно вычислить средние равновесные значения путем случайной выборки из всего конфигурационного пространства.

При аналитическом анализе приходится огрублять реальную структуру вещества, вводя в рассмотрение устойчивые структурные образования — микрокластеры, упорядоченные фрагменты ГЦК- и ГПУ-решеток, атомные пары и т.п., что приводит к уменьшению размерности конфигурационного пространства. Подобные подходы, использующие принципы статистической термодинамики, получили название теорий структурного упорядочения.

В теоретическом описании фазовых переходов порядок-беспорядок можно выделить три основных элемента:

а) построение адекватной модели рассматриваемой системы;

б) определение электронной структуры системы для произвольной конфигурации и на этой основе расчет энергетических параметров модели (энергии взаимодействия, энергии основного и возбужденных состояний и т.п.);

в) статистико-термодинамический расчет параметров порядка и свойств исследуемой системы при ненулевых температурах, используя полученные выше величины.

Обычно, при рассмотрении упорядочения используют модель, в которой атомы сплава размещаются по узлам некоторой жесткой кристаллической решетки (решетка Изинга), а взаимодействие между атомами считается парным. Большинство расчетов и исследований фазовых равновесий до недавнего времени основывались на феноменологических теориях, среди которых наибольшее распространение получила квазихимическая модель бинарных растворов [70–73]. Модель называется квазихимической потому, что она предполагает взаимодействие только между ближайшими соседями в виде энергии химической связи пар E_{AB}, E_{BB}, E_{AA}. Эти энергии считаются параметрами модели и определяются из сравнения с термодинамическими данными. Несмотря на свою грубость, модель обеспечивает правильное полуколичественное описание термодинамических свойств многих сплавов.

Более точная микроскопическая модель может быть построена в случае, когда тепловыми колебаниями можно пренебречь и задавать положение атома вблизи узла решетки в точке $\mathbf{r}$ с помощью операторов проектирования (или чисел заполнения) $c_{A(B)}(\mathbf{r})$, равных 1, если в данном положении находится атом сорта A (B), и нулю в остальных случаях [71]. Предположение о парном характере межатомного взаимодействия достаточно строго может быть обосновано для металлических сплавов (см. выше).

В принятой модели гамильтониан имеет вид

$$H = \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}\left[V_{AA}(\mathbf{r},\mathbf{r}')c_A(\mathbf{r})c_A(\mathbf{r}') + V_{BB}(\mathbf{r},\mathbf{r}')c_B(\mathbf{r})c_B(\mathbf{r}') + \right.$$
$$\left. + 2V_{AB}(\mathbf{r},\mathbf{r}')c_A(\mathbf{r})c_B(\mathbf{r}')\right], \quad (1.70)$$

где V_{AA}, V_{BB}, V_{AB} — соответственно, потенциалы взаимодействия двух атомов сорта A, сорта B и пары атомов AB, находящихся в узлах $\mathbf{r}$ и $\mathbf{r}'$ решетки Изинга.

Числа заполнения $c_A(\mathbf{r})$ и $c_B(\mathbf{r})$ связаны между собой соотношением

$$c_A(\mathbf{r}) + c_B(\mathbf{r}) = 1, \quad (1.71)$$

поскольку каждый узел в растворе замещения обязательно занят атомом какого либо сорта. Исключая с помощью (1.71) $c_B(\mathbf{r})$ из (1.70) и опуская индекс A у величин $c_A(\mathbf{r})$, получим:

$$H = H_0 + \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{r},\mathbf{r}'} W_{AB}(\mathbf{r},\mathbf{r}')c(\mathbf{r})c(\mathbf{r}'), \quad (1.72)$$

где

$$W_{AB}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = V_{AA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + V_{BB}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 2V_{AB}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \qquad (1.73)$$

есть аналог энергии смешения, а величина H_0 определена соотношением

$$H_0 = \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{r}}[1 - 2c_A(\mathbf{r})]\sum_{\mathbf{r}'} V_{BB}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \sum_{\mathbf{r}} c_A(\mathbf{r})\sum_{\mathbf{r}'} V_{AB}(\mathbf{r}, \mathbf{r}').$$

Обычно принимают, что парное взаимодействие имеет центральный характер, т. е. $V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv V(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$. Тогда H_0 есть величина постоянная, не зависящая от расположения атомов. Иногда вместо операторов $c(\mathbf{r})$вводят оператор псевдоспина $\sigma = \pm 1$ по соотношению $c = (1 \pm \sigma)/2$, и записывают конфигурационную часть гамильтониана в виде

$$H = \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{r},\mathbf{r}'} W_{AB}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\sigma(\mathbf{r})\sigma(\mathbf{r}'). \qquad (1.74)$$

Энергетические параметры модели V_{AA}, V_{BB}, V_{AB} должны быть определены квантово-механически. Долгое время основным методом их расчета служил метод псевдопотенциала, который для ряда сплавов простых металлов давал приемлемые результаты [74, 75]. Однако, данный подход имеет ряд существенных недостатков. Во-первых, построение псевдопотенциала из первых принципов все еще остается во многом нерешенной задачей, особенно для переходных металлов. Во-вторых, псевдопотенциал представляет собой нелокальный оператор, т. е. величину, связанную не только с данным атомом, но и его окружением [19]. Поэтому псевдопотенциал компонента A в сплавах системы A–B не будет совпадать с псевдопотенциалом чистого металла A, т. е. псевдопотенциал сплава не обладает трансферабельностью, и его необходимо рассчитывать для каждой конкретной концентрации и конфигурации атомного упорядочения. В третьих, данный метод основан на использовании предположения о слабом возмущении системы электронов проводимости кристаллическим псевдопотенциалом. Однако, в неупорядоченном сплаве рассеяние электронов на флуктуациях потенциала, связанных с различием атомных форм факторов компонент, может быть достаточно велико. Обосновать использование теории возмущений по псевдопотенциалу возможно только для случая, когда последний плавно изменяется в пространстве. В силу этого при изучении бинарной системы метод позволяет сравнивать между собой энергии только упорядочивающихся сплавов. Этого вполне достаточно для определения параметров упорядочения,

если компоненты сплава имеют одинаковую кристаллическую структуру и близкие атомные объемы. Однако, если это не так, то упорядочивающиеся составы будут иметь решетки с разными параметрами и различной симметрией, и выделить энергию смешения становится сложно.

Следует подчеркнуть, что используемое в модели (1.74) парное взаимодействие является эффективным и, на самом деле, зависит от состава и структуры ближайшего окружения, в котором находится данная связь. Поэтому наиболее точным способом определения указанных параметров является определение зависимости полной энергии сплава от его конфигурации с последующим выделением конфигурационной энергии в виде (1.74). Однако, зонные методы расчета, существенно использующие периодичность системы, могут быть применены к ограниченному числу подобных конфигураций (решетки Бравэ с изменяющимся параметрами) и по этой причине не позволяют осуществить такую программу.

Определенный прогресс был достигнут при использовании методов теории многократного рассеяния [76], из которых наибольшее распространение получил метод когерентного потенциала (приближение когерентного потенциала, ПКП) [76, 77]. Этот метод позволяет описать в приближении среднего поля усредненную плотность состояний неупорядоченного сплава для любой величины электрон-ионного взаимодействия и концентрации компонентов. Принципиальное значение при этом имеет возможность сопоставления рассчитанных в рамках единого формализма значения энергии кристалла для любых, а не только упорядоченных, структурных состояний. Соединение метода ПКП с описанием неупорядоченного сплава в приближении «muffin-tin» потенциала в методе Корринги–Кона–Ростокера (ПКП–ККР-метод), а также внедрение этого подхода в схему теории функционала локальной плотности привело к построению первопринципного самосогласованного метода ПКП–ККР [78]. Расчет электронной структуры самосогласованным методом ПКП–ККР позволил с количественной точностью воспроизвести экспериментальные концентрационные зависимости плотности состояний, электропроводности и удельной электронной теплоемкости неупорядоченных сплавов Ag–Pd, Cu–Ni, Nb–Mo, Ni–Pt в широком диапазоне концентраций. Многократные успешные применения данного метода (и его усовершенствованный аналога — метода ПКП–ЛМТО [79]) позволяют считать его вполне удовлетворительной расчетной схемой для металлических сплавов с хорошей взаимной растворимостью [80].

Несмотря на то, что ПКП является наилучшим из одноузельных приближений для описания неупорядоченных систем, этому подходу также свойственен ряд ограничений. Как и всякая одноузельная теория метод ПКП пренебрегает флуктуациями локального окружения, которые играют важную роль в сплавах с сильным взаимодействием компонент. По этой причине возможность описать с достаточной точностью полную энергию произвольной конфигурации атомов, не обладающей периодичностью, появилась лишь недавно в связи с развитием первопринципных методов сильной связи, которые подробно рассмотрены выше.

Гамильтониан (1.74) по виду аналогичен тем, которые используются для описания ферромагнитного упорядочения в магнетиках. Действительно, если потенциалы $V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ отличны от нуля только для ближайших соседей, а узлы образуют кубическую решетку, мы приходим к классической модели Изинга [81]. Однако, хорошо известно, что даже в рамках модели Изинга вычисление статистической суммы представляет трудную задачу, которая решается точно для одно- и двумерной решетки. Поэтому статистико-термодинамический расчет проводится либо приближенными аналитическими методами, разработанными в теории магнетизма [82-84], либо методами компьютерного моделирования.

1.7.1. Приближение среднего поля. Простейшим и наиболее распространенным методом описания фазовых переходов является приближение среднего (или молекулярного) поля (ПСП). В этом методе взаимодействие каждой частицы (спина) с остальными описывается с помощью некоторого усредненного поля, действующего на частицу в системе и определяемого самосогласованным образом. Недостатком метода является отсутствие учета корреляций в расположении частиц как в ближайшем окружении, так и дальнодействующих. Если подобные корреляции не слишком сильны, то метод обеспечивает хорошее качественное описание фазового перехода.

Для описания установления сверхструктуры в упорядочивающихся кристаллических сплавах (CuAu, Cu_3Au, CuZn и т. п.) очень эффективным оказался развитый А.Г. Хачатуряном вариант использования ПСП, названный методом концентрационных волн [63].

1.7.2. Методы учета корреляций. Методы приближенного учета корреляций при переходе порядок-беспорядок можно разделить условно на три группы:

а) использование разложений термодинамических потенциалов по степеням корреляционных взаимодействий (метод Кирквуда и его варианты [88]);

б) методы расцепления корреляционных функций или функций Грина, приводящие к замкнутым интегральным уравнениям для функций распределения низших порядков [86];

в) различные варианты кластерных приближений — метод центрального атома [87], методы вариации кластеров — Бете, Кикучи и т. п. [85, 89, 91, 92].

Формально, методы первой группы наиболее последовательны, однако для реалистичных взаимодействий вычисления получаются непроходимо сложными. Методы расцепления в теории упорядочения, как правило, приводят к результатам, не выводящим за пределы ПСП [86]. Поэтому наибольшее распространение получили методы третьей группы.

Общей идеей кластерных приближений является рассмотрение некоторой группы частиц — кластера таким образом, что взаимодействия частиц внутри кластера учитываются точно, а их взаимодействие с окружением — приближенно с помощью некоторого эффективного поля, определяемого из условия согласования или минимума свободной энергии. Точность, достигаемая данными методами, существенно зависит от размера используемого кластера. Так, результаты простейших кластерных приближений — парного кластера, приближения Бете совпадают с результатами квазихимического приближения и отличаются от точных значений на 10–15%. Более сложные варианты кластерных методов (метод Кикучи и т. п.), соответствующие последовательному учету кластеров различных размеров и связей между ними, увеличивают точность расчета до 5–10%.

1.7.3. Модель центрального атома. Модель центрального атома была разработана К. Люписом [87] и основана на ячеечной модели жидкости. В ней принимается, что при плотностях, далеких от критических, атомы в жидкости заключены в ячейках примерно постоянного объема, поскольку межатомные расстояния между ближайшими соседями не могут быть меньше атомного диаметра из-за возникновения больших сил отталкивания, а расстояния, значительно превосходящие атомный диаметр статистически маловероятны. Это приводит к регулярности в расположении атомного окружения со средним межатомным расстоянием порядка атомного диаметра. Поле, действующее на атом в его ячейке, быстро флуктуирует и может быть заменено на среднее поле сферической симметрии.

Наиболее существенная особенность данной модели, отличающая ее от квазихимической, состоит в замене пары атомов кластером, состоящим из атома и его ближайшего окружения. Функция распределения раствора описывается через функции вероятности той или иной конфигурации атомов в первой конфигурационной сфере с учетом влияния этих конфигураций на поле, действующее на центральный атом.

Во всех энергетических расчетах предполагается, что конфигурация первой конфигурационной сферы характеризуется в первую очередь ее составом (числом атомов сорта A и B), а не относительным расположением атомов разных сортов. Например, конфигурация, в которой два атома B являются ближайшими соседями, создает такое же по энергии поле, что и конфигурация, в которой эти атомы диаметрально противоположны (рис. 1.7).

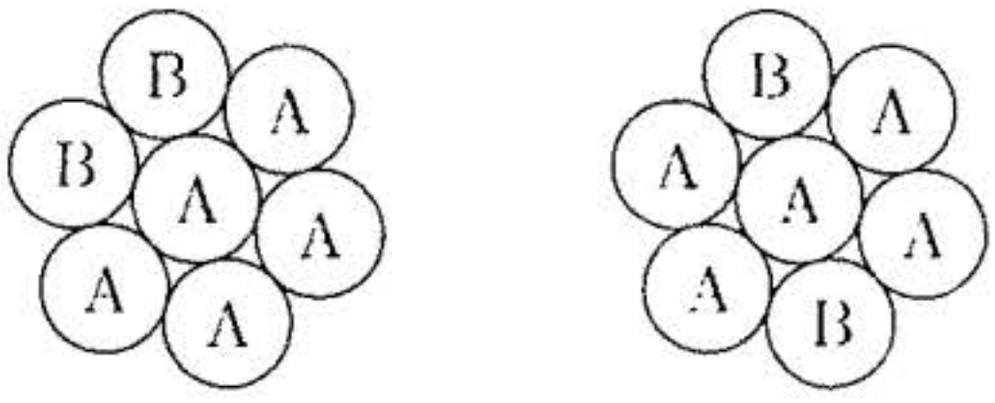


Рис. 1.7. Две конфигурации первой конфигурационной сферы атома A в модели центрального атома, обладающие одинаковой энергией центрального атома

Поскольку данная модель увеличивает число атомов внутри рассматриваемого кластера в сравнении с квазихимической моделью, то, несмотря на свою относительную простоту, позволяет существенно увеличить точность предсказаний и область применимости.

1.7.4. Методы кластерных разложений. Для бинарной системы из N атомов возможны до 2^N различных конфигураций, что делает невозможным точный расчет статистической суммы. По этой причине прибегают к построению подходящих статистических моделей, в которых для параметризации энергии системы используют конечный набор кластеров различного размера (одно-, двух-, трехатомные и т. д.) и эффективных взаимодействий (ЭКВ) между ними.

В общем случае конфигурационную энергию системы можно параметризовать в виде

$$E = \sum_{n=1}^{r} V_n(\mathbf{p})\Phi_n(\mathbf{p}), \qquad (1.75)$$

где сумма берется по всем n-узельным кластерам рассматриваемой решетки, r — величина максимального из них, $\mathbf{p} = (\mathbf{R}_1, \ldots, \mathbf{R}_n)$ —

координаты входящих в кластер атомов. Величины $V_n(\mathbf{p})$ представляют собой набор эффективных межкластерных взаимодействий, а $\Phi_n(\mathbf{p})$ — конфигурационная функция, соответствующая n-узельному кластеру. В работе Конноли и Вильямса [88] был сформулирован подход (обычно называемый методом вариации кластеров), развитый затем в последовательную теорию в работах [89, 90]. В рамках данного подхода различные слагаемые (1.75) могут быть для бинарных твердых растворов однозначным образом определены. Конфигурационные функции могут быть выбраны таким образом, чтобы образовать полный и ортогональный базис в конфигурационном пространстве, что позволяет определять $V_n(\mathbf{p})$ как коэффициенты обобщенного ряда Фурье [89]:

$$V_n(\mathbf{p}) = \langle \Phi_n(\mathbf{p}) E \rangle ,$$

где $\langle \ldots \rangle$ — некоторым образом определенное скалярное произведение в пространстве конфигурационных функций. При этом, основной проблемой является определение конфигурационной энергии как функции кластерного состояния.

Развито большое количество методов, решающих эту задачу в рамках различных приближений, обзор которых можно найти в [89, 91].

Методы данной группы весьма привлекательны возможностью последовательного учета многочастичных взаимодействий, однако требуют трудоемких расчетов, поэтому продолжается поиск упрощенных схем. Удачным вариантом такой схемы является метод кластерных полей, предложенный Ваксом В. Г. и Орловым В. Г. [92], в котором кластерное разложение сочетается с приближением случайного поля.

Следует подчеркнуть, однако, что методы кластерных разложений сформулированы для химически неупорядоченных кристаллических сплавов. Обобщение этих методов на случай топологического беспорядка весьма затруднительно [93], поскольку теперь придется различать между собой кластеры данного размера и данного химического состава, но другой топологической конфигурации, что резко усложняет расчеты.

Литература к гл. 1

1. *Ашкрофт Н., Мермин Н.* Физика твердого тела. — М.: Мир, 1979. — Т. 1. 309 с.
2. *Слэтер Дж.* Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. — М.: Мир, 1978. — 662 с.

3. *Richard M.* Martin Electronic structure: basic theory and practical methods. -- Cambridge: University Press, 2004, 624 p.
4. *Займан Дж.* Модели беспорядка. — М.: Мир, 1982. — 591 с.
5. *Ceperley D.M.* Quantum Monte-Carlo methods in chemistry // Adv. Chem. Phys. 1996. — V. 93. — P. 1–38.
6. *Фок В.А.* Избранные труды. — СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2003. — 486 с.
7. *Kohn W., Sham L.J.* Quantum density oscillations in Inhomogeneous electron gas // Phys.Rev. 1965. — V. 137. — P. A1679–1685.
8. *Марч Н., Кон В., Вашишта П., Лундквист С. и др.* Теория неоднородного электронного газа. — М.: Мир, 1987. — 400 с.
9. *Hohenberg P. and Kohn W.* Inhomogeneous electron gas // Phys. Rev. B. 1964. — V. 136, № 2. - P. 864–871.
10. *Jones R.O., Gunnarson O.* The density functional formalism, its aspplications and prospects // Rev. Mod. Phys. 1989. — V. 61, № 3. -- P. 689–746.
11. *Perdew John P., Chevary J.A. et al.* Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation // Phys. Rev. 1992. V. B46. — P. 6671 6687.
12. *Perdew J.P., Wang Y.* Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy // Phys. Rev. 1992. — V. B45. — P. 13244.
13. *John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof.* Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. — P. 3865 -3868.
14. *Asada T., Terakura K.* Generalized-gradient-approximation study of the magnetic and cohesive properties of bcc, fcc, and hcp Mn // Phys. Rev. 1993. V. B47. — P. 15992.
15. *Eder M., Moroni E. G., Hafner J.* Structure and magnetic properties of thin Mn/Cu(001) and CuMn/Cu(100) films // Surf. Sci. 1999. — V. 423, № 1. - P. 244.
16. *Pérez-Jordá J.M., Becke A.D.* A density-functional study of van der Waals forces: rare gas diatomics // Chem. Phys. Lett. 1995. — V. 233. — P. 134.
17. *Немошкаленко В.В., Антонов В.Н.* Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Зонная теория металлов. — Киев: Наукова думка, 1985. — 407 с.
18. *Займан Дж.* Вычисление блоховских функций. - М.: Мир, 1973. — 158 с.
19. *Хейне В., Коэн М., Уэйр Д.* Теория псевдопотенциала. — М.: Мир, 1974. - 472 с.
20. *Харрисон У.* Псевдопотенциалы в теории металлов. — М.: Мир, 1968. 366 с.
21. *Pickett W.E.* Pseudopotential methods in condensed matter applications // Comp. Phys. Rep. 1989. — V. 9, № 3. P. 115 197.
22. *Topp W.C. and Hopfield J.J.* Chemically motivated pseudopotential for sodium // Phys. Rev. B. 1973. V. 7. P. 1295–1303.
23. *Hamann D.R., Schlüter M., Chiang C.* Norm-Conserving Pseudopotentials // Phys. Rev. Lett. 1979. — V. 43. — P. 1494.
24. *Bachelet G., Hamann D.R., Schlüter M.* Pseudopotentials that work: From H to Pu // Ibid. 1982. — V. B26. — P. 4199.
25. *Troullier N., Martins J.L.* Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations // Phys. Rev. 1991. — V. B43. — P. 1993.
26. *Фудзинага С.* Метод молекулярных орбиталей. -- М.: Мир, 1983. — 462 с.

27. Полуэмпирические методы расчета электронной структуры. Т. I / Под ред. *Дж. Сигала*. — М.: Мир, 1980. — 327 с.
28. *Heine V.* Electronic Structure from the Point of View of the Local Atomic Environment // Solid State Physics. — V. 35. — P. 1–128.
29. *Slater J.C., Koster G.F.* Simplified LCAO method for the periodic potential problem // Phys. Rev. 1954. — V. 94. — P. 1498.
30. *Hafner J.* Atomic-scale computational materials science // Acta mater. 2000. — V. 48. — P. 71–92.
31. *Haydock R., Heine V., Kelly M.* Electronic structure based on the local atomic environment for tight-binding bands // J. Phys. C. 1972. — V. 5, № 20. — P. 2845–2858.
32. *Haydock R.* The recursive solution of the Shrodinger equation // Solid State Physics. 1980. — V. 35. — P. 215--293.
33. *Kelly M.J.* Applications of the Recursion Method to the Electronic Structure from an atomic Point of View // Solid State Physics. 1980. — V. 35. — P. 296–383.
34. *Mauri F., Galli G., Car R.* Orbital formulation for electron-structure calculations with linear system-size scaling // Phys. Rev. B. 1993. — V. 47, № 15. — P. 9973–9976.
35. *Li X.P., Nunes R.W., Vanderbilt D.* Densiti-matrix electronic-structure method with linear system-size scaling // Phys. Rev. B. 1993. — V. 47, № 16. — P. 10891–10894.
36. *Andersen O.K., Jepsen O., Glotzel D.* Canonical description of the band structures of metals // In «Highlights of Condensed-Matter Theory» / Ed. *F. Bassani, F. Fumi* and *M.P. Tosi* (North-Holland, 1985) P. 59–176.
37. *Schwarz K., Blaha P., Madsen G.K.H.* Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material science // Computer Physics Communications. 2002. — V. 147. — P. 71.
38. *Белащенко Д.К., Менделев М.И., Момчев М.П.* Методы построения компьютерных атомных моделей жидких металлических сплавов по данным дифракционных экспериментов // Расплавы. 1995. — № 3. — С. 72–83.
39. *Car R., Parrinello M.* Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55, № 22. — P. 2471–2475.
40. *Teter M.P., Payne M.C., Allan D.C.* Solution of Schrödinger's equation for large systems // Phys. Rev. B. V. 40. — P. 12255.
41. *Payne M.C., Teter M.P., Allan D.C., Arias T.A., Joannopoulos J.D.* Iteractive minimization techniques for ab-initio total-energy calculation: molecular dynamics and conjugate gradients // Rev. Mod. Phys. 1992. — V. 64, № 4. P. 1045–1072.
42. *Kresse G., Hafner J.* Ab initio molecular dynamics for liquid metals // Phys. Rev. B. 1993. -- V. 47. — P. 558–561.
43. *Kresse G.* Ab initio molecular dynamics: recent progresses fand limitations // J. Non-Cryst. Solids. 2002. V. 312–314. — P. 52–59.
44. *Shimojo F., Zempo Y., Hoshino K., Watabe M.* First principles molecular-dynamics simulation of liquid rubidium under high pressures // Phys. Rev. B. 1997. -- V. 55, № 9. P. 5708–5711.
45. *De Wijs G.A.* First-principles molecular-dynamics simulations of the some ionic liquid alloys. Thesis. 1995. Groningen. — P. 144.

46. *Mirzoev A.A., Mirzoev A.A. Jr., Sobolev A.N. and Gelchinski B.R.* Analysis of the electronic structure of liquid rubidium by the methods of *ab-initio* molecular dynamics, linear muffin-tin orbitals and recursion // J. Phys. Condens. Matter V. 20. — № 11. (19 March 2008) 114104 (7 p).

47. *Hausleitner Ch., Hafner J.* Hybridized nearly-free-electron tight-binding-bond approach to interatomic forces in disordererd transition-metal alloys. I. Theory // Phys. Rev. B. 1992. — V. 45, № 1. — P. 115–127.

48. *Hafner J.* From Hamiltonians to Phase Diagram. Berlin–Heidelberg–New-York: Springer-Verlag, 1987. — P. 403.

49. *Hafner J.* Interplay of the atomic and electronic structure in molten and glassy metals // J. Phys. F. 1988. V. 18, № 1. — P. L1–L8.

50. *Jank W. Hafner J.* Structural and electronic properties of the liquid polyvalent elements: The group-IV elements Si, Ge, Sn and Pb // Phys. Rev. B. 1990. V. 41, № 3. — P. 1497-1515; *W. Jank and J. Hafner* Structural and electronic properties of the liquid polyvalent elements // Phys. Rev. B. 1990. — V. 42. — P. 6926–6938.

51. *Концевой О.Ю., Мрясов О.Н., Лихтенштейн А.И., Губанов В.А.* Параметризация из первых принципов модели сильной связи для расчетов электронной структуры в реальном пространстве // ФТТ, 1992. — Т. 34, № 1. — С. 293–303.

52. *Novak H.J.,Andersen O.K., Fujiwara T., Jepsen O., Vargas P.* Electronic-structure calculations for amorphous solids using the recursion method and linear muffin-tin orbitals: Application to $Fe_{80}B_{20}$ // Phys. Rev. B. 1991. — V. 44, № 8. — P. 3577- 3597.

53. *Jank W., Hausleitner Ch., Hafner J.* The electronic structure of the liquid 3d and 4d transirtion metals // J. Phys. Condens. Matter. 1991. — № 3. — P. 4477—4490

54. *Bratkovsky A.M. and Smirnov A.V.* Amorphous magnetism in iron-boron systems: First-principles real-space tight-binding LMTO study // Phys. Rev. B. 1993. — V. 48. - P. 9606–9610.

55. *Chadi D.J., Chelikowsky J.R.* Step-formation Energies and Domain Orientations at Si (111) Surfaces // Phys. Rev. B. 1981. - V. 24, № 8. — P. 4892–4902.

56. *Harris J.* Siplified method for calculating the energy of weakly interacting fragments // Phys. Rev. B. 1985. — V. 31, № 4. — P. 1770–1779.

57. *Foulks W.M., Haydock R.* Tight-binding models and density-functional theory // Phys. Rev. B. 1989. — V. 39, № 17. — P. 12520–12536.

58. *Daw M.S., Baskes M.S.* Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals // Phys. Rev. B. 1984. — V. 29. — P. 6443–6453.

59. *Daw M.S. and Foiles S.M.* Order-disorder transition of Au and Pt (110) surfaces: the significance of relaxations and vibrations-// Phys. Rev. Lett. 1987. — V. 59. — P. 2756.

60. *Foiles M., Baskes M.I., and Daw M.S.* Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys // 1986. — V. 33. — P. 7983–7991.

61. *Rose J.H. et al.* Universal features of the equation of state of metals // Phys. Rev. B. 1984. — V. 29. 2963–2969.

62. *Mendelev M.I., Srolovitz D.J.* Determination of Alloy Interatomic Potentials from Liquid-State Diffraction Data // Phys. Rev. B. 2002. — V. 66. — P. 014205 (1–9).
63. *Белащенко Д.К., Островский О.И.* Применение модели погруженного атома к жидким металлам. Жидкие галлий и висмут // ЖФХ, 2006. — Т. 80, № 4. — С. 602.
64. *Mendelev M.I., Han S., Srolovitz D.J. et al.* Development of New Interatomic Potentials Appropriate for Crystalline and Liquid Iron // Phil. Mag. A. 2003. — V. 83. — P. 3977.
65. *Finnis M.W., Sinclair J.E.* A Simple Empirical N-Body Potential for Transition Metals // Philos. Mag. A. 1984. — V. 50. — P. 45–55.
66. *Pettifor D.G.* New Many-Body Potential for the Bond Order // Phys. Rev. Lett. 1989. — V. 63, № 22. — P. 2480–2483.
67. *Pettifor D.G.* From Exact to Approximate Theory: The Tight Binding Model and Many-Body Potentials // In «Many-Atom Interactions in Solids» / Ed. *R.M. Nieminen, M.J. Puska, M.J. Manninen.* — Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1990. — P. 64–83.
68. *Hausleitner Ch., Hafner J.* Hybridized nearly-free-electron tight-binding-bond approach to interatomic forces in disordererd transition-metal alloys. I. Theory // Phys. Rev. B. 1992. — V. 45, № 1. — P. 115–127.
69. *Kreuch G., Hafner J.* Quantum many-body potentials in a tight-binding approximation: Application to the phase stability of carbon and silicon // Phys. Rev. B. 1997. — V. 55, № 20. — P. 13503–13519.
70. *Кривоглаз М.А., Смирнов А.А.* Теория упорядочивающихся сплавов. — М.: Физматгиз, 1958. — 388 с.
71. *Хачатурян А.Г.* Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. — М.: Наука, 1974. — 384 с.
72. *Иверонова И.М., Кацнельсон А.А.* Ближний порядок в твердых растворах. — М.: Наука, 1977. — 256 с.
73. *Кожеуров В.А.* Статистическая термодинамика. — М.: Металлургия, 1975. 175 с.
74. *Портной К.И. Богданов В.И., Фукс Д.Л.* Расчет взаимодействия и стабильности фаз. — М.: Металлургия, 1981. — 248 с.
75. *Панин В.Е., Жоровков М.Ф., Фукс Д.Л.* Метод псевдопотенциала в термодинамике сплавов // Известия Вузов. Сер. Физика. 1976. — № 8. — С. 22–39.
76. *Эренрейх Г., Шварц Л.* Электронная структура сплавов. — М.: Мир, 1979. — 200 с.
77. *Ведяев А.В. и др.* Фазовые переходы и электронная структура сплавов. — М.: МГУ, 1986. — 166 с.
78. *Stocs G.M., Winter H.* A first principles approach to the band theory of random metallic alloys // Electron structure of complex systems. Proc. NATO Adv. Study Inst. Chent., 12–23 July, 1982. — New-York, London, 1984. — P. 463–577.
79. *Kudrnovsky Y., Drchal V.* Electronic structure of random alloys by the linear band-structure methods // Phys. Rev. B. 1990. — V. 41, № 11. — P. 7515–7528.
80. *Abrikosov and Johansson B.* Applicability of the coherent potential approximation in the theory of random alloys // Phys. Rev. B. 1998. — V. 57. — P. 14164.

81. *Вакс В.Г., Зиненко В.И., Шнейдер В.И.* Микроскопические теории фазовых переходов // УФН. 1983. — Т. 41, Вып. 4. — С. 629–669.
82. *Керзон Хуанг* Статистическая механика. — М.: Мир, 1966. — 520 с.
83. *Смарт Дж.* Эффективное поле в теории магнетизма. М.: Мир, 1968. — 271 с.
84. *Тябликов С.В.* Методы квантовой теории магнетизма М.: Наука, 1975. — 527 с.
85. *Мито Т., Такаги Ю.* Теория явлений упорядочения в сплавах. — М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1958. — 130 с.
86. *Кацнельсон А.А., Олемский А.И.* Микроскопическая теория неоднородных структур. — М.: Изд-во МГУ, 1987, — 336 с.
87. *Люпис К.* Химическая термодинамика материалов. — М.: Металлургия, 1989. — 503 с.
88. *Connoly J.W., Williams A.R.* Density-functional theory applied to phase transformations in transition-metal alloys // Phys.Rev. B. 1983. — V. 27, № 8. — P. 5169–5172.
89. *De Fontaine D.* Alloy phase stability // In «Electronic band structure and its application» / Ed. *M. Yussouff.* — Berlin: Springer, 1987. — P. 410–431.
90. *Gonis A., Singh P.P., Turchi P.E.A., Zhang X.G.* Use of the Ising model in the study of substitutional alloys // Phys.Rev. B. 1995. — V. 51, № 4. — P. 2122–2131.
91. *de Fontaine D.* Cluster approach to order-disorder transformation in alloys // Solid State Phys. 1994. — V. 47.
92. *Вакс В.Г., Орлов В.Г.* О методе кластерных полей в статистической теории сплавов внедрения // ФТТ. 1988. — Т. 28, Вып. 12. — С. 3627–3635.
93. *Шуняев К.Ю.* Развитие феноменологических методов и их использование для расчета равновесных свойств твердых растворов и расплавов: Дисс. на соиск. докт. хим.наук. — Екатеринбург: Институт металлургии УрО РАН, 1998. — 292 с.

Глава 2

ПОСТРОЕНИЕ И АНАЛИЗ КОМПЬЮТЕРНЫХ СТРУКТУРНЫХ МОДЕЛЕЙ, МНОГОМАСШТАБНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

2.1. Классические методы компьютерного моделирования структуры

2.1.1. Метод молекулярной динамики. Исходной посылкой метода молекулярной динамики (МД) является хорошо определенное микроскопическое описание физической системы. Она может состоять из нескольких или многих тел и описываться гамильтонианом, лагранжианом или непосредственно уравнениями движения Ньютона. Метод МД вычисляет характеристики системы, как можно предположить из его названия, используя уравнения движения, причем позволяет получать как статические, так и динамические характеристики [1].

Суть метода МД состоит в численном решении уравнений движения на компьютере. Для этого они аппроксимируются подходящей схемой, предназначенной для расчетов на компьютере. Метод МД рассчитывает в фазовом пространстве траектории совокупности молекул, каждая из которых подчиняется классическим законам движения. Можно рассматривать не только системы из точечных частиц, но и системы частиц с внутренней структурой [2].

Для простоты будем рассматривать одноатомные системы, такие, что взаимодействие молекул не зависит от их ориентации [3]. Молекулы взаимодействуют друг с другом при помощи парного потенциала $V(R_{ij})$, где R_{ij} — расстояние между частицами i и j. Система будет описываться гамильтонианом

$$H = \sum_i \frac{P_i^2}{2M_i} + \sum_{i<j} V(R_{ij}). \qquad (2.1)$$

Обозначим через U полную потенциальную энергию, т. е.

$$U = \sum_{i<j} V(R_{ij}). \qquad (2.2)$$

Парный потенциал выбирается, исходя из системы, которую мы моделируем. Например, потенциал Леннарда–Джонса:

$$V(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{6} \right] \tag{2.3}$$

или модель «твердых шариков»

$$V(r) = \begin{cases} +\infty & \text{при } r < a, \\ 0 & \text{при } r > a, \end{cases} \tag{2.4}$$

где a — их диаметр. Для жидких металлов парный потенциал сложнее. Его можно рассчитать теоретически, а затем интерполировать какой-либо функцией, тогда он станет доступен для компьютерного эксперимента.

Пусть система состоит из N частиц. Поместим их в кубическую ячейку. Пусть L — линейный размер МД-ячейки с объемом $V = L^3$. Введение кубической ячейки порождает шесть нежелательных поверхностей. Частицы, отраженные от них, будут возвращаться внутрь ячейки. Грани ячейки будут вносить ощутимый вклад в любую характеристику системы, особенно для систем с малым числом частиц. Для уменьшения этого эффекта введем периодические граничные условия, когда основная ячейка повторяет саму себя бесконечное число раз. Вычислительная реализация этого алгоритма следующая: если частица пересекла грань основной ячейки, она возвращается в ячейку с противоположной грани с той же скоростью. Частица в базисной ячейке взаимодействует с каждой из $N - 1$ других частиц в базисной ячейке и с их ближайшими отображениями.

С позиции вычислительной математики метод МД представляет собой задачу Коши. Для нее было разработано множество алгоритмов [2]. Суть многих алгоритмов состоит в разложении уравнений движения в ряд Тейлора. Действительно, из уравнений Ньютона следует, что уравнения движения имеют вид:

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \mathbf{a}, \quad \frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{v}. \tag{2.5}$$

Решая их, получим $\mathbf{v}_{n+1} = \mathbf{v}(t_n + \Delta t)$ и $\mathbf{x}_{n+1} = \mathbf{x}(t_n + \Delta t)$, теперь разложим решения в ряд Тейлора:

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_{n+1} &= \mathbf{v}_n + \mathbf{a}_n \Delta t + O[(\Delta t)^2], \\ \mathbf{x}_{n+1} &= \mathbf{x}_n + \mathbf{v}_n \Delta t + \frac{1}{2} \mathbf{a}_n (\Delta t)^2 + O[(\Delta t)^3]. \end{aligned} \tag{2.6}$$

Существует большое количество численных алгоритмов для дискретизации дифференциальных уравнений. От простейшего

одношагового метода Эйлера, который для определения нового значения величины использует только ее предыдущее значение, т. е.

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_{n+1} &= \mathbf{v}_n + \mathbf{a}_n \Delta t, \\ \mathbf{x}_{n+1} &= \mathbf{x}_n + \mathbf{v}_n \Delta t, \end{aligned} \tag{2.7}$$

до сложных многошаговых методов, использующих знание о нескольких предыдущих шагах, например алгоритм Беемана:

$$\begin{aligned} \mathbf{x}_{n+1} &= \mathbf{x}_n + \mathbf{v}_n \Delta t + \frac{1}{6}(4\mathbf{a}_n - \mathbf{a}_{n-1})(\Delta t)^2, \\ \mathbf{v}_{n+1} &= \mathbf{v}_n + \frac{1}{6}(2\mathbf{a}_{n+1} + 5\mathbf{a}_n - \mathbf{a}_{n-1})\Delta t. \end{aligned} \tag{2.8}$$

Наиболее используемым является алгоритм Верле [4] в скоростной форме:

$$\begin{aligned} \mathbf{x}_{n+1} &= \mathbf{x}_n + \mathbf{v}_n \Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}_n (\Delta t)^2, \\ \mathbf{v}_{n+1} &= \mathbf{v}_n + \frac{1}{2}(\mathbf{a}_{n+1} + \mathbf{a}_n)\Delta t. \end{aligned} \tag{2.9}$$

Теперь, когда получен ряд алгоритмов для численного решения уравнений движения, встает вопрос о выборе временного шага Δt (МД-шага). Он определяет точность расчета траектории и, следовательно, влияет на точность вычисляемых характеристик системы за исключением статистической погрешности. Выбор Δt важен также по отношению к реальному времени, на протяжении которого моделируется система. Например, для аргоноподобной системы с взаимодействием между частицами леннард-джонсонского типа $\Delta t = 10^{-14}$ с оказывается достаточным. Критерия выбора Δt, к сожалению, не существует. Имеется лишь самое общее эмпирическое правило: флуктуации полной энергии системы не должны превышать нескольких процентов от флуктуаций потенциальной энергии.

Реальное компьютерное моделирование молекулярной системы может быть разбито на три части:

1) инициализацию,
2) достижение равновесия,
3) расчет интересующих нас характеристик.

Первая часть моделирования заключается в задании начальных условий. В зависимости от алгоритма процедура инициализации может быть различной. Предположим, что для старта алгоритма необходимо знание положений и скоростей частиц. Для компьютерного моделирования системы возможны различные начальные условия. Пусть, для определенности, начальные положения частиц лежат в узлах решетки, и скорости получены из больцмановского распределения. Точный выбор начальных

условий не имеет значения, поскольку система все равно «забудет» свое начальное состояние.

Система, инициализированная, как описано выше, не будет иметь требуемых свойств, например требуемой энергии. Кроме того, система, скорее всего, не будет находиться в равновесном состоянии. Для ее перевода в равновесие необходима вторая фаза моделирования. В этой фазе энергия либо добавляется в систему, либо отнимается до тех пор, пока не будет достигнуто необходимое значение. Энергия может быть отнята или добавлена путем пошагового уменьшения или увеличения кинетической энергии. Таким образом, при интегрировании уравнений движения во времени система релаксирует в равновесное состояние. Равновесие считается достигнутым, если система срелаксировала к определенным средним значениям кинетической и потенциальной энергии.

Реальное вычисление характеристик системы осуществляется в третьей фазе моделирования. Все интересующие нас величины вычисляются вдоль траектории системы в фазовом пространстве.

Молекулярная динамика микроканонического ансамбля. Будем рассматривать систему, для которой энергия является интегралом движения, т. е. энергия постоянна. Кроме того, будем считать число частиц в системе постоянным, а их суммарный импульс равным нулю. Алгоритм для этого ансамбля можно записать следующим образом:

1. Задать положение $\mathbf{x}_i^1$ на шаге 1.
2. Задать скорости $\mathbf{v}_i^1$ на шаге 1.
3. Вычислить положения на временном шаге n+1:

$$\mathbf{x}_i^{n+1} = \mathbf{x}_i^n + \Delta t \mathbf{v}_i^n + (\Delta t)^2 \mathbf{a}_i^n.$$

4. Вычислить скорости на временном шаге n+1:

$$\mathbf{v}_i^{n+1} = \mathbf{v}_i^n + \Delta t(\mathbf{a}_i^{n+1} + \mathbf{a}_i^n).$$

Ускорение каждой частицы $\mathbf{a}_i$ получается из второго закона Ньютона:

$$\mathbf{a}_i = \mathbf{F}_i(t)/m,$$

где m — масса частицы, $\mathbf{F}_i$ суммарная сила, действующая на i-ю частицу со стороны остальных. Сила взаимодействия между частицами вычисляется из потенциала межчастичного взаимодействия.

Для достижения системой заданной энергии ставятся разумные начальные условия, а затем энергия либо отнимается у системы, либо вносится в нее дополнительно. Эта процедура

выполняется до тех пор, пока система не достигнет требуемого состояния. Для равновесной фазы в алгоритме Верле это достигается путем нормировки скоростей частиц. Такая нормировка может приводить к большим изменениям скоростей. Для устранения возможных при этом эффектов системе после нормировки опять должно быть дано время для достижения равновесия. Алгоритмически равновесная фаза достигается с помощью следующего алгоритма.

1. Интегрировать уравнения движения на данном временном шаге.

2. Вычислять кинетическую и потенциальную энергии.

3. Если полная энергия отличается от требуемой, нормировать скорости частиц.

4. Повторить с шага 1, пока система не достигнет равновесия.

Успех этой процедуры определяется начальными положениями частиц и распределением скоростей. Общепринято задавать начальные положения частиц в узлах решетки, а их скорости — соответствующими распределению Больцмана. Иногда вместо нормировки скоростей все они обнуляются. В любом случае необходимо проверять распределение скоростей при достижении системой равновесия, чтобы быть уверенным, что оно имеет вид равновесного распределения.

Молекулярная динамика канонического ансамбля. Во многих случаях требуется исследовать систему, находящуюся не на линии постоянной энергии, а на изотерме. Поскольку уравнения движения позволяют рассчитывать поведение системы только на поверхности постоянной энергии, их необходимо изменить. Изменения должны быть такими, чтобы система была концептуально связана с тепловым резервуаром. Он привносит в систему флуктуации энергии, необходимые для получения заданной температуры.

Ансамблем, описывающим равновесие системы в тепловом резервуаре, является канонический ансамбль, для которого число частиц N, объем V и температура T фиксированы, а полный импульс системы P равен нулю. Поскольку при постоянной температуре полная энергия не является сохраняющейся величиной, схема моделирования должна предусматривать введение флуктуаций в полную энергию E.

Одним из способов получения флуктуаций при постоянной температуре может служить дополнение уравнений движения уравнением связи. Естественным выбором связи является фиксация кинетической энергии на заданном уровне в течение

компьютерного эксперимента:

$$\frac{1}{2}\sum_i m v_i^2 = \text{const}. \tag{2.10}$$

Это достигается с помощью нормировки скоростей. Получим нормировочный множитель β. Система имеет $3N$ степеней свободы. Однако, поскольку мы налагаем требование равенства нулю полного импульса системы, число степеней свободы становится на три меньшим. Связь в виде постоянной кинетической энергии уменьшает число степеней свободы еще на одну. Таким образом, нормировочный множитель

$$\beta = \left[(3N-4)k_B T' / \sum_i m v_i^2\right]^{1/2}. \tag{2.11}$$

Алгоритм для этого ансамбля можно записать следующим образом:

1. Задать положение $\mathbf{x}_i^1$ на шаге 1.
2. Задать скорости $\mathbf{v}_i^1$ на шаге 1.
3. Вычислить положения на временном шаге n+1:

$$\mathbf{x}_i^{n+1} = \mathbf{x}_i^n + \Delta t \mathbf{v}_i^n + (\Delta t)^2 \mathbf{a}_i^n.$$

4. Вычислить скорости на временном шаге n+1:

$$\mathbf{v}_i^{n+1} = \mathbf{v}_i^n + \Delta t(\mathbf{a}_i^{n+1} + \mathbf{a}_i^n).$$

5. Вычислить $\frac{1}{2}\sum_i m \mathbf{v}_i^2$ и нормировочный коэффициент β.
6. Нормировать все скорости $\mathbf{v}_i^{n+1} \leftarrow \beta \mathbf{v}_i^{n+1}$.

2.1.2. Метод Монте-Карло. Идея метода состоит в конструировании алгоритма, применение которого к выбранной статистической системе позволяет построить статистический ансамбль ее конфигураций с больцмановским распределением по энергиям. Вместо прямой генерации и выборки всевозможных случайных конфигураций, что является достаточно сложным делом, используется процедура «выборки по важности», т. е. выборка ведется по состояниям, которые чаще всего реализуются в равновесном ансамбле. Для генерации таких состояний Метрополисом и соавторами [5] была предложена процедура, использующая марковский процесс, обладающий определенными свойствами:

- каждое состояние $\{x_{i+1}\}$ генерируется из предыдущего состояния $\{x_i\}$ с помощью вероятности перехода $W(x_i \to x_{i+1})$, которая зависит только от этих состояний, но не от предыдущих;

- вероятность перехода должна удовлетворять условию детального равновесия:

$$P_{eq}(x_i)W(x_i \to x_j) = P_{eq}(x_j)W(x_j \to x_i), \qquad (2.12)$$

где $P_{eq}(x_i) = \frac{1}{Z}\exp\left(-\frac{U(x_i)}{k_B T}\right)$, а $U(x_i)$ — потенциальная энергия системы в состоянии x_i.

Уравнение (2.12) означает, что отношение вероятностей прямого и обратного переходов зависит только от изменения энергии при переходе

$$\frac{W(x_i \to x_j)}{W(x_j \to x_i)} = \exp\left(-\frac{\Delta U}{k_B T}\right). \qquad (2.13)$$

Уравнение не задает вероятность перехода единственным образом, оставляя некоторый произвол в конкретном выборе W. Наиболее часто используются две функции [2]:

$$W(x_i \to x_j) = \frac{\exp(-\Delta U/k_B T)}{1 + \exp(-\Delta U/k_B T)} \qquad (2.14)$$

или

$$W(x_i \to x_j) = \begin{cases} \exp(-\Delta U/k_B T), & \Delta U > 0, \\ 1, & \Delta U \leqslant 0. \end{cases} \qquad (2.15)$$

Для различных моделей, изучаемых статистической механикой, могут использоваться различные виды переходов. Для модели Изинга в качестве перехода может быть рассмотрен переворот спина на узле. Для моделирования равновесной структуры ансамбля атомов, в котором фиксировано число частиц, объем и температура (NVT-ансамбль), обычно используется вероятность перехода вида (2.15) и соответствующий алгоритм:

1. N атомов помещаются в кубическую ячейку с периодическими граничными условиями в некоторой начальной конфигурации. Размер ячейки L выбирается так, чтобы плотность (N/L^3) равнялась требуемой плотности моделируемой системы.

2. Один из атомов случайным образом передвигается и определяется изменение потенциальной энергии системы ΔU, вызванное этим переходом.

3. Если $\Delta U < 0$, то новая конфигурация считается принятой, и будет выполнять роль начальной для следующего шага.

Если $\Delta U > 0$, тогда она принимается с вероятностью $\exp(-\Delta U/kT)$. В случае непринятия атом и вся система в целом возвращается в исходное положение.

Процедура повторяется, начиная с шага № 2.

При движении атомов энергия системы U будет уменьшатся, пока система не достигнет равновесия.

2.2. Построение компьютерных моделей структуры расплавов по данным дифракционных экспериментов

Методы построения компьютерных моделей неупорядоченных систем по данным дифракционных экспериментов можно разделить на две группы. К первой группе, в алгоритмах которой не используется никакие предположения о характере межатомного взаимодействия, относятся: метод обратного Монте-Карло [6] и силовой алгоритм Белащенко и Менделеева [7]. В методах второй группы предполагается, что межатомное взаимодействие в системе имеет парный характер. К ней относятся алгоритмы Шоммерса [8], Реатто [9] и итерационная схема [10], основанная на уравнении Борна–Грина–Боголюбова и методе молекулярной динамики. Они позволяют не только построить компьютерную модель исследуемой системы, но и рассчитать такие парные потенциалы, которые при моделировании методами молекулярной динамики или Монте-Карло приводят к модели, структурные характеристики которой близки к экспериментально полученным.

Достоинствами алгоритмов первой группы являются малое время компьютерного счета, необходимое для их реализации, а также то, что формально их можно применять и к системам, в которых взаимодействие не имеет парного характера. Однако, с помощью методов этой группы можно только исследовать структуру, но невозможно рассчитать физические свойства системы. Алгоритмы второй группы позволяют сделать и то, и другое.

В настоящее время нет полной уверенности в том, что все эти методы дают однозначную информацию о структуре. В работе [11] проводилось исследование методом многогранников Вороного по оценке однозначности структур, полученных методом обратного Монте-Карло и методом молекулярной динамики для жидкого Cs в широком температурном диапазоне.

В настоящей работе исследуется возможность извлечения межатомного потенциала взаимодействия из дифракционных данных и оценка однозначности атомных структур, построенных методом молекулярной динамики с использованием этого потенциала и методом обратного Монте-Карло для расплавов Cs и Ga. Перед обсуждением полученных данных кратко напомним основы используемых методов.

2.2.1. Обратный метод Монте-Карло. Одной из главных проблем в анализе дифракционных данных неупорядоченных систем был недостаток любого аналитического метода в создании структурных моделей, которые количественно согласовывались

бы с опытными данными. Большинство анализов качественны и основаны на нескольких особенностях, например, положение максимумов, координационные числа, полученные из функций радиального распределения и т. п. Метод Монте-Карло и молекулярно динамическое моделирование, основанные на межатомном потенциале, иногда хорошо согласуются с экспериментом, но зачастую только качественное согласие.

Суть метода обратного Монте-Карло [6] состоит в том, что мы так изменяем компьютерную модель, чтобы ее структурный фактор $A^C(Q_i)$ был близок к экспериментальному $A^E(Q_i)$, т. е. мы минимизируем функционал

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{m} \frac{(A^C(Q_i) - A^E(Q_i))^2}{\sigma^2(Q_i)}, \tag{2.16}$$

где m — количество экспериментальных точек

Метод обратного Монте-Карло (*Reverse Monte Carlo*) легко адаптируется к использованию различных функций. Взамен моделирования $A^E(Q_i)$ мы можем моделировать функцию радиального распределения $g^E(r_i)$, и χ^2 станет

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{m} \frac{(g^C(r_i) - g^E(r_i))^2}{\sigma^2(r_i)}. \tag{2.17}$$

Это очевидно быстрее с вычислительной точки зрения, так как не требуется проводить Фурье-преобразование на каждом шаге. Для многокомпонентных систем, у которых различные структурные факторы (обозначенные индексом k)

$$F_k^E(Q_i) = \sum_{\alpha,\beta} c_\alpha c_\beta b_\alpha b_\beta (A_{\alpha\beta}(Q_i) - 1) \tag{2.18}$$

измерены, например, с помощью дифракции нейтронов с изотопным замещением, мы имеем

$$\chi^2 = \sum_k \sum_{i=1}^{m} \frac{(F_k^C(Q_i) - F_k^E(Q_i))^2}{\sigma_k^2(Q_i)}, \tag{2.19}$$

где c_α — концентрация, b_α — длина когерентного рассеяния компоненты α; $A_{\alpha\beta}(Q)$ — парциальный структурный фактор. Фактически любой набор данных может использоваться, если его спектр S^C может быть вычислен из структуры и сравниваться с экспериментальным S^E.

2.2.2. Метод Белащенко–Менделева. По мере приближения к равновесию в методе обратного Монте-Карло (ОМК) резко возрастает число отвергаемых попыток. Это связано с тем, что

принимаются лишь попытки, уменьшающие величину невязки χ_i^2, а в состоянии, близком к равновесному (т. е. вблизи минимума χ_i^2), добиться этого случайными сдвигами частиц маловероятно. Поэтому важным этапом в развитии метода стал силовой алгоритм, предложенный в работе [7]. В этом подходе перемещение атомов происходит не случайным образом, а представляет собой статическую релаксацию под действием эффективного силового взаимодействия между каждой парой атомов, имеющего вид

$$-F_g(r) = \begin{cases} +\infty, & r < r_{\min}, \\ d[g(r) - g_0(r)]/dr, & r_{\min} < r < r_{\max}, \\ 0, & r > r_{\max}, \end{cases} \qquad (2.20)$$

где $r_{\min}$ — расстояние, на котором ПКФ обращается в ноль, $r_{\max}$ — радиус подгонки ПКФ.

Силовой алгоритм по сути является вариантом метода ОМК, но требует значительно меньших затрат компьютерного времени. Модель системы, построенная методом ОМК, не является однозначной, а лишь одной из множества структур, совместимых с экспериментальными дифракционными данными. Следует отметить, однако, что и любой мыслимый метод моделирования структуры, опирающийся на те же экспериментальные данные приведет к модели из этого же множества. Поэтому при отсутствии какой либо дополнительной информации, нет способа установить какая из них «истинная». Если же имеется дополнительная информация, например, расстояние наименьшего сближения между атомами или другие геометрические ограничения, то они наиболее легко и точно учитываются именно в методе ОМК. К числу важнейшей дополнительной информации относится возможность использования приближения парного взаимодействия, что позволяет применять различные приближенные методы статистической теории жидкости.

2.2.3. Метод Шоммерса. Метод представляет собой следующую итерационную процедуру [8]. Вначале строится модель методом молекулярной динамики с парным потенциалом

$$\varphi^{(0)}(r) = -kT \ln[g(r)]. \qquad (2.21)$$

Пусть эта модель имеет парную корреляционную функцию (ПКФ) $g^{(1)}(r)$. Следующая модель строится с парным потенциалом

$$\varphi^{(1)}(r) = \varphi^{(0)}(r) + kT \ln[g^{(1)}(r)/g(r)]. \qquad (2.22)$$

Продолжая таким образом, получаем потенциал Шоммерса:

$$\varphi(r) = -kT \ln[g(r)] + kT \sum_{\tau} \ln[g^{(\tau)}(r)/g(r)], \qquad (2.23)$$

где τ — номер итерации Шоммерса.

Алгоритм позволяет рассчитать такой парный потенциал, который в методе молекулярной динамики приводит к структуре с парной корреляционной функцией, близкой к целевой.

2.2.4. Метод Реатто. Этот алгоритм [9] близок к алгоритму Шоммерса. Парный потенциал нулевого приближения рассчитывается по формуле

$$\varphi^{(0)}(r)/kT = g(r) - c(r) - 1 - \ln[g(r)] + E_{HS}(r|d), \qquad (2.24)$$

где $c(r)$ — прямая корреляционная функция, $E_{HS}(r|d)$ — бридж-функция модели жестких сфер, d — их диаметр.

С потенциалом $\varphi^{(0)}(r)$ строится модель, которой соответствуют функции $g^{(1)}(r)$, $c^{(1)}(r)$. В следующем приближении парный потенциал рассчитывается по формуле

$$\frac{\varphi^{(1)}(r)}{kT} = \frac{\varphi^{(0)}(r)}{kT} + g(r) - g^{(1)}(r) + c^{(1)}(r) - c(r) + \ln\left[\frac{g^{(1)}(r)}{g(r)}\right]. \qquad (2.25)$$

Продолжая эту процедуру, получаем алгоритм Реатто, парный потенциал которого после выражения прямой корреляционной функции $c(r)$ через структурный фактор с помощью соотношения Орнштейна—Цернике имеет вид:

$$\varphi(r)/kT = \varphi^{(0)}(r)/kT + \sum_{\tau}\{[g(r) - g^{(\tau)}(r)] + \ln[g^{(\tau)}(r)/g(r)] + \frac{V}{N(2\pi)^3}\int\left[\frac{1}{a(q)} - \frac{1}{a^{(\tau)}(q)}\right] \cdot e^{iqr} d^3q\}. \qquad (2.26)$$

2.3. Построение и исследование структуры металлических расплавов во всем температурном интервале существования жидкой фазы методами компьютерного моделирования

2.3.1. Построение моделей атомной структуры. Структурные превращения в металлических расплавах. В расплавах металлов при перегревах выше точки плавления на 100–500 К наблюдаются аномалии на температурных зависимо-

стях параметров структуры ближнего порядка, ряда свойств и потенциалов межчастичного взаимодействия.

В научной литературе активно обсуждается вопрос — возможны ли фазовые переходы (типа полиморфных превращений) в жидких металлах. Нам представляется, что кроме прикладного имеется еще и познавательный интерес, связанный с более глубоким пониманием природы жидкого металлического состояния, в частности, и физики конденсированного состояния вещества в более общем контексте.

Вышеупомянутая дискуссия не завершилась пока единением сторонников и противников наличия фазовых превращений в жидких металлах, однако способствовала более ясному пониманию причин разногласий и выявлению основных pro et contra по этой проблеме.

Основные возражения можно свести к двум основным положениям:

а) С точки зрения статистической термодинамики жидкость это однофазная, изотропная система и полиморфные (структурные) превращения в ней невозможны в принципе;

б) Обнаруженные в экспериментальных исследованиях аномалии на температурных зависимостях структурно-чувствительных свойств связаны с погрешностью эксперимента. Недостаточно чистые образцы (возможны микроскопические включения второй фазы, взаимодействие с тиглем, взаимодействие с газами и т. п.), недостаточно метрологически корректно учтены погрешности измерений, эксперименты методически не аттестованы и т. п.

Тем не менее, нельзя отбросить многочисленные экспериментальные данные, появляющиеся достаточно регулярно, начиная с 60-х годов, например, [12–19] о том, что имеются аномалии на температурных зависимостях многих физико-химических свойств, причем зачастую имеет место корреляция данных разных авторов, обнаруживающих эти аномалии при одних и тех же температурах.

Идея близости жидкого и кристаллического состояний получила воплощение на уровне микроскопической статистической теории конденсированного состояния вещества [20]. При этом показано, что низкотемпературная фаза по своим свойствам симметрии оказывается кристаллической, а высокотемпературная — изотропной (жидкость). Отмечается, что потеря трансляционной симметрии решетки при фазовом переходе может происходить без потери ориентационной анизотропии. Следовательно, между кристаллом и изотропной жидкостью может существовать

промежуточная фаза, отличие которой от типичной жидкости состоит в высокой степени корреляции в структуре локального (ближнего) порядка.

Полагаем, что вопрос о фазовых превращениях в жидких металлах остается дискуссионным. В данной работе представлены результаты исследования чистых металлов, что, на наш взгляд, позволяет рассматривать это явление без влияния эффектов возможного химического взаимодействия, характерного для сплавов.

Современная теория жидких металлов, основанная на квантовой теории (метод псевдопотенциала), позволяет успешно вычислять широкий круг свойств, а также парные межионные потенциалы.

Приступая к исследованию вопроса о возможности фазовых или структурных превращений в жидких металлах следует дать определение этих понятий, а также критериев, по которым мы будем их оценивать.

Фазовые переходы с изменением симметрии кристаллической решетки хорошо известны: плавление и испарение кристаллов, полиморфные превращения и др. Такие переходы относятся к фазовым переходам первого рода и, как правило, сопровождаются выделением (поглощением) тепла, скачкообразным изменением плотности и ряда физико-химических свойств (удельной теплоемкости, электропроводности и др.).

Фазовые переходы второго рода, например, из парамагнитного в ферромагнитное состояние, переход металлов в сверхпроводящее состояние, жидкого гелия в сверхтекучее состояние и др. не сопровождаются тепловыми эффектами и скачкообразным изменением физико-химических свойств.

Вообще говоря, деление фазовых переходов на переходы 1-го и 2-го рода достаточно условно. Например, жидкие кристаллы при охлаждении кристаллизуются, а при нагревании превращаются в изотропную жидкость. Хотя эти переходы и считаются первого рода, но происходят со столь малым скачком теплоты и плотности, что их можно отнести и к переходам второго рода [21].

Фазовый переход диэлектрик-металл или металл–диэлектрик наблюдается в твердых и жидких телах, но при этом электропроводность может меняться как непрерывно (фазовый переход 2-го рода) так и скачком (фазовый переход 1-го рода). Причем в металлических расплавах переход металл-диэлектрик происходит до критической точки еще в жидкой фазе [22].

Фазой обычно называют часть гетерогенной системы, однородную во всех точках по химическому составу и физико-химическим свойствам, отделенную от других гомогенных частей системы поверхностью раздела.

По этому определению в термодиническом смысле расплав является однофазной макроскопически гомогенной системой. Полиморфизм, присущий кристаллическому состоянию — понятие макроскопическое, тесно связанное с наличием дальнего порядка. Однако, в жидкости благодаря ее высокой плотности и сильному межчастичному взаимодействию сохраняется устойчивый топологический ближний порядок. Это означает, что при постоянных внешних условиях для произвольно выбранного атома (иона) жидкости соседи в нескольких (как правило, не больше 3–4) координационных сферах располагаются в среднем на определенных расстояниях. Среднее число этих соседей также остается неизменным.

Ближний порядок был выявлен в жидкостях благодаря рентгенодифракционным экспериментам еще в 30-е годы и традиционно определяется видом функции радиального распределения (ФРР): положение максимумов характеризует среднее расстояние до ближайших соседей, а площадь под этими пиками дает информацию о числе ближайших соседей. Размер области ближнего упорядочения определяется расстоянием, на котором величина ФРР становится равной единице, т. е. исчезает корреляция в расположении атомов.

В отличие от кристаллов для жидкостей понятие «структура» не имеет однозначного определения. Кроме вышеприведенного определения существует иное представление о термине «структура», трактующее его как геометрическое понятие, не сводимое к функциям распределения [23]. При этом полагают, что для описания структуры требуется более детальное описание расположения атомов путем задания списка координат этих атомов плюс закономерность составления этих списков. Это, конечно, позволило бы детализировать описание жидкостей не хуже, чем в кристаллах. Сильная топологическая неупорядоченность жидкостей не позволяет надеяться на получение строгих аналитических законов, однако, статистические закономерности в расположении атомов успешно выявляются методами топологического анализа структуры ближнего порядка на основе статистики многогранников Вороного. Такой анализ является более детальным, чем использование ФРР, однако получаемая при этом информация не имеет аналога в реальном эксперименте. Следовательно, оба подхода не исключают, а дополняют друг друга.

Следует отметить, что ФРР выявляется не непосредственно из дифракционного эксперимента как Фурье-образ структурного фактора. Поэтому для анализа возможных превращений структуры ближнего порядка более прямую информацию можно получить, наблюдая за изменением положения дифракционных пиков.

Резкое изменение положения первого дифракционного пика (K_p) с изменением температуры означает наличие микроскопических флуктуаций и может служить признаком изменения структуры ближнего порядка.

Под структурными превращениями в жидких металлах будем понимать такие изменения структуры ближнего порядка, которые проявляются в достаточно резких (скачки или изломы) изменениях параметров этой структуры, либо по величине K_p либо в терминах ФРР (расстояние до ближайших соседей, их число), либо в терминах статистики многогранников Вороного.

Естественно предположить, что структурные превращения должны сопровождаться изменением характера межчастичного взаимодействия, а также коррелировать с так называемыми структурночувствительными свойствами. В работе [24] подвергается критике этот термин, поскольку не ясно какой структурный аспект проявляется в поведении данного свойства (мгновенная конфигурация, спектр упругих колебаний атомов и т.п.). Но в данном случае важно установить имеет ли место изменение структуры, влияющее на изменение того или иного свойства, а не выявление специфического аспекта. Как отмечается в [25], изменение локальной структуры в жидкости может быть обнаружено по скачку объема, но этот скачок может быть крайне мал, поэтому структурные превращения коррелируют с аномалиями кинетических характеристик (электро- и теплопроводность, коэффициент диффузии и др.)

2.3.2. Статистико-геометрический анализ моделей методами многогранников Вороного и симплексов Делоне. Понятия «многогранник Вороного» и «симплекс Делоне» сложились в современной (прежде всего англоязычной) научной литературе как признание фундаментальных трудов российских математиков Г.Ф. Вороного и Б.Н. Делоне, выполненных еще в начале 20-го века [26–27]. Как отмечает Н.Н. Медведев [28], применение этих фундаментальных понятий для исследования структуры началось только в последнее время, так как только теперь мы имеем неупорядоченные системы как объект для геометрического анализа. Сейчас, используя компьютеры, мы можем знать координаты всех точек исследуемой системы и эффективно их обрабатывать.

Многогранник Вороного является аналогом для неупорядоченной структуры хорошо известной для кристаллов ячейки Вигнера–Зейтца. Многогранник Вороного (МВ) — это выпуклый полиэдр, получаемый в результате пересечения плоскостей, проведенных перпендикулярно линиям, соединяющим центральный атом с его ближайшими соседями, через их середину. Таким образом, полиэдр Вороного для данного центрального атома определяется как фигура, в которой содержатся все точки пространства, ближайшие именно к нему, а не к другим атомам. Число граней полиэдра совпадает с числом соседей, его окружаю-

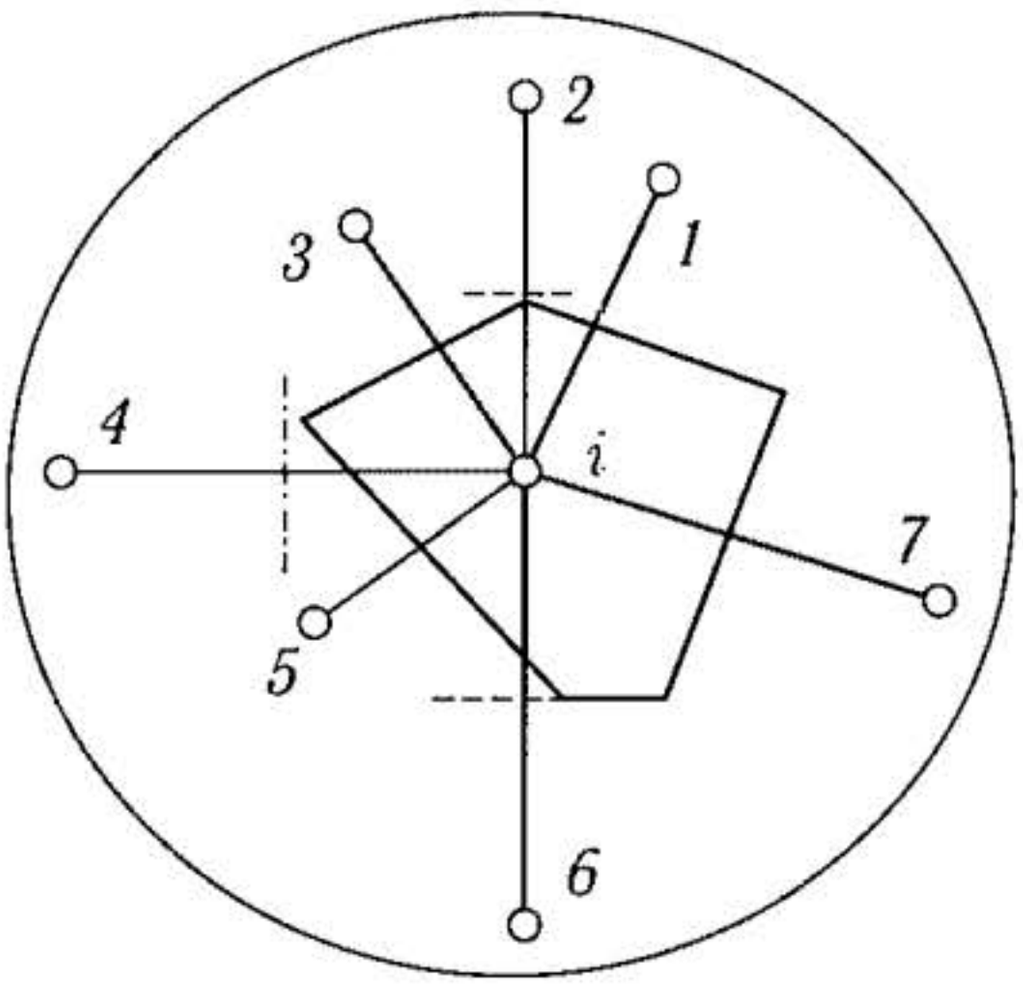


Рис. 2.1. Построение многогранника Вороного для центра i двумерной системы

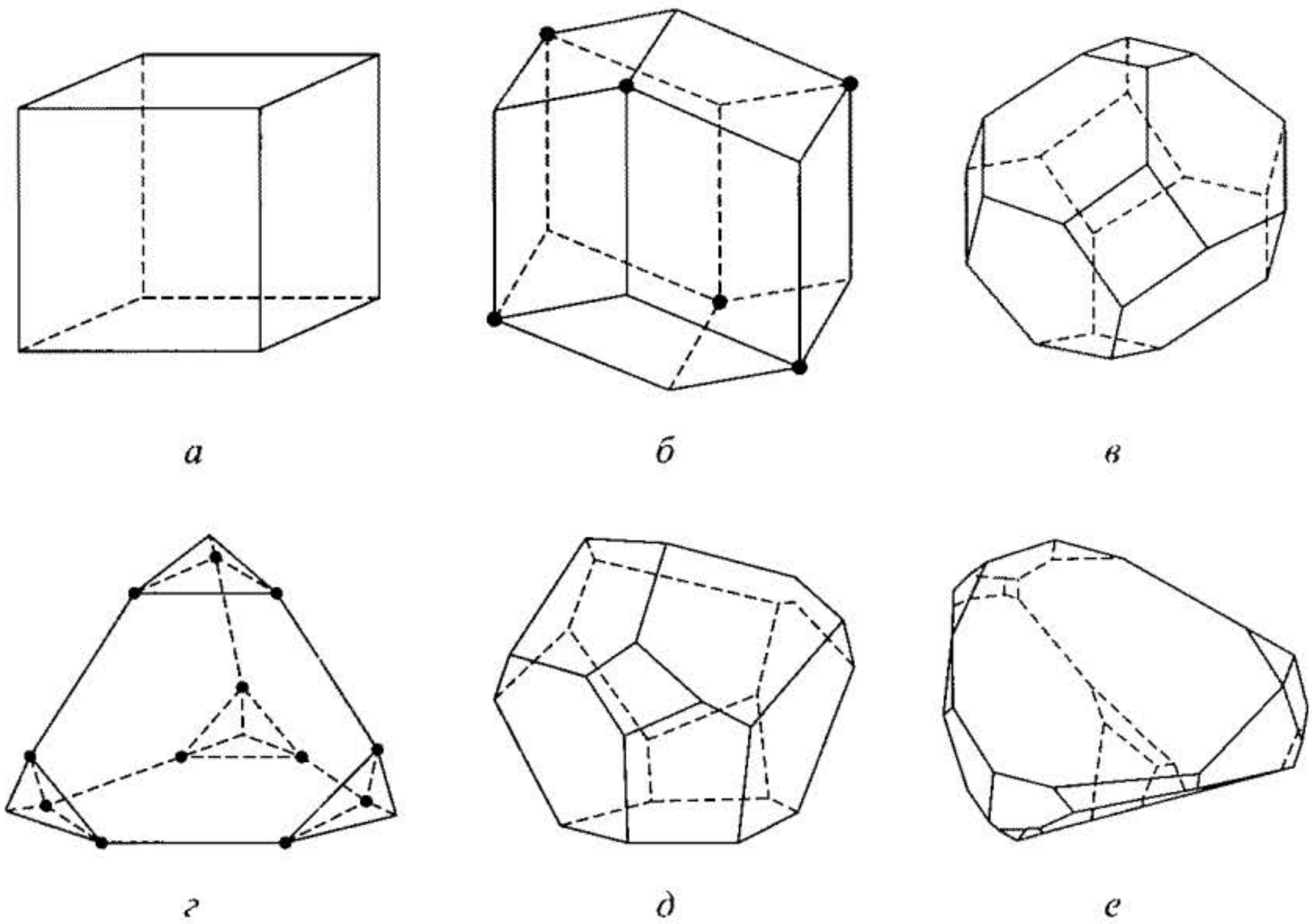


Рис. 2.2. Иллюстрация трехмерных многогранников Вороного некоторых систем. Кристаллические решетки: *а* — простая кубическая; *б* — гранецентрированная кубическая; *в* — объемноцентрированная; *г* — алмаза; *д* — плотная некристаллическая упаковка шаров; *е* — модель аморфной фазы с тетраэдрической координацией атомов. Для случаев *б* и *г* многогранники являются непримитивными. У них в некоторые вершины (обозначены жирными точками) сходится более трех ребер

щих. Однако, для открытых структур не все эти соседи могут быть отнесены к числу ближайших. Полиэдры Вороного, заполняющие пространство внутри неупорядоченной структуры без зазоров и перекрытий, являются фундаментальными геометрическими фигурами, которые позволяют провести анализ атомной структуры в терминах точных топологических и метрических характеристик. Двумерная и трехмерная иллюстрации, описывающие эти понятия, приведены на рисунках 2.1 и 2.2.

Несколько ближайших плоскостей Вороного ограничивают вокруг него область пространства, все точки которой ближе к данному центру, чем к любому другому центру системы. Плоскости Вороного центра i с соседями 1, 3, 5–7 образуют грани многогранника Вороного. Эти соседи называются геометрическими соседями центра i. Из них 1, 3, 5, 7 являются основными, а 6 — неосновным, для него точка пересечения отрезка со своей плоскостью Вороного лежит вне многогранника. Плоскость Вороного соседа 2 проходит через вершину многогранника Вороного и не образует грани. Сосед 4 не образует грани у данного многогранника, его плоскость Вороного отсечена от центра i более близкими плоскостями.

Симплекс Делоне (СД) — это тетраэдр, вершинами которого являются центры атомов такие, что сфера, касающаяся каждого из этих четырех атомов, не пересекается с другими атомами системы. Симллексы Делоне заполняют пространство без щелей и наложений и дают так называемое разбиение Делоне. Двумерная иллюстрация разбиения Делоне приведена на рис. 2.3.

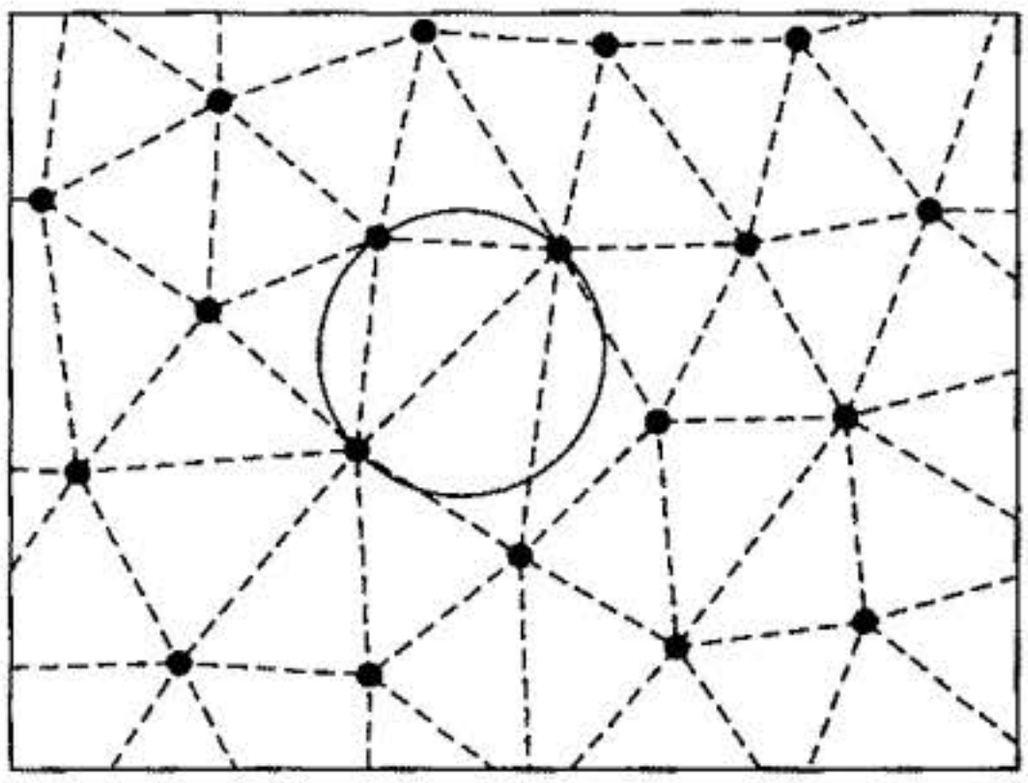


Рис. 2.3. Разбиение Делоне двумерной системы точек

Симплекс Делоне, с одной стороны, определяет атомы в системе, находящиеся в непосредственном контакте дуг с другом, что грубо можно характеризовать как атомы, имеющие непосредственную химическую связь. С другой стороны, симплекс задает симплициальную полость — сферическую пустоту, касающуюся

четырех атомов и не содержащую других атомов, т.е. имеющую в выбранной области пространства максимально возможный радиус. Эти особенности определяют двоякое использование симплексов Делоне: изучение длины и направленности связей отдельных атомов, а также изучение межатомного пространства, размера и формы пустот и каналов в структуре. Иллюстрация построения симплициальных полостей приведена на рис. 2.4.

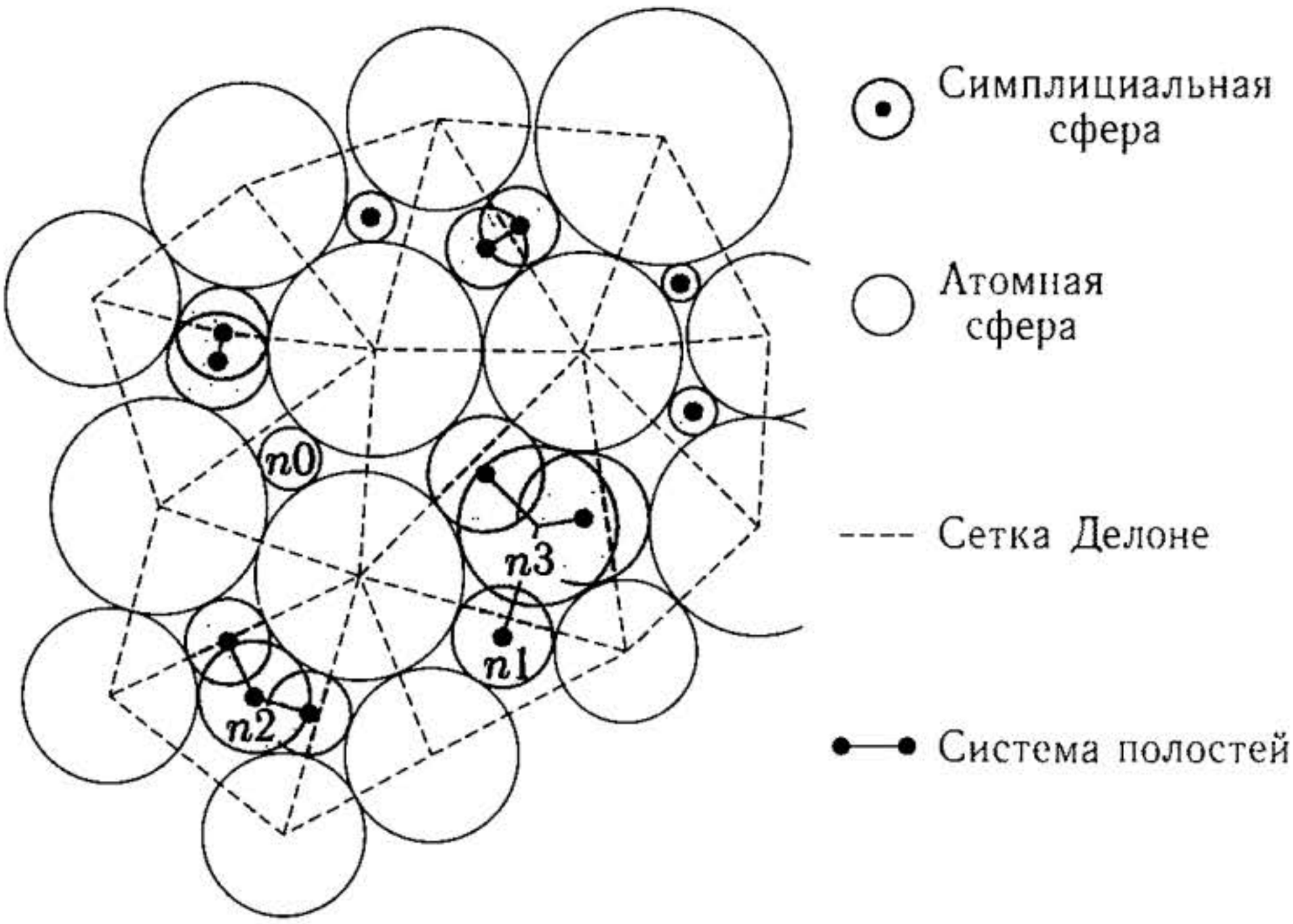


Рис. 2.4. Двумерная иллюстрация системы симплексов и симплициальных пор в модели атомной структуры. Цифрами в симплексах обозначен параметр n (определение приведено ниже) для двухмерного случая

Разбиение Вороного и Делоне связаны друг с другом (вершины многогранников это центры симплициальных полостей), однако информация, заключенная в этих разбиениях, различна. По построению многогранники Вороного определяют локальное атомное пространство, их характеристики (объем, число граней, форма) связаны с локальными особенностями, сосредоточенными в пределах первой координационной сферы. Это отчасти повторяет информацию, заключенную в ФРР, однако применение многогранников Вороного позволяет дать четкую интерпретацию многих структурных понятий для жидкости (координационное число, объем занимаемый атомом и т.д.) и количественно проследить их изменение.

Симплексы Делоне обладают иными свойствами. По своей природе симплекс задает взаимное расположение 4-х атомов, что является следствием корреляций взаимного расположения

атомов более высокого порядка, чем парные. В работе [29] впервые предлагается исследовать взаимное расположение не самих атомов, а симплициальных полостей. Оказывается, что структурный фактор системы симплициальных полостей является дополнительной структурной характеристикой, которая позволяет увидеть различие в структурах со схожими ФРР.

Основными, наиболее широко применяемыми при статистико-геометрическом анализе неупорядоченных систем характеристиками многогранников Вороного, являются:

а) Топологические характеристики:
   - среднее число граней в многограннике Вороного (**n**);
   - среднее число ребер (вершин), приходящееся на одну грань МВ (**m**);
   - распределение и средняя величина n_{456} относительной доли многогранников, имеющих 4-, 5- и 6-угольные грани;

б) Метрические характеристики:
   - распределение МВ по величине объема (V-распределение);
   - распределение МВ по величине площади грани (S-распределение);
   - распределение МВ по длинам ребер (E-распределение);
   - распределение числа геометрических соседей, образующих МВ, по величине их радиального удаления от центра (G-распределение);
   - распределение МВ по коэффициенту сферичности (C-распределение).

Коэффициент сферичности МВ определяется соотношением $C = 36\pi(V^2/S^3)$, где V — объем, а S — площадь поверхности данного многогранника. Характерные значения коэффициента сферичности: $C = 1$ — для сферы, $C = 0{,}8288$ — для икосаэдра, $C = 0{,}5236$ — для куба, $C = 0{,}3023$ — для тетраэдра.

При анализе системы СД нет необходимости использовать топологические критерии, так как все симплексы являются тетраэдрами, поэтому используют различные метрические характеристики [28] соответствия симплекса элементу плотной упаковки шаров (тетраэдру или октаэдру):

- T-распределение, где мера T (тетраэдричность) — количественный критерий совпадения симплекса с правильным тетраэдром;

— O-распределение, где мера O (октаэдричность) — количественный критерий совпадения симплекса с четвертинкой правильного октаэдра;
— S-распределение, где мера S (совершенность) — количественный критерий совпадения симплекса либо с правильным тетраэдром либо с четвертинкой правильного октаэдра.

При идеальном совпадении значение меры равно 1, а ее отличие от 1 говорит только о том, что данный симплекс не похож на соответствующий фрагмент плотной упаковки.

Дополнительной возможностью исследования разбиения Делоне является возможность исследовать топологические и метрические характеристики межатомного пространства — системы симплициальных полостей, представленных на рис. 2.4. В качестве параметров нами были исследованы:

— локальная связность системы полостей [30], которая определяется параметром n — числом пересечений полости с полостями смежных симплексов;
— глобальная связность системы полостей и образование пор (областей межатомного пространства, в которых может перемещаться частица определенного размера);
— взаимное расположение центров симплициальных полостей $(g(r), S(k))$.

В связи с простотой топологии симплексов Делоне количество смежных симплексов всегда равно 4, поэтому параметр n может принимать значения только $0, 1, 2, \ldots, 4$. Было установлено, что симплексы, содержащие полость с $n = 0, 1, 2$ являются элементами плотных упаковок, а симплексы с полостью $n = 3, 4$ — элементами рыхлой структуры, полости в которой занимают относительно большой объем.

Существует несколько алгоритмов построения и расчета параметров полиэдров Вороного и разбиения Делоне. В данной работе мы использовали пакет программ, созданный по алгоритму, описанному в [26] и [30].

2.3.3. Применение многогранников Вороного для определения параметров ближнего порядка в расплавах. Атомная и электронная структура, а также транспортные свойства неупорядоченных материалов являются предметом многочисленных теоретических и экспериментальных работ, выполненных в течение последних десятилетий. Пример системы, привлекающей интерес, — это жидкие щелочные металлы, особенно с низкими плотностями, получающиеся при нагреве до критической точки равновесия «жидкость–пар». В последние годы возросший

теоретический и технологический интерес стимулировал обширные исследования жидких металлов в предкритических и закритических условиях. Щелочные металлы являются очень удобными объектами исследования, так как имеют низкие температуры плавления и кипения, поэтому возможно экспериментально проследить изменения их свойств во всем диапазоне температур существования жидкой фазы. В многочисленных экспериментах [31–45] исследовались различные свойства расплавов щелочных металлов. Во всех экспериментах проявлялись интересные и необычные свойства щелочных металлов при высоких температурах.

Особенно интересна для обсуждения возможность структурных переходов в атомной подсистеме расплава [39] и условия перехода металл–неметалл в однокомпонентных жидкостях [35, 40, 41]. Фундаментальные вопросы, требующие разрешения, — это вопрос о механизмах данных переходов и точном их положении на фазовой диаграмме. Так же интересно, является ли такое поведение типичным для всех жидких металлов, или оно присуще только определенному классу металлов и зависит от внутренних механизмов, управляющими изменениями в жидкой фазе? Эти вопросы являются центральными для получения информации о термодинамических свойствах — информации, которая необходима для возможных технологических применений жидких металлов при высоких температурах.

Несмотря на простоту строения щелочных металлов, их необычные атомные и электронные свойства при высоких температурах до сих пор не могут найти убедительного теоретического обоснования.

Одним из наиболее интересных фактов изменения атомной структуры при нагреве является незначительное изменение длины связей совместно с существенным изменением координационного числа (рис. 2.5). Данные по дифракции нейтронов [38] и рентгеновских лучей [34, 35] показали, что расширение цезия и рубидия происходит не за счет масштабных изменений, а в первую очередь за счет перестройки локальной структуры и уменьшения числа ближайших соседей в окружении атома. Можно предположить, что в щелочном металле при повышении температуры проходит целый ряд структурных превращений, но так как это происходит в жидкой фазе, то не представляется возможным ни указать четкие условия превращений, ни определить их характер.

Кроме того, при плотности, вдвое большей критической, уже наблюдается (рис. 2.6) увеличение структурного фактора в области малых углов рассеяния (малые значения волнового вектора).

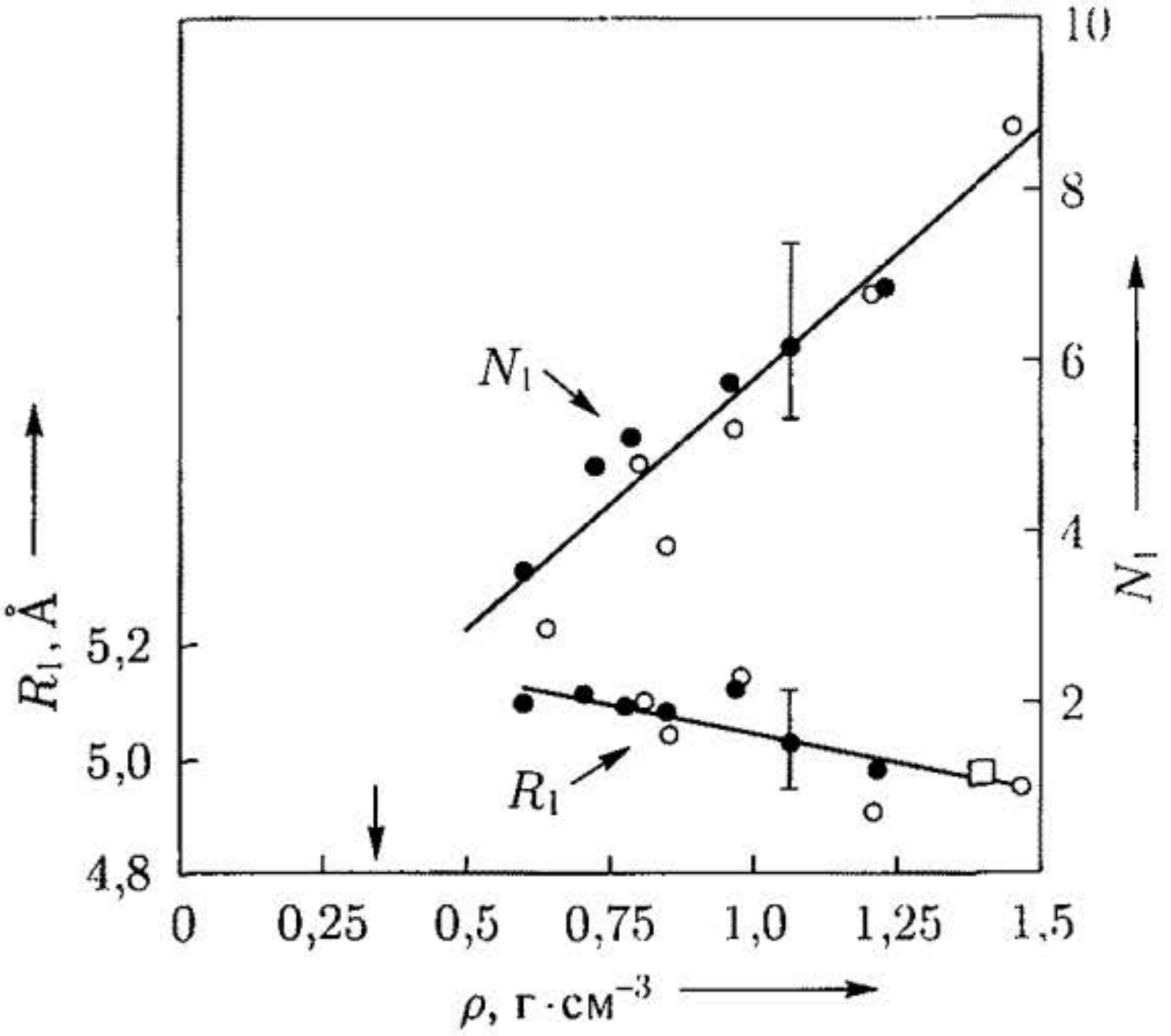


Рис. 2.5. Изменение числа ближайших соседей N_1 и расстояния до ближайших соседей R_1 при изменении плотности расплава Rb, по данным работы [38]

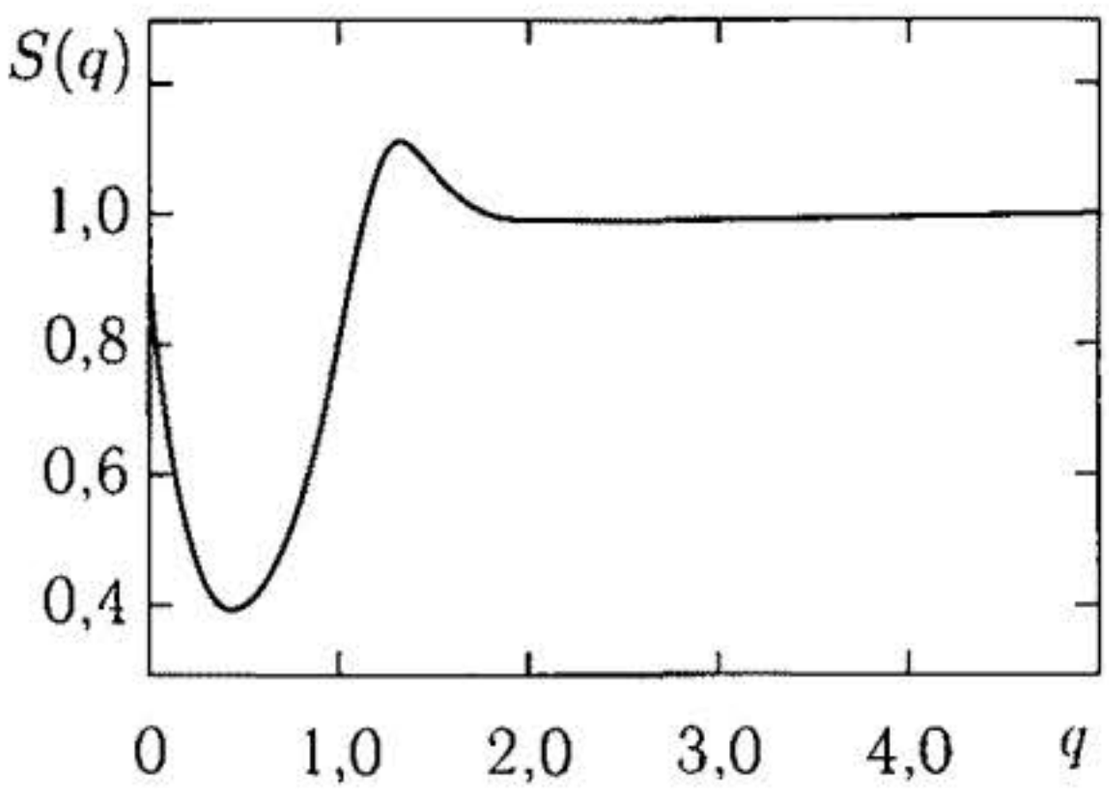


Рис. 2.6. Экспериментальный структурный фактор расплава Cs при температуре 1673 К. График взят из работы [43]

Малые значения волнового вектора соответствует корреляциям в расположении атомов на больших расстояниях, поэтому можно связать такое поведение $S(q)$ с появлением среднего порядка. То есть вдали от критической точки уже возрастает роль флуктуаций атомов и существует тенденция к нелокальному упорядочению и образованию кластеров. Это упорядочение и появление структурных неоднородностей привлекает внимание исследователей, занимающихся изучением механизмов упорядочения в различных системах и процессами образования наноструктур.

Помимо экспериментальных работ были проведены обширные теоретические исследования структуры жидких щелочных металлов. Моделирование атомной структуры проводилось различными модификациями методов молекулярной динамики [47–51], обратного Монте-Карло [52–55] и ab-initio молекулярной динамики [56–57]. Отмечено, что классическое МД-моделирование не позволяет восстановить структуру для всех температур из-за

сложной зависимости парного потенциала от температуры. Разновидность метода ОМК, позволяющая восстанавливать парный потенциал взаимодействия [54], показала существенное, не имеющее систематического объяснения изменение парного потенциала. Модели структуры, полученные методом ОМК, позволили хорошо воспроизвести экспериментальную ФРР при всех температурах и показать, что только модели, содержащие более 1000 атомов, являются статистически репрезентативными. Имеющиеся работы позволили получить модели атомной структуры расплавов, но до сих пор не ясна природа различий этих структур и сущность изменений, происходящих в атомной подсистеме расплава.

Представленные работы давали разрозненные объяснения отдельных фактов, но не могли охватить сразу весь спектр происходящих явлений. В каждой из них отмечалось существенное влияние атомной разупорядоченности и разнообразного локального строения на электронные свойства расплава, но ни в одной из работ (за исключением [55]) не было сделано попытки найти свойства расплава цезия на основе реальной атомной модели.

В данной работе изменение атомной структуры и свойств расплава цезия и рубидия при изменении температуры исследовалось на реалистичных моделях атомной структуры, полученных из данных дифракционного эксперимента, которые содержат достаточную статистическую информацию о возможных неоднородностях и локальном атомном строении расплава. Модели структуры расплава Cs во всем диапазоне температур существования жидкой фазы были построены методом ОМК по данным работы [46]. Структура Rb была восстановлена методом Шоммерса [8] по данным дифракционных экспериментов [34]. На основе этих моделей проводилось исследование различных свойств расплавов и изучался характер их изменения при изменении температуры. Атомные функция радиального распределения и структурный фактор расплавов [34, 35, 46] представляют гладкие кривые с плавными максимумами, высота которых постепенно уменьшается с повышением температуры. Форма кривых при этом меняется плавно и не позволяет выявить какие-либо качественные изменения.

При помощи МВ удалось получить дополнительную информацию о изменении локального окружения атома в процессе нагрева. На рисунках 2.7 и 2.8 приведены распределение расстояния до геометрических соседей (атомы, МВ которых имеют общую грань) и распределение многогранников по значению коэффициента сферичности. Из рис. 2.7 можно заметить, что

при низких температурах геометрическими соседями являются атомы первой координационной сферы и частично атомы второй координационной сферы (плечо справа на распределении при $T = 373$ К). При этом в ближайшем окружении ($4{,}5 \pm 0{,}5$ Å) имеется значительное (4–6) количество атомов и расстояние до них практически одинаково. При повышении температуры происходит разрыхление ближайшего окружения, которое проводит с одной стороны к тому, что 1-й сосед становится ближе, чем в плотной жидкости (уменьшение $R_{\min}$ — расстояния на котором распределение обращается в ноль), а с другой стороны, все остальные соседи раздвигаются, образуя однородное распределение без разделения на 1-ю и 2-ю координационные сферы.

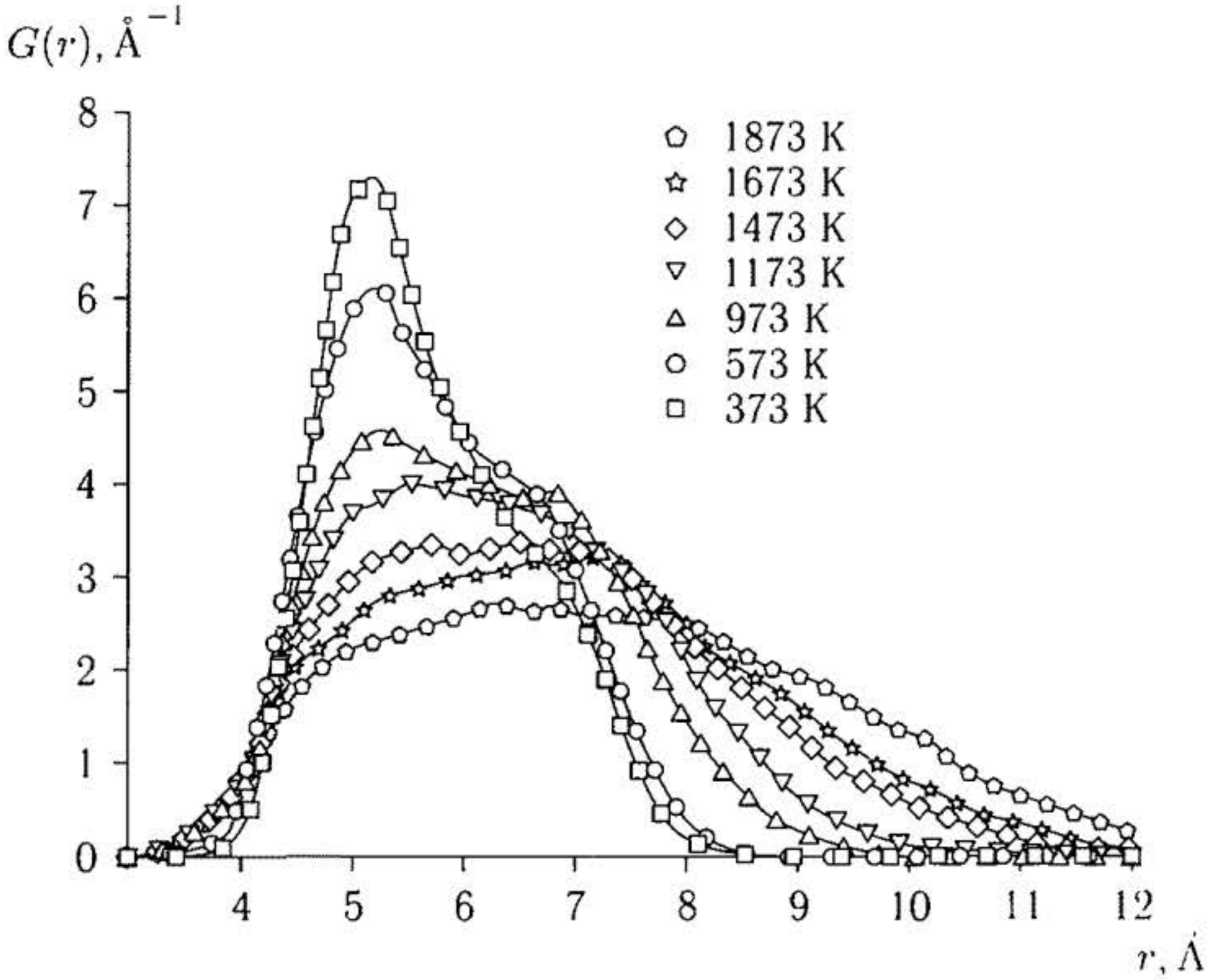


Рис. 2.7. Распределение расстояния до соседей — атомов, дающих грань в МВ

Дополнить картину изменений, происходящих в структуре расплава, можно сопоставив данные с изменением коэффициента сферичности, показанным на рис. 2.8. Для низких температур коэффициент сферичности не опускается ниже значения 0,6, что соответствует упаковкам, близким к упаковке в кристаллах, т. е. структуру жидкости можно локально представлять как структуру разупорядоченного кристалла. Для высоких температур значение коэффициента сферичности, напротив, редко превышает 0,7, следовательно, окружение атома становится несимметричным, а МВ являются вытянутыми. Это приводит к принципиально

иной атомной структуре, детали которой можно определить при помощи анализа формы межатомного пространства.

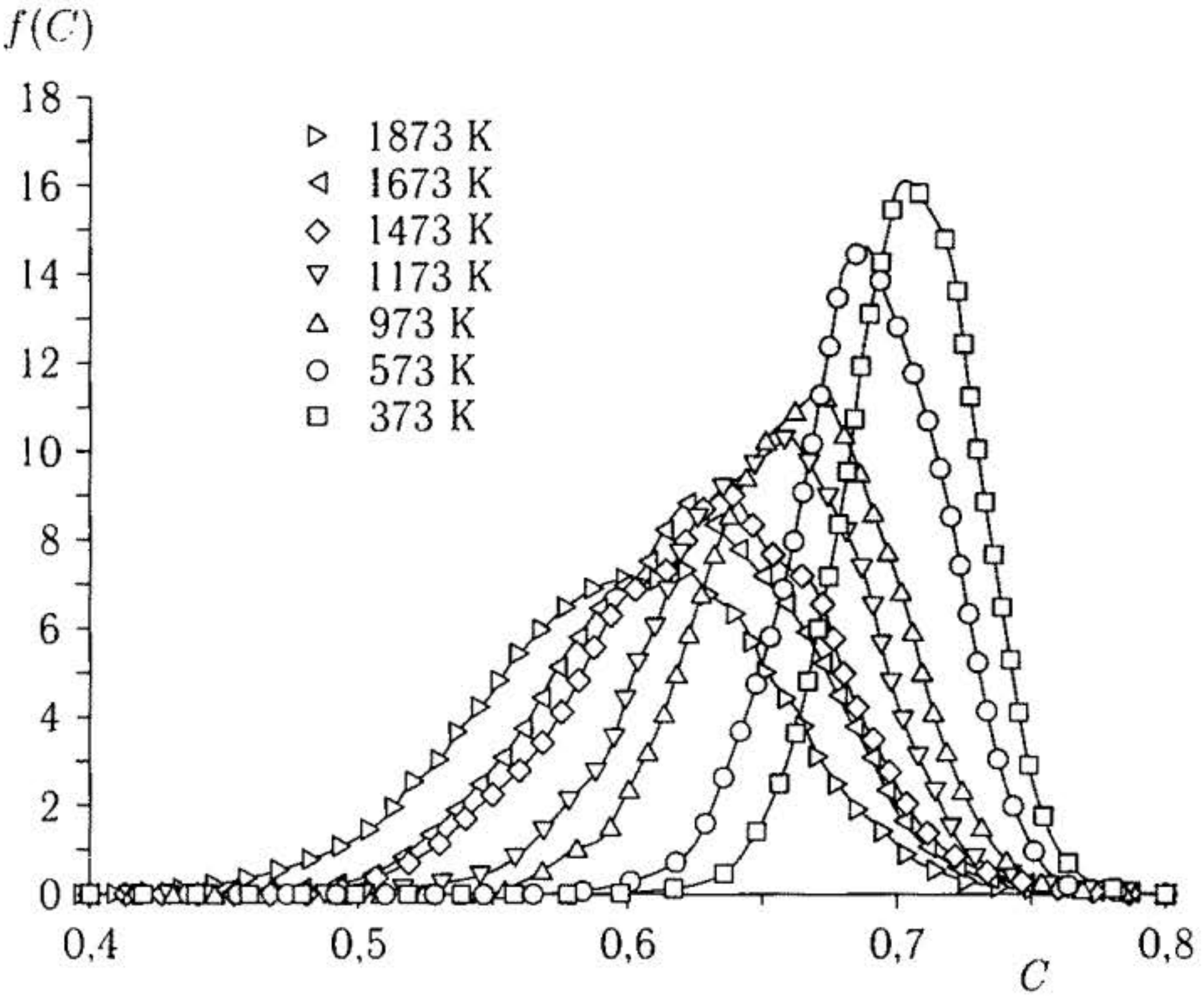


Рис. 2.8. Распределение многогранников по значению коэффициента сферичности для разных температур

При помощи метода симплексов Делоне были построены все симплексы и определена их связность. Анализ симплексов позволил изучить межатомное пространство и рассмотреть изменение в структуре расплава. ФРР центров симплициальных полостей приведена на рис. 2.9. Заметим, что максимумы ФРР при нулевых значениях r связаны с тем, что центры симплициальных полостей в отличие от атомов могут располагаться как угодно близко друг к другу (см. рис. 2.4).

Изменение положения первых максимума и минимума на ФРР связано, главным образом, с изменением плотности системы при нагреве. Размывание и уменьшение величины первого пика ФРР при увеличении температуры и отсутствии осцилляций при высоких температурах показывают, что структура межатомного пространства при высоких температурах становится более однородной и неупорядоченной.

Гораздо нагляднее изменения в структуре отражены в изменении структурного фактора центров симплициальных полостей. На рис. 2.10 показаны структурные факторы, полученные через преобразование Фурье $g(r)$. На графиках можно выделить три

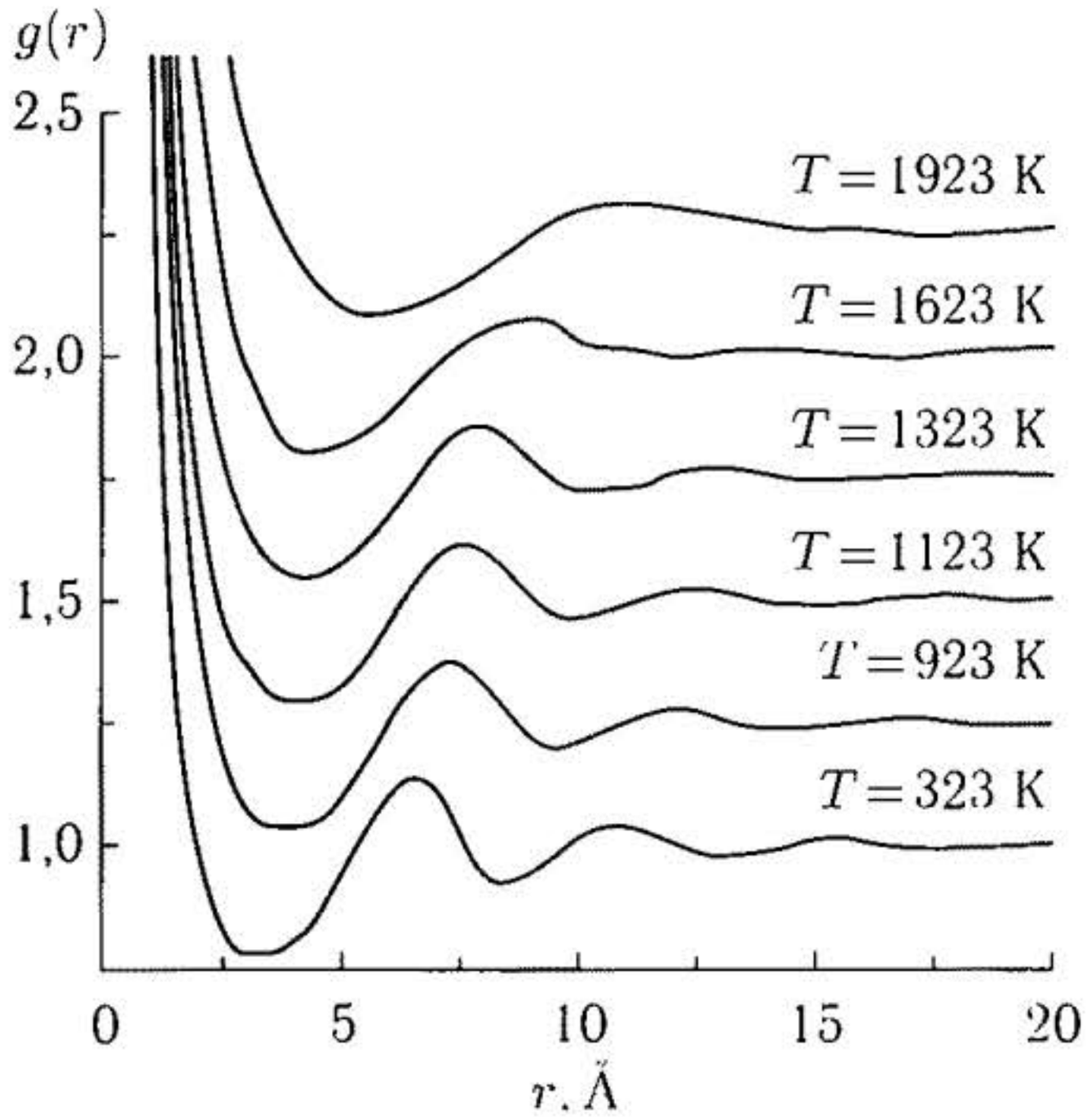


Рис. 2.9. Функция радиального распределения центров симплициальных полостей в расплаве цезия при различных температурах

характерных масштаба структуры, обозначенных цифрами *1–3*, соответствующих пикам структурного фактора. Отметим, что предпик при $q < 0{,}5\,\text{Å}^{-1}$ нами не рассматривается, так как он связан с периодическими граничными условиями в нашей модели — куб с 1000 атомами.

Мы оценили характерные масштабы корреляций $X = 2\pi/q_i$ для структур $i = 1$–3, где q_i — положение i-го пика. На врезке рис. 2.10*б* приведена зависимость X от размера системы, где L — длина ребра куба, содержащего 1000 атомов при заданной атомной плотности. Заметим, что положение каждого пика линейно изменяется с изменением размера всего кластера. Это свидетельствует о том, что каждый пик соответствует определенной геометрической пространственной структуре, которая не изменяется при изменении масштаба.

Пик *1* явно выражен около $T_{\text{пл.}}$ Соответствующий ему характерный масштаб $X \sim 3\,\text{Å}$ гораздо меньше размеров атомов, что позволяет связать его с корреляциями в расположении симплициальных полостей вокруг одного атома металла. Можно интерпретировать его как остаточное кристаллическое упорядочение, в котором симплициальные полости имеют четкое пространственное положение вокруг одного атома. Отметим, что этот пик сильно уменьшается и практически исчезает с увеличением температуры. Пик *2* присутствует при всех температурах. Исходя

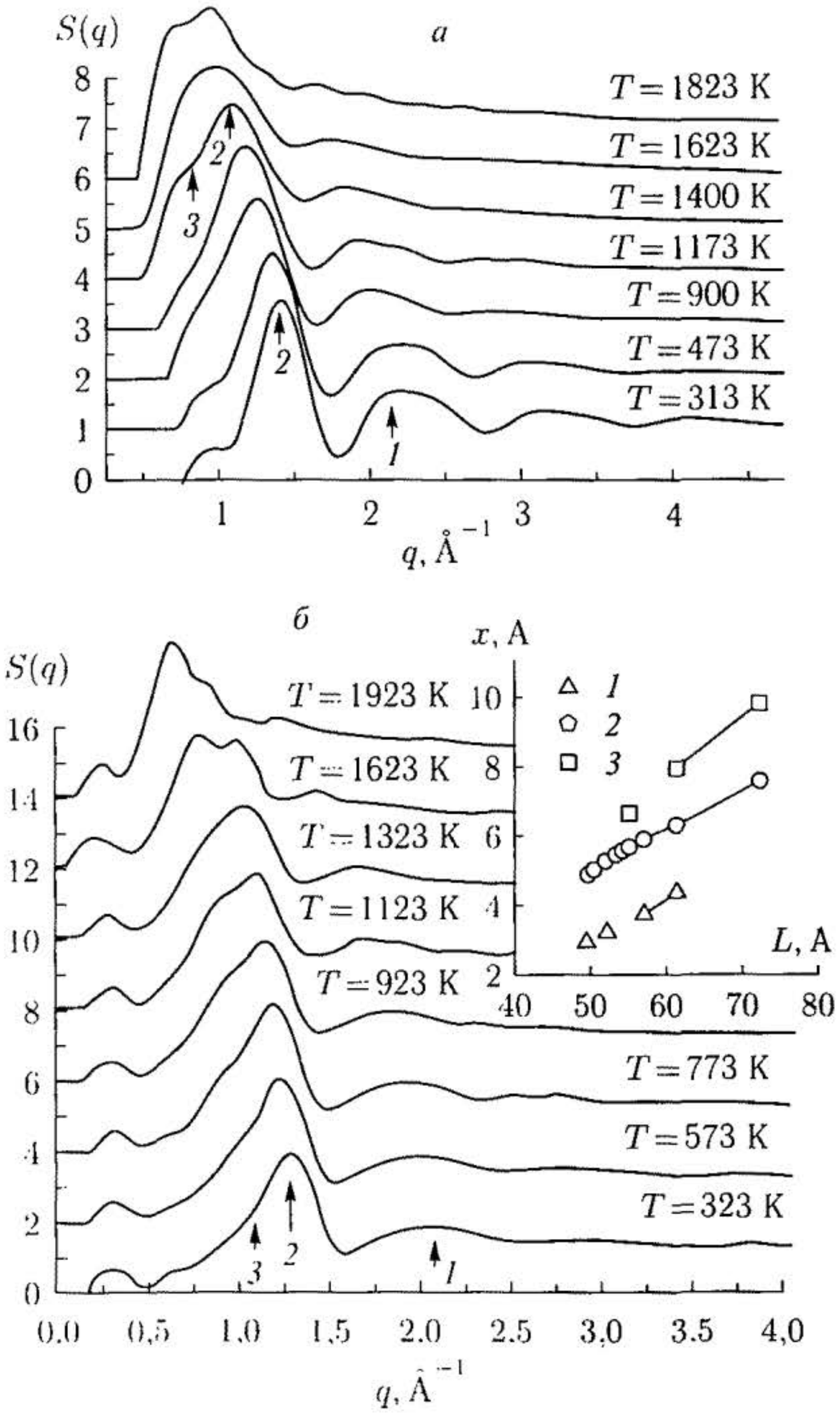


Рис. 2.10. Структурные факторы для симплициальных полостей в расплавах щелочных металлов (*а* – рубидий, *б* — цезий) при различных температурах. На вставке — зависимость характерных масштабов в структуре симплициальных полостей от линейного размера системы

из его положения можно заключить, что он отвечает за полости, разделенные атомной сферой. Смещение положения пика при изменении температуры соответствует уменьшению плотности системы, что указывает на простые масштабные изменения. Можно предположить, что наличие этого пика является обычным для неупорядоченных систем и обусловлено особенностями построения Вороного–Делоне.

Возникновение третьего пика на графике структурного фактора в области высоких температур (структура *3*) свидетельствует о формировании с ростом температуры новой, более протяженной структуры межатомного пространства. При низких температурах этот пик отсутствует. Затем, при повышении температуры, $T = 1173\,\text{K}$ (для Cs), начинается его формирование. При $T' = 1673\,\text{K}$ (для Cs) структуры *2* и *3* представлены в системе примерно одинаково, а вблизи критической температуры преобладает протяженная структура *3*.

Для объяснения возникновения пика *3* нами были построены две модели со случайным распределением а) твердых сфер; б) жестких молекул Cs. Модель твердых сфер — это случайное распределение шаров с радиусами, равными ковалентному радиусу Cs (r_c). В модели молекул система заполнялась парами атомов, лежащими на расстоянии $2 \cdot r_c$. Плотности систем соответствовали реальной плотности расплава при 1673 K.

При сравнении структурных факторов (рис. 2.11) этих моделей и структурного фактора «реального» расплава можно отметить, что пик *2* связан со случайным распределением симплициальных полостей в неупорядоченной структуре, в то время как пик 3 связан с появлением в системе псевдомолекул.

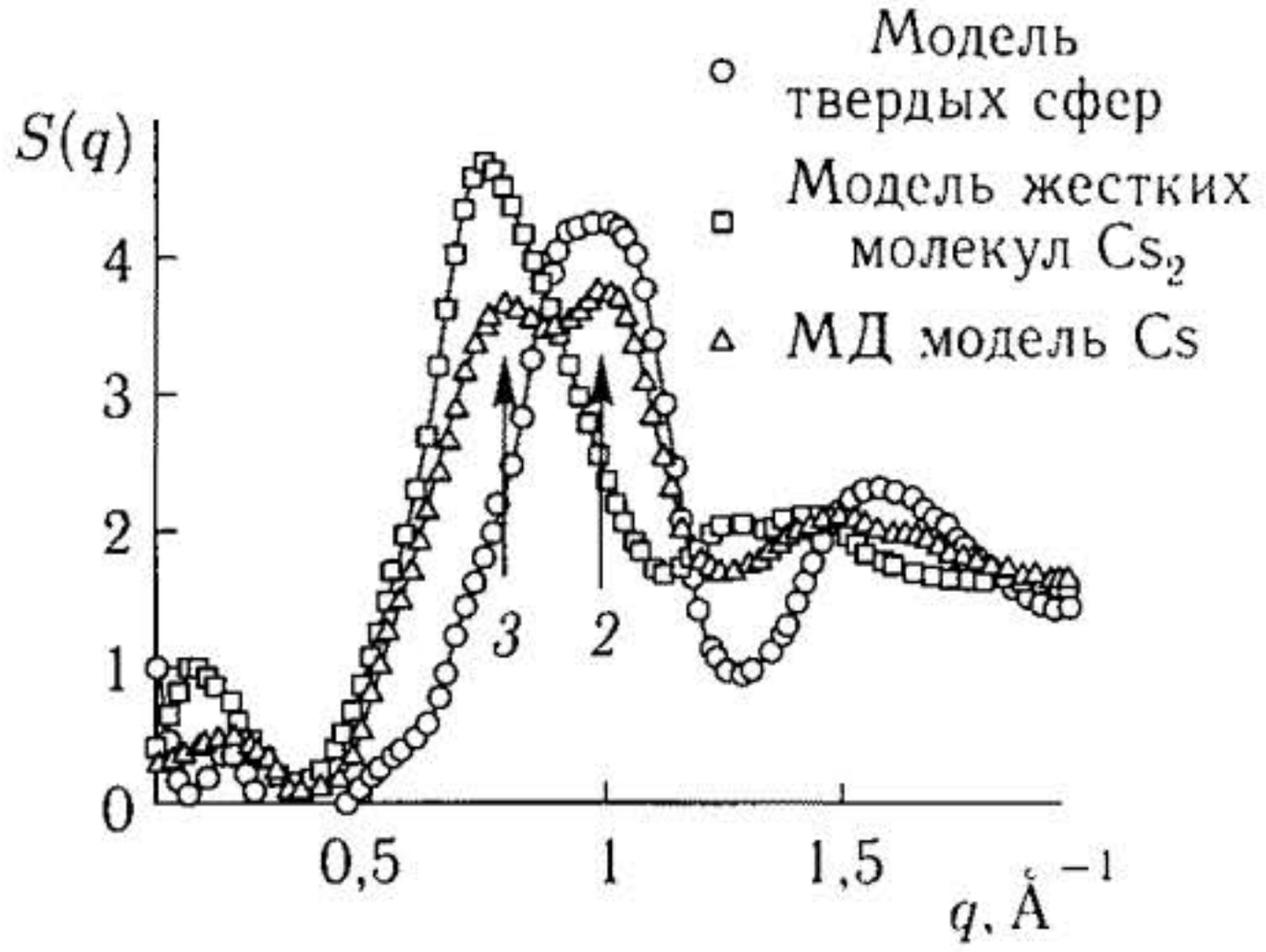


Рис. 2.11. Структурные факторы центров симплициальных полостей в модели твердых сфер, модели жестких молекул и МД модели структуры расплава Cs при температуре 1673 K

Подтверждением возможности образования псевдомолекул и отдельных (химически не связанных) ионов или атомов в структуре расплава можно обнаружить при исследовании размеров симплициальных полостей. На рис. 2.12 приведено распределение симплициальных полостей по размерам.

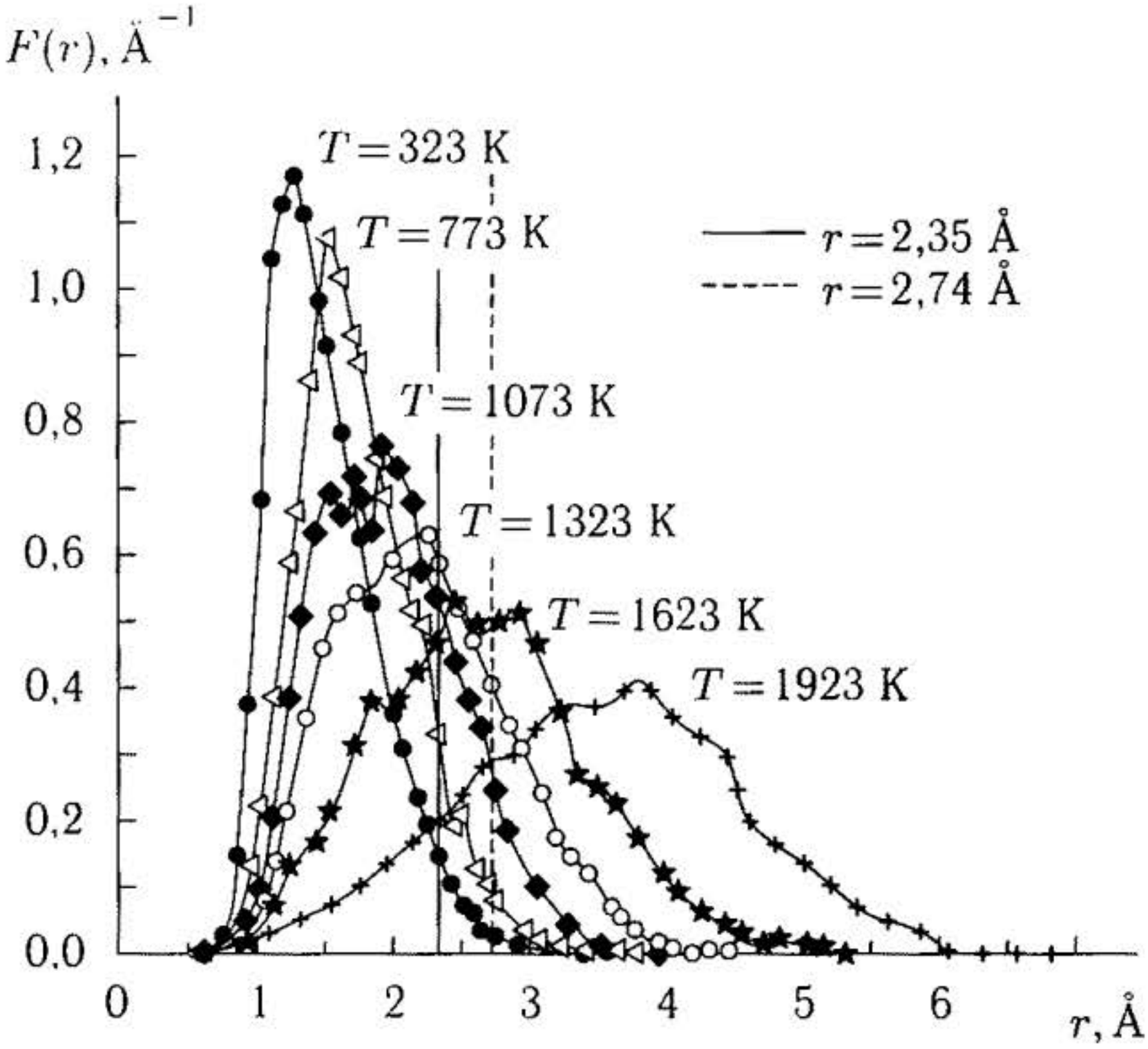


Рис. 2.12. Функции распределения СП по радиусам при различных температурах. Вертикальные линии — характерные радиусы цезия: ковалентный — 2,35 Å, и атомный — 2,74 Å

Можно заметить, что при температурах выше некоторой в системе появляется свободное пространство, превышающее размеры атома, т. е. могут появляются атомные центры, имеющие слабую химическую связь с остальными атомами. При температуре выше 1673 К в цезии появляются симплициальные полости, превосходящие размером димер Cs_2, что говорит о возможности появления в объеме структуры небольших группировок атомов, обладающих независимыми от остальной части свойствами. То есть на атомном уровне расплав щелочного металла при таких температурах представляет собой неоднородное образование и для его описания необходимо использовать представление о смеси различных структурных элементов. В работе [43] использовалось представление расплава щелочного металла при высоких температурах в виде смеси e^-, ионов Me^+ и ионизованных комплексов Me_2^+ оказалось, что такое представление дает объяснение сложной нелинейной зависимости магнитной восприимчивости от температуры [32] при условии, что нагрев расплава приводит к увеличению изолированных (обладающих собственным магнитным моментом) комплексов.

Полная картина структурных превращений, происходящих при нагревании, возможно, такова: вскоре после плавления плот-

ная с небольшой длинной корреляции в расположении симплициальных полостей распадается и начинается постепенное формирование новой структуры с протяженными пустотами. Причем пустоты постепенно достигают таких размеров, что в них размещаются сначала изолированные ионы Me или Me^+, а затем димеры Me_2.

Построение Делоне позволяет исследовать поры, представляющие собой объединение пересекающихся симплициальных полостей. В пору объединяются все сферы, через которые может пройти зонд определенного радиуса (рис. 2.13). Радиусы зонда выбирались равными: r_c — ковалентному радиусу цезия, r_{at} — атомному радиусу атома.

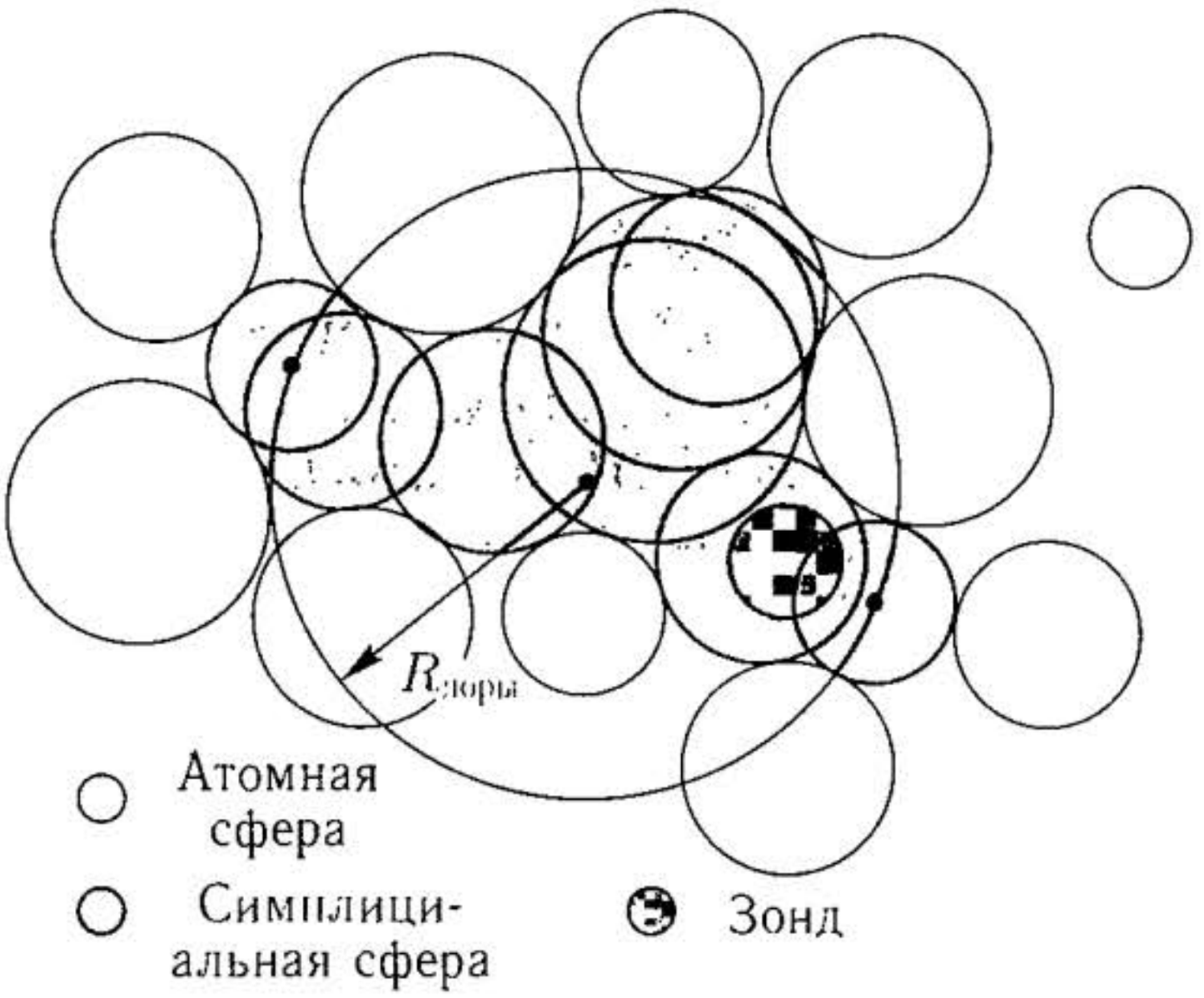


Рис. 2.13. Двумерная иллюстрация способа определения поры и определения ее размера

На рис. 2.14 представлены размеры максимальной поры, возникающей в системе при различных плотностях — правая шкала, и модельный коэффициент диффузии, полученный в работе [54] — левая шкала. Масштабы графиков одинаковы.

Сравнивая коэффициент диффузии, полученный в компьютерном эксперименте, с размерами пор в структуре цезия, можно заключить, что характер изменения коэффициента диффузии хорошо согласуется с изменением размера поры, проходимой для атома цезия. При плотностях меньше 1 г/см^3 размер поры уже ограничивается размерами рассматриваемой модели, а коэффициент диффузии стремительно возрастает.

Отметим образование поры, проходимой для атома цезия и пронизывающей всю систему, при плотностях ниже 1 г/см^3 (температура 1673 K). Структура расплава Cs при высоких тем-

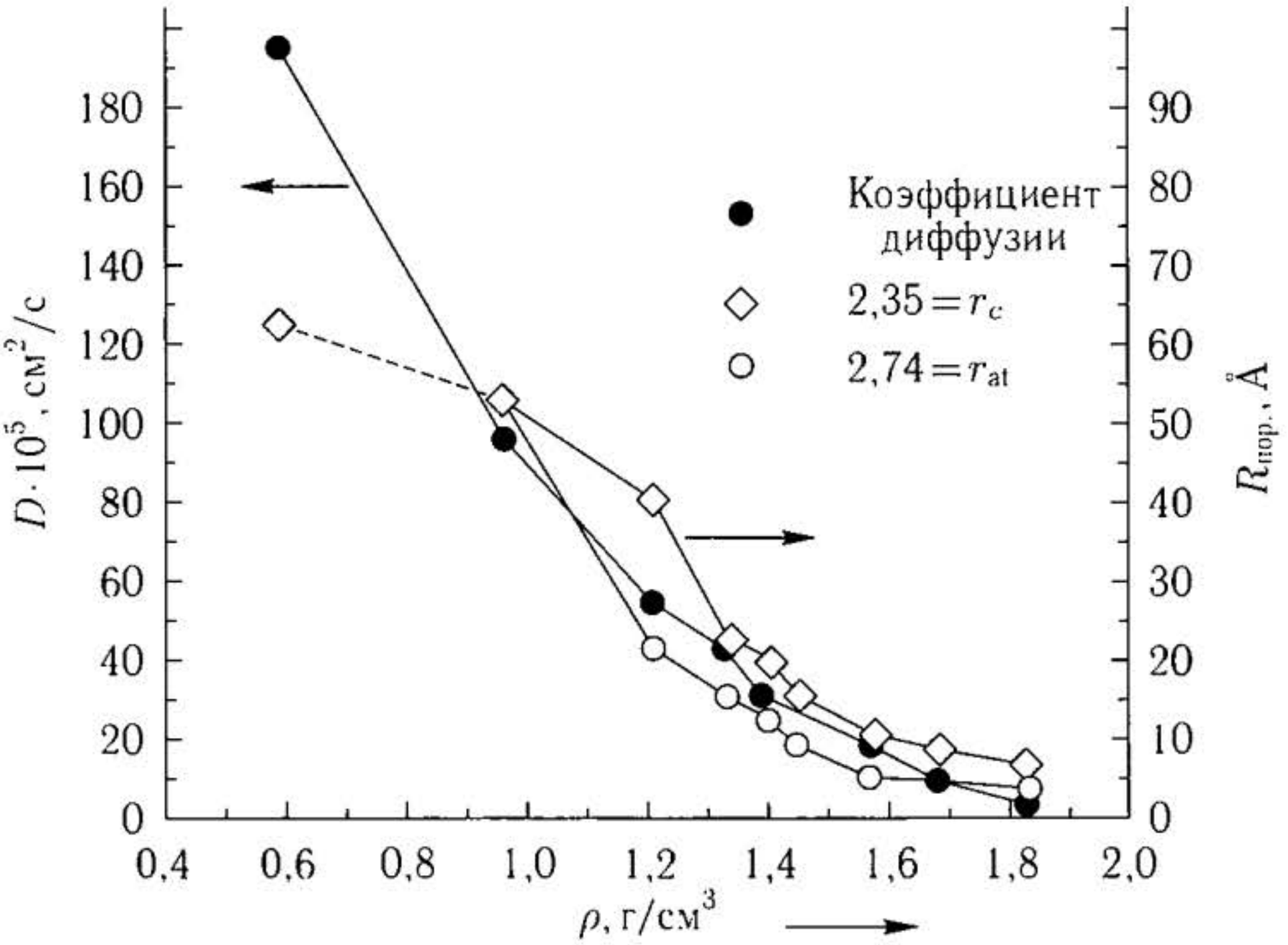


Рис. 2.14. Сравнение коэффициента диффузии [55] с размерами максимальной поры, проходимой для атома Cs, (радиус зонда приведен на графике) при изменении плотности расплава цезия

пературах напоминает «губку» с протяженными каналами, в которых может перемещаться атом. Это, безусловно, должно повлечь значительный рост коэффициента диффузии и, возможно, привести к качественно новому ее механизму. При низких температурах атомы «протискиваются» в щель между другими атомами (в кристаллах), либо диффузия идет за счет смещения кластеров друг относительно друга (плотная жидкость), в то время как при высоких температурах возможно свободное перемещение атома внутри системы на десятки межатомных расстояний.

Было проведено исследование структуры межатомного пространства в расплаве цезия во всем диапазоне существования жидкой фазы. Анализ СФ симплициальных полостей и размера пор позволил определить наличие структурного превращения и определить его температурные границы.

На основе анализа структурного фактора симплициальных полостей в моделях расплавов щелочных металлов для различных температур найдено, что в диапазоне температур 1373–1673 K для Cs и 1673–1873 для Rb происходит качественное изменение атомной структуры расплава. Система переходит от атомной структуры с небольшими в сравнении с размерами атомов полостями к структуре, где сосуществуют поры большого объема и атомы. Найдено, что с ростом температуры отдельные поры укрупняются и сливаются так, что при высокой темпера-

туре появляются макроскопические поры, проходимые для отдельного атома металла. Изменение размера поры, проходимой для атома цезия, находится в хорошем качественном согласии с изменением коэффициента диффузии.

Наши данные по анализу пустот в расплавах щелочных металлов можно рассматривать как подтверждение гипотезы о том, что переход металл–диэлектрик в щелочных металлах является следствием локализации электронов на отделяющихся (слабо взаимодействующих с остальной системой) атомах.

2.4. Построение и исследование структуры оксидных и шлаковых многокомпонентных расплавов

При моделировании МД-методом неметаллических расплавов используется «модель частиц». Большое число экспериментальных данных по свойствам оксидных систем указывает на значительный вклад ионной связи. Это вызвано высокой электроотрицательностью кислорода. Тем не менее, при моделировании ряда оксидов важен учет ковалентной составляющей связи. Ковалентное взаимодействие описывается путем введения трехчастичных потенциалов, работа с которыми резко увеличивает время вычислений. При построении модели оксида со смешанной ионно-ковалентной связью появляется слишком много силовых параметров, расчет которых «из первых принципов» пока выглядит очень трудным делом. Поэтому реальную ситуацию в оксидах приходится упрощать. Выбор чисто ионного варианта имеет значительные преимущества, причем структура и энергия модели хорошо согласовались с опытом.

В последнее время ионная модель некристаллических оксидов применяется довольно широко. Проведено моделирование многих простых и сложных оксидов, а также и других родственных систем (в частности, оксифторидов).

2.4.1. Исходные данные и параметры модели. В данной работе впервые проведено молекулярно-динамическое моделирование 10-компонентного расплава производственного шлака SiO_2–CaO–Al_2O_3–MgO–MnO–Na_2O–TiO_2–K_2O–FeO. Химический состав опытного образца шлака приведен в табл. 2.1.

Построение моделей 10-компонентного шлакового расплава размером 2002 атомов в основном кубе с периодическими граничными условиями вели для четырех температур при фиксированном объеме. Шаг по времени равнялся $0{,}05t_0$, где

Таблица 2.1

Химический состав опытного образца доменного шлака

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	MnO	K_2O	Na_2O	FeO	TiO_2
содерж., масс. %	35,4	13,0	39,0	7,7	0,19	0,89	1,5	0,39	1,01

t_0 — внутренняя единица времени, равная $4{,}072 \cdot 10^{-14}$ с. Длина одного прогона — 1000 шагов. Для получения зависимостей средних квадратов смещения частиц от времени просчитывали 10000–11000 шагов. Для исключения влияния граничных эффектов используются периодические граничные условия Борна–Кармана, при которых рассматриваемая система является псевдобесконечной за счет окружения расчетного куба бесконечным числом его копий.

Плотность брали из полученных нами экспериментальных данных. Температурная зависимость плотности, а также вычисляемой из нее длины ребра основного куба приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Температурная зависимость плотности шлака и длины ребра

№	Температура, К	Плотность, г/см^3	Длина ребра L, Å
1	1643	2,855	29,953
2	1723	2,678	30,599
3	1823	2,472	31,426
3	2000	2,180	32,771

Рассматриваемая модель расплава доменного шлака соответствует реальному составу (см. табл. 2.1). Проведен пересчет этого состава на мольные доли и вычислено число ионов каждого компонента, соответствующее составу. При таких числах ионов массовые проценты в модели равны:

SiO_2 .....35,694;
CaO.....39,437;
Al_2O_3 .....13,139;
MgO.....7,746;
MnO.....0,155;
Na_2O.....0,823;
TiO_2.....1,489;
K_2O.....1,047;
FeO.....0,471.

С учетом этих концентраций вычислено соответствующее число ионов каждого компонента. Они не совпадают с экспериментальными, однако близки к ним для тех компонентов, атомов которых в модели достаточно много.

Данные о составе реального расплава и соответствующих числах ионов на моль и на модель из 2002 атомов приведены в табл. 2.3.

Таблица 2.3

Состав реального шлака и число ионов на моль и на модель

Состав шлака, масс. %	Мол. доля	Число атомов на 2001 моль		Пересчет на модель	
		Me	O	Me	O
$SiO_2 = 35,4$	0,35544	711	1422	272	544
$CaO = 39,0$	0,41956	840	840	322	322
$Al_2O_3 = 13,0$	0,07692	308	462	118	177
$MgO = 7,7$	0,11526	231	231	88	88
$MnO = 0.19$	0,00162	3	3	1	1
$K_2O = 0,89$	0,00570	22	11	8	4
$Na_2O = 1,5$	0,01460	58	29	22	11
$FeO = 0,39$	0,00328	7	7	3	3
$TiO_2 = 1,01$	0,00762	15	30	6	12
Итого	1,00000	2195	3035	840	1162

2.4.2. Выбор потенциалов межчастичного взаимодействия в оксидах. Применимость ионной теории обуславливается значительной разницей электроотрицательностей кислорода (3,5 по Поллингу) и обычных металлов (0,9 у Na, 1,0 у Ca, 1,5 у Al и т. д.). Например, для CaO разность электроотрицательностей составляет $\sim 2,5$ и степень ионности близка к 76%. Для SiO_2 степень ионности равна $\sim 51\%$. Поэтому несколько упрощая ситуацию, можно приписать частице кислорода формальный заряд $-2e$ (e — элементарный заряд), частицам Ca, Al, Si — соответственно, $2e$, $3e$, $4e$.

Потенциалы межчастичного взаимодействия были выбраны в форме Борна–Майера:

$$u_{ij}(r) = \frac{Z_i Z_j e^2}{r} + B_{ij} \exp\left(-\frac{r}{R_{ij}}\right) + \frac{C_{ij}}{r^6}, \qquad (2.27)$$

где r — расстояние между центрами ионов; Z_i — заряд i-го иона в единицах элементарного заряда e; B_{ij} и R_{ij} — параметры отталкивания ионных оболочек частиц i и j; C_{ij} — параметры эффективного диполь-дипольного взаимодействия.

Параметры C_{ij} были подобраны так, чтобы расчетные теплоты образования граничных двойных оксидов согласовались с экспериментальными данными. Диполь-дипольные вклады обычно малы, очень слабо влияют на структуру оксида, и в настоящей работе ими пренебрегли. Величины коэффициентов B_{ij} оцениваются обычно путем подгонки по свойствам соответствующих кристаллов. Что касается коэффициентов B_{ij} для пар катион-кислород, то здесь наиболее простой способ — выбрать параметр так, чтобы получить правильное значение расстояния между ближайшими соседями, известное из дифракционных данных о структуре. Приняли следующую нумерацию компонентов: 1 — Si, 2 — O, 3 — Ca, 4 — Al, 5 — Mg, 6 — Mn, 7 — K, 8 — Na, 9 — Fe, 10 — Ti. Заряды ионов (в той же последовательности) приняли равными 4, −2, 2, 3, 2, 2, 1, 1, 2 и 4. Параметры B_{ij} для различных пар ионов одного знака кроме пар O–O, приняли равными нулю, поскольку эти пары из-за кулоновского отталкивания находятся на большом расстоянии. Для пар Ti–O значение B_{ij} взяли из работы [55], для пар O–O — из работы [56], параметр B (Mn–O) подобран с учетом размеров иона Mn^{2+}. Остальные величины B_{ij} для чисто ионных моделей оксида

Таблица 2.4

Пары ионов и соответствующие им значения B_{ij}

Пары ионов	B_{ij}, эВ
1–2	1729,50
2–2	1231,86
1–3	3283,00
1–4	1479,86
1–5	1441,40
1–6	2536,00
1–7	3844,10
1–8	1814,50
1–9	1900,00
1–10	3218,32

приняты согласно данным [57]. Пары ионов с соответствующими им значениями B_{ij} приведены в табл. 2.4. Все коэффициенты $\rho_{ij} = 0{,}2900$ Å [57].

Расчеты проводили с помощью алгоритма Верле. Шаг по времени равнялся $0{,}05\tau_0$, где внутренняя единица времени $\tau_0 = 4{,}072 \cdot 10^{-14}$ с. Кулоновское взаимодействие учитывали методом Эвальда–Хансена [57].

2.4.3. Структурные характеристики расплава 10-компонентной шлаковой системы по результатам компьютерного моделирования. Основными структурными характеристиками некристаллических многокомпонентных систем являются парные корреляционные функции (ППКФ) $g_{ij}(r)$, описывающие вероятность обнаружения пары частиц сортов i и j на расстоянии r. Они нормированы так, что при $r \to \infty$ все $g_{ij}(r) \to 1$. Эти функции непосредственно рассчитываются в методе молекулярной динамики (МД). Введем обозначения $R_1(\mathrm{ij})$, $g_1(\mathrm{ij})$ — координата и высота первого пика ППКФ для пар ij.

Для всех типов частиц в зависимости от состава получены парциальные парные корреляционные функции (ППКФ), а также интегральная ПКФ от всего расплава. На рис. 2.15 представлены интегральные ПКФ для четырех температур. Прежде всего

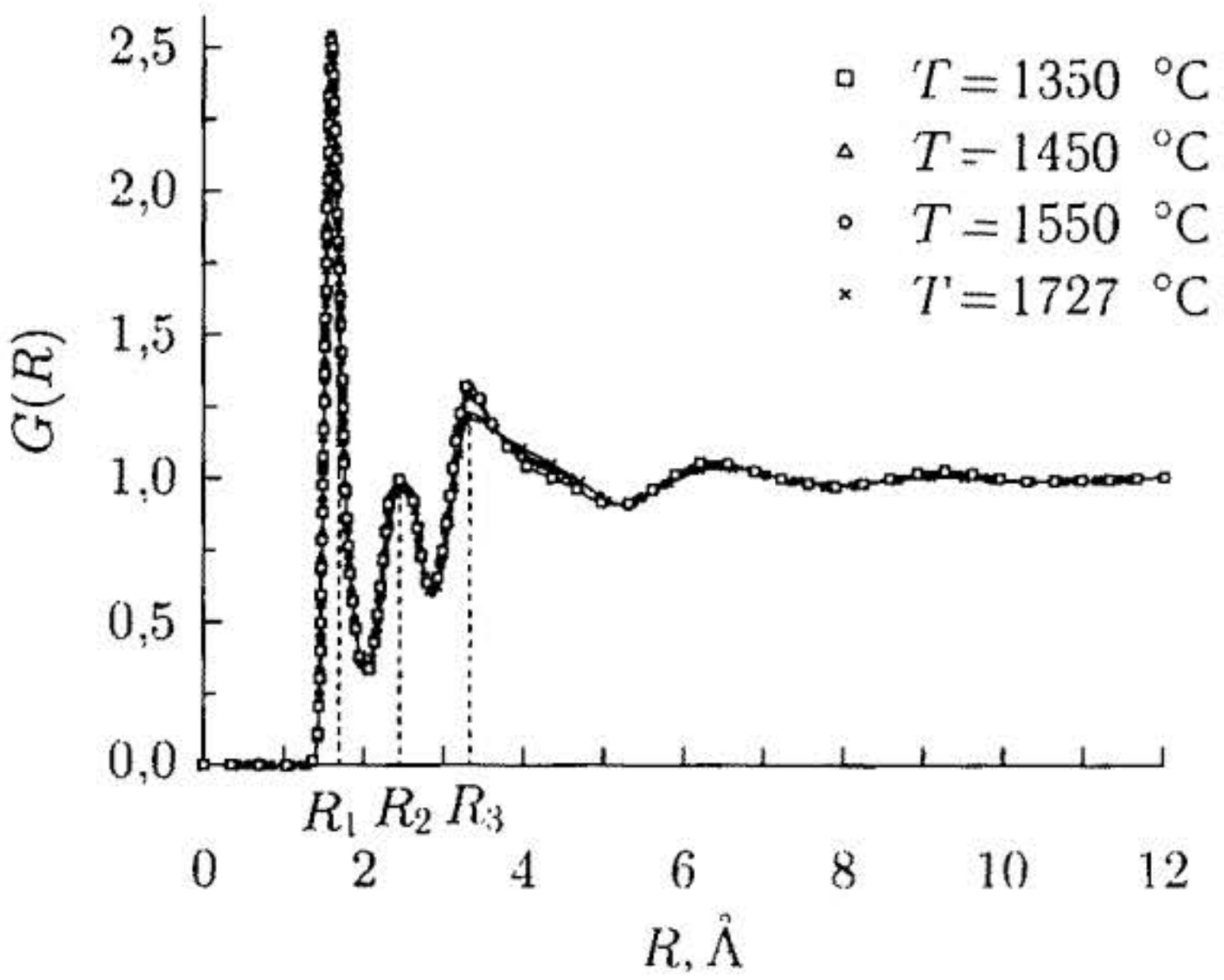


Рис. 2.15. Интегральные ПКФ для четырех температур

следует отметить, что для изученного диапазона 1623–2000 K (1350–1723 °C) температурная зависимость ПКФ крайне незначительна. Положения пиков при всех температурах практически совпадают, а различия по их высоте невелики.

В связи с этим для анализа особенностей атомной структуры можно остановиться на анализе при какой-либо одной температуре, например 1450 °С. Вертикальными линиями отмечено положение трех характерных пиков, которые возникли в результате наложения множества ППКФ.

Пики, обозначенные как $R_1 = 1{,}6$Å, $R_2 = 2{,}6$Åи $R_3 = 3{,}3$Å, представляют характерные расстояния для первых координационных сфер различных оксидов и металлов.

Подтверждением тому может служить набор ППКФ для оксидов, имеющих наибольший массовый процент в исследуемой системе, а именно: Me–O, где Me = Si, Ca, Al, Mg (рисунки 2.16, 1.17). Хорошо видно, что ППКФ достаточно четко структурированы и положения их пиков коррелируют с указанными на этом рисунке положениями пиков R_1, R_2, R_3 из интегральных ПКФ.

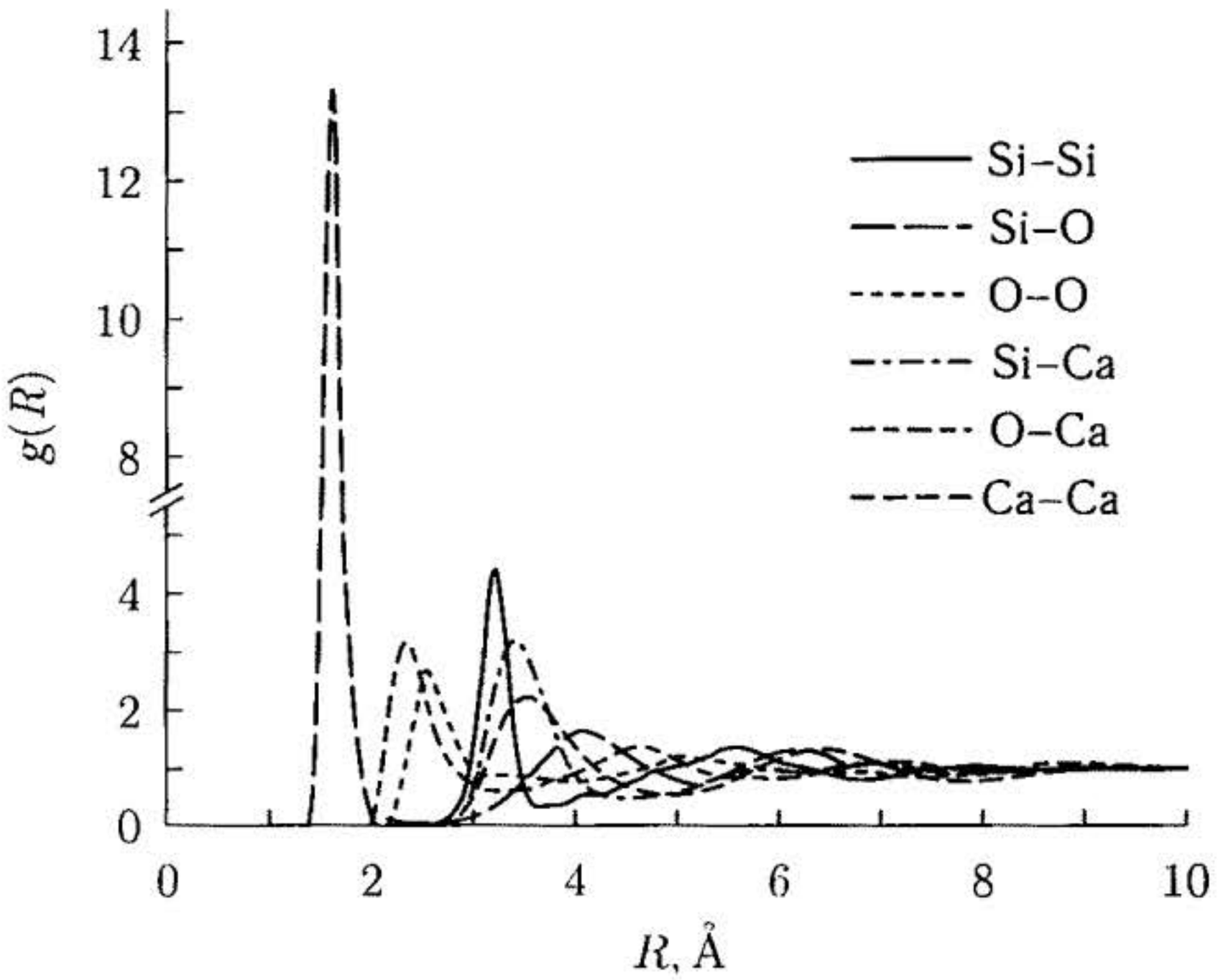


Рис. 2.16. Парциальные парные корреляционные функции оксидов, содержание которых в шлаке превышает 30 % (при 1450 °С)

Все парциальные ПКФ имеют четко выраженные первые пики. Максимальная высота пиков ППКФ наблюдается для связи Si–O (~ 16 отн. ед.), а также Al–O и Mg–O, положение этих пиков соответствует R_1.

С расстоянием R_2 коррелируют пики, характерные для связей Al–O и O–O, имеющие значительно меньшую высоту — порядка 2,5–3 отн. ед.

Для остальных пар Me–O и Me–Me первые пики также явно выражены, но имеют большой разброс по высоте (от 1,5 до 5 отн. ед.). Они формируют атомную структуру, дающую вклад в третий пик интегральной ПКФ, характеризующийся расстоянием R_3. Эти парциальные ПКФ более широкие, чем первые, их полуширина составляет 0,5–1 Å. Все это свидетельствует о слабой корреляции расположения ионов этой группы. Можно полагать, что ионы металла хаотически движутся внутри расплава, находясь преимущественно в кислородном окружении.

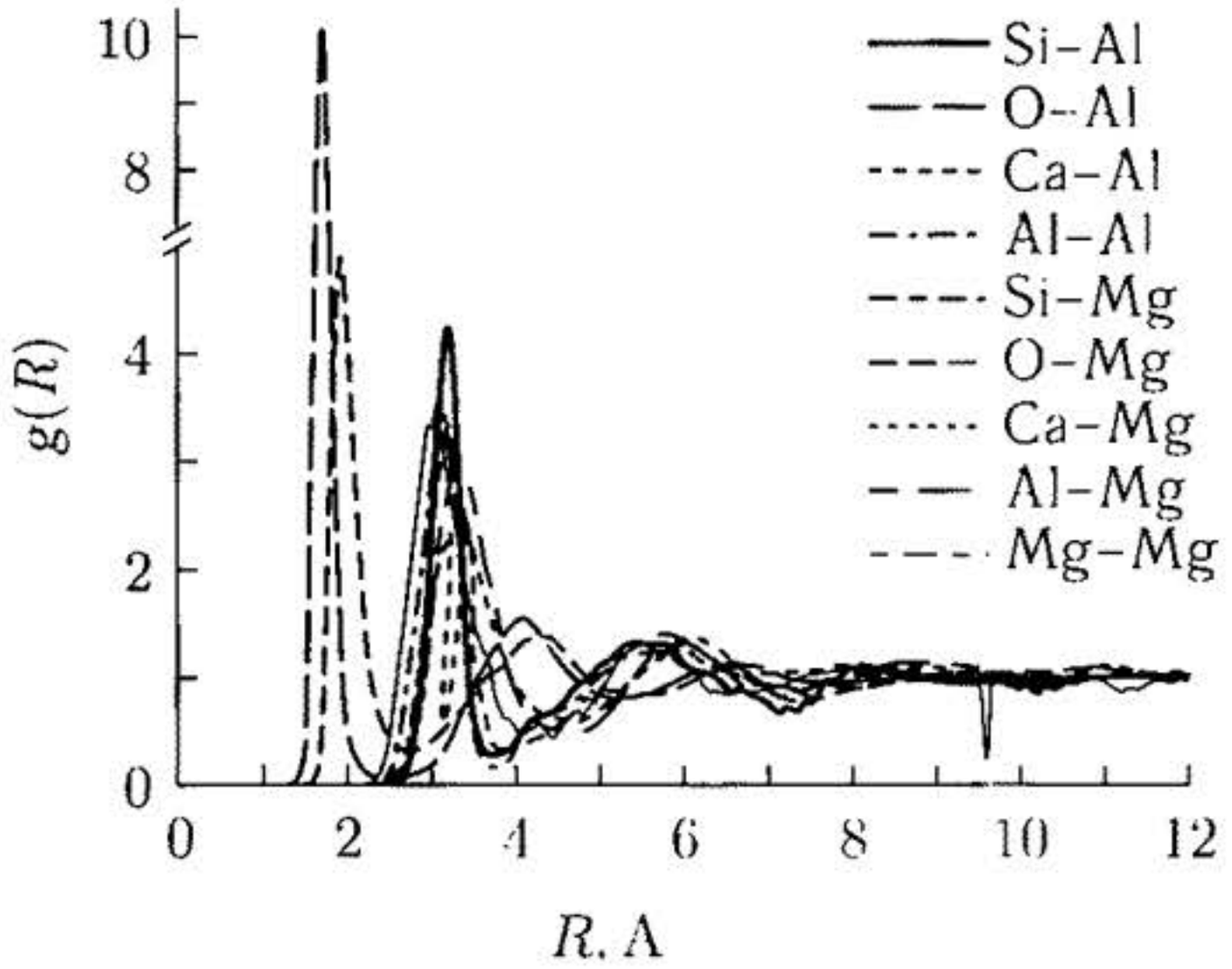


Рис. 2.17. Парциальные парные корреляционные функции оксидов, содержание которых в шлаке превышает 5% (при 1450 °С)

Следует отметить, что положение и высота пиков ППКФ для ряда оксидов, дающих основной вклад в интегральную ПКФ, например, SiO_2, FeO, MgO, MnO, Al_2O_3, Na_2O, хорошо согласуются с данными дифракционного эксперимента для соответствующих расплавов [58].

Существует ряд других важных свойств, которые часто исследуются на моделях. Сюда относится, например, расчет коэффициентов самодиффузии частиц, вязкости, автокорреляционных функций скоростей, потоков и т. д., которые позволяют определить колебательные спектры системы и провести сопоставление с экспериментальными данными по упругому и неупругому рассеянию излучения.

Нами определена диффузионная подвижность частиц в модели, которая оказалась очень мала, что затрудняет ее количественную оценку. Надежные данные для коэффициента самодиффузии можно получить только для ионов натрия и, в меньшей степени, для ионов калия. Заметная диффузия наблюдается

только у ионов натрия, и в меньшей степени у калия, для которых наблюдаются заметные перемещения частиц в МД-прогоне.

Кроме того, единственный в модели ион марганца совершает возвратно-поступательные перемещения на несколько ангстрем вдоль имеющегося в модели «туннеля», причем далеко от этого места не уходит. Аналогичный эффект обнаружен недавно для ионов натрия в модели силиката натрия. Видимо, ионы всех компонентов, кроме сильно связанных ионов кремнекислородной сетки, движутся подобным образом, только эффект не виден, если ионов данного сорта очень много.

На рис. 2.18 представлены парциальные ПКФ для оксидов, массовый процент которых в расплаве не превосходит 5%. Интересно отметить, что хотя концентрация оксидов натрия и калия сопоставима с таковой для оксидов Fe, Ti и Mn, кривые их ППКФ существенно отличаются от трех последних как по высоте, так и по положению пиков и их полуширине.

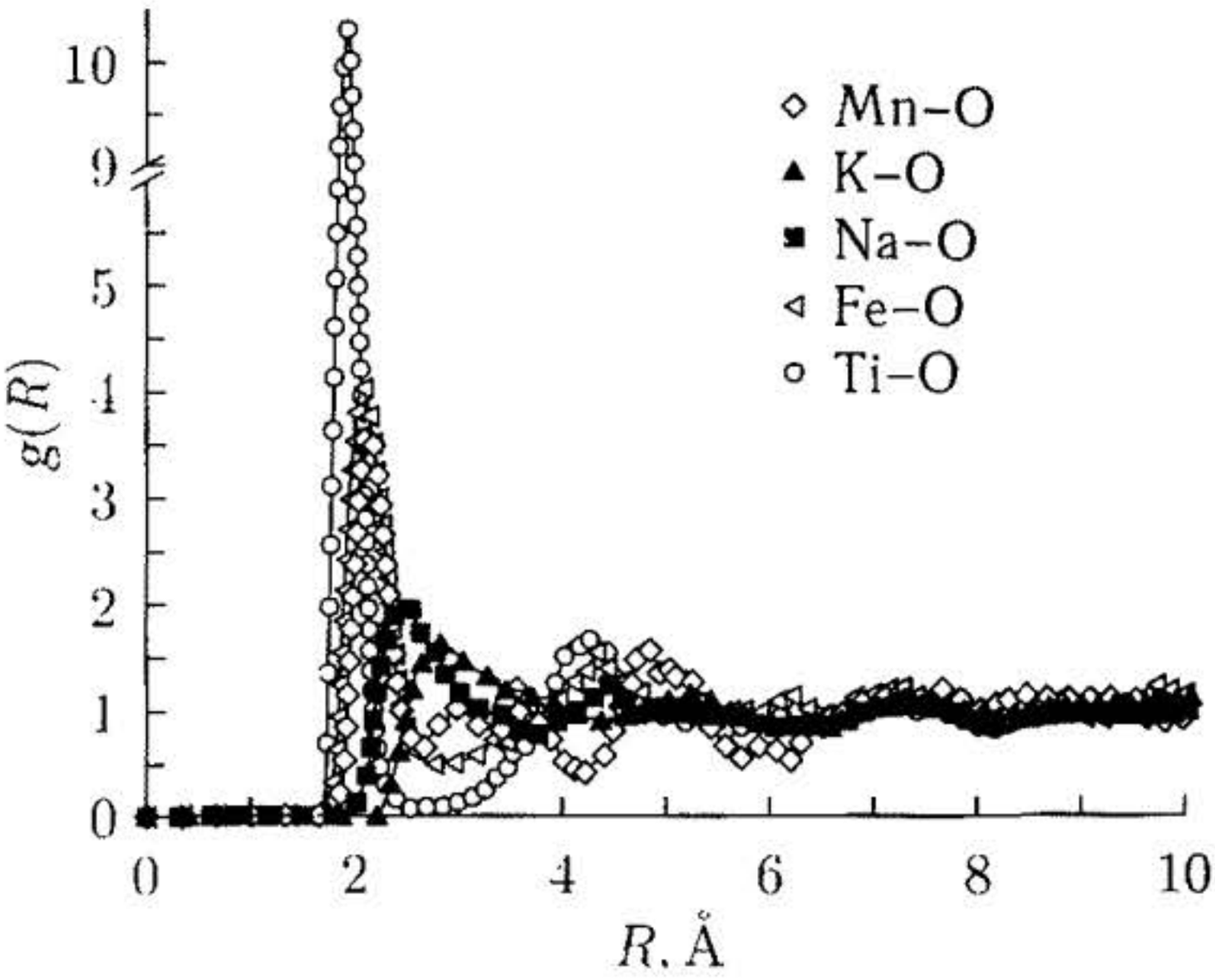


Рис. 2.18. Парциальные парные корреляционные функции оксидов, содержание которых в расплаве не превышает 5% (при 1450 °C)

По виду ППКФ для оксидов щелочных металлов можно полагать, что в них очень слабая корреляция ионов, что вполне может быть причиной повышенной диффузионной подвижности ионов Na и K.

Таким образом, можно говорить о том, что малые количества ранее не учитывавшихся оксидов щелочных металлов могут увеличивать подвижность расплава в широком интервале температур [103–105].

2.5. Многомасштабное моделирование процессов формирования металлических наночастиц

2.5.1. Теоретическое обоснование. Моделирование тех или иных ситуаций, задач или методик решения проблем на сегодняшний день актуально практически в любой отрасли науки и технологии. Не являются исключением и нанотехнологии.

Для успешного применения в нанотехнологиях современных методов теории и моделирования они должны быть значительно усовершенствованы. Методы квантовохимических расчетов и молекулярной динамики должны быть развиты до такой степени, чтобы они могли обеспечить оценку поведения наноразмерных материалов и их характеристик (термофизических, термохимических, электрических, магнитных и реологических).

Оптимизация наноматериалов и наноустройств потребует исследования тысяч вариантов конструирования до получения конечного продукта. При моделировании свойств наноматериалов и наноустройств необходимо учитывать всё разнообразие условий их эксплуатации и окружения, что, в свою очередь, требует изучения и моделирования их поведения в различных масштабах (молекулярный, нано-, мезо- и макроскопический масштабы) до начала производства и использования.

Технические проблемы моделирования наноматериалов усугубляются сложностью моделируемых объектов. Моделируя наноустройства, трудно четко выделить их отдельные компоненты (поскольку их следует рассматривать в качестве составляющих архитектуры более сложных систем) и работа в целом может быть оценена лишь с учетом окружения, а также взаимодействия с макро- и мезомасштабными элементами.

Развитие работ по многомасштабному моделированию в значительной степени будет определять будущее российской наноиндустрии в связи с тем, что без опоры на компьютерное прогнозирование двигаться в этой сложной области невозможно. Многоуровневость свойственна большинству объектов и, в первую очередь, природных. Конечно, для каждого масштаба характерны свои особенности: различны механические свойства, электрические и оптические свойства и т. д. Исследователи сейчас используют разумный подход, предусматривающий разделение масштабов, описание процессов, происходящих в разных масштабах, и сращивание решений, относящихся к соседним масштабам. Для цепочки возрастающих масштабов, начиная с микромасштаба или какого-либо из макромасштабов, этот многомасштабный подход хорошо разработан, например, в механике сплошных

сред, его необходимо видоизменить, введя в цепочку масштабов и наномасштаб, и учесть, что здесь применение даже многих традиционных моделей имеет свою специфику. Затем нужно производить сращивание решений, описывающих процессы в разных масштабах. Сочетание моделирования и эксперимента позволяет сократить объем трудоемких и дорогостоящих экспериментов.

Для решения самосогласованных систем дифференциальных уравнений необходимо развить единый вычислительный комплексный подход, объединяющий вычислительную химию, электронику, микромеханику и физику. Пример: проблема лазерного диода, теоретическое описание которого требует решения полной и самосогласованной системы уравнений Шокли, уравнений Максвелла и уравнений Шредингера для квантовой ямы.

2.5.2. Применение методов многомасштабного моделирования для описания процесса формирования металлических наночастиц. Методы получения металлических наночастиц весьма разнообразны, и можно говорить о значительном прогрессе в области нанотехнологий, достигнутом за последние годы. Одним из самых производительных способов является метод газофазной конденсации. Данный способ заключается в испарении металла в охлаждаемой камере, содержащей инертный газ с низкой плотностью. Установка для получения металлических наночастиц представляет собой вакуумированную камеру, через которую продувается инертный газ, обычно Ar, и поддерживается давление около 100 Па. На дне камеры установлена ванна с расплавом требуемого металла, которая разогревается до температур 800–2300 K. Частицы испаряющегося металла уносятся мощными конвективными потоками и охлаждаются при столкновении с молекулами инертного газа. Понижение температуры ведет к быстрому снижению равновесного давления пара P_s и вызывает появление высоких степеней пересыщения S, что способствует быстрому образованию критических зародышей и росту кластеров, которые затем достигают стенок камеры и осаждаются на них [65–67].

Для количественного описания процессов газофазного синтеза наночастиц и оптимизации режимов работы подобной установки необходимо одновременно учитывать макропараметры (конвективные течения, потоки теплоты, диффузия компонентов) и микропараметры (скорости образования, роста, агрегатное состояние кластеров), т. е. для решения данной задачи требуется применение многомасштабного метода моделирования. Многомасштабное моделирование может быть осуществлено на основе

сочетания методов классической молекулярной динамики для описания быстрых процессов (типа взаимодействия наночастиц различных размеров), которые протекают на атомном масштабе времени и пространства, и методов теории непрерывной среды для описания конвективного движения потоков частиц в поле температурных градиентов, создаваемых в реакторе для их синтеза.

Математическая модель явления представляет собой систему дифференциальных уравнений в частных производных:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial \rho \mathbf{V}}{\partial t} + \nabla (\rho \mathbf{V} \otimes \mathbf{V}) = -\nabla P + \nabla \left(\eta \left(\nabla \mathbf{V} + \nabla \mathbf{V}^T\right)\right) + \rho \mathbf{g}, & (a) \\ \dfrac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla (\rho \mathbf{V}) = 0, & (b) \\ \dfrac{\partial \rho T}{\partial t} + \nabla (\rho \mathbf{V} T) = \nabla (\varkappa \nabla T) + Q, & (c) \\ \dfrac{\partial \rho C_{\mathrm{Ar}}}{\partial t} + \nabla (\rho \mathbf{V} C_{\mathrm{Ar}}) = \nabla (\rho D \nabla C_{\mathrm{Ar}}), & (d) \\ \dfrac{\partial \rho C_{\mathrm{M}_n}}{\partial t} + \nabla \left(\rho \mathbf{V} C_{\mathrm{M}_n}\right) = -\nabla \left(J_{\mathrm{M}_n}\right) + \rho R_{\mathrm{M}_n}, & (e) \end{cases} \tag{2.28}$$

здесь (a) — уравнения сохранения количества движения газовой смеси, (b) — уравнение сохранения массы, (c, d, e) — уравнения теплопроводности и диффузии, записанные в пренебрежении перекрестными эффектами, и приняты следующие обозначения: $\mathbf{V}$ — вектор скорости газовой смеси, ρ, η — ее плотность и динамическая вязкость, Q — плотность тепловыделения, связанного с образованием кластеров, $C_{\mathrm{Ar}}, C_{\mathrm{M}_n}$ — массовые доли компонентов: Ar — аргона, M_n — кластеров, содержащих n атомов, J_{M_n} — диффузионные потоки кластеров, R_{M_1} и R_{M_n} — рост массовых долей атомов металла и соответствующих кластеров в расчете на единицу объема.

Диффузионные потоки для аргона и металлических кластеров в $(2.28\,d, e)$ рассчитываются как при диффузии в системе жестких сфер. Величина Q в $(2.28\,c)$, связанная с выделением скрытой теплоты конденсации, вычисляется по формуле $Q = q \cdot (N_1 - N_2)$, где q — теплота конденсации в расчете на один атом металла, N_1 — число присоединившихся к кластерам, а N_2 — число оторвавшихся от кластеров атомов металла в расчете на единицу времени и объема. Пространственная область, в которой решаются уравнения (2.28), представляет собой цилиндрический сосуд, радиус которого равен $R = 0{,}5$ м, высота — $H = 0{,}5$ м, испаритель располагается снизу симметрично отно-

сительно оси, его радиус равен $R_c = 0{,}1$ м. Температура стенок поддерживается равной 300 К, температура кипящего металла — 1860 К.

Параметрами, необходимыми для выполнения моделирования методами газодинамики, являются скорость образования и роста кластеров в пересыщенном металлическом паре. К сожалению, эти параметры имеют сложную зависимость от размеров кластеров и параметров среды, а классическая теория зародышеобразования, предложенная Беккером и Дёрингом [66], только качественно может описать данные зависимости. Более общие теории — теория гетерогенных флуктуаций Я. И. Френкеля [68] и динамическая теория нуклеации Я. Б. Зельдовича [69] требуют знания параметров, которые относятся к вероятностным процессам столкновения кластеров различных размеров и, следовательно, не могут быть получены с количественной точностью в эксперименте. Один из возможных выходов — использование метода молекулярной динамики, т. е. непосредственного моделирования роста кластеров в пересыщенном паре.

Серьезная проблема при получении параметров зарождения и роста нанокластеров методом молекулярной динамики заключается в невозможности получить микроскопические (атомные) параметры непосредственно для условий в рабочей камере, так как для реальных плотностей металлического пара ($\approx 0{,}02$ кг/м^3) процессы зарождения кластеров проходят за время порядка десятков — сотен микросекунд, что превосходит вычислительные возможности метода молекулярной динамики (МД) даже при использовании мощных многопроцессорных вычислительных кластеров. Отсюда вытекает необходимость построения мезоскопической (промежуточной) модели, которая корректно воспроизводит результаты МД с одной стороны и имеет настолько высокую скорость получения результатов, что ее можно использовать как часть программы, решающей уравнения (2.28).

Для построения мезоскопической модели необходимо: первое — изучить динамику формирования и роста кластеров, их структуры и свойств для приемлемых с точки зрения МД-моделирования, плотностей, при которых возможно получение статистически достоверных результатов; второе — описать закономерности процессов зарождения и роста кластеров в зависимости от температуры и плотности мономеров для построения реалистичного прогноза в области низких плотностей металлического пара.

Основой для построения мезоскопической модели была взята модель, согласно которой пар состоит из смеси мономеров и кла-

стеров, содержащих различное количество молекул [70, 71]. Кластеры способны расти, присоединяя атомы или другие кластеры, а также распадаться на кластеры меньшего размера или отделять мономер. Общее уравнение динамики процесса выглядит как

$$\frac{\partial C_n}{\partial t} = \sum_{k=1}^{n-1} \beta_{n-k,k} C_{n-k} C_k - \sum_{k=1}^{\infty} \beta_{n,k} C_n C_k + \\ + \sum_{k=n+1}^{\infty} \alpha_{k-n,k} C_{k-n} C_n - \sum_{k=1}^{\infty} \beta_{n-k,k} C_{n-k} C_k, \quad (2.29)$$

здесь C_n — концентрация кластеров, состоящих из n атомов, $\beta_{n,k}$ — частота объединения кластеров из n и k атомов, $a_{n,k}$ — частота распада кластеров из n атомов на кластеры из k и $n-k$ атомов. Коэффициенты α и β можно представить как произведение вероятностей распада и слияния кластеров на частоту их столкновений, определяемую из молекулярно-кинетической теории. Вероятности роста и распада кластеров при столкновениях это те параметры, которые можно получить из микроскопического моделирования методом МД.

Моделирование методом молекулярной динамики проводилось в пакете LAMMPS [72]. Для МД-моделирования использовалась система, состоящая из атомов металла (Cu) и буферного газа (Ar). Взаимодействие атомов Cu описывалось EAM-потенциалом [73], учитывающим парные и непарные взаимодействия в металле. Взаимодействия Ar–Ar и Cu–Ar описывались потенциалом типа Леннарда–Джонса. Считалось, что атомы Cu принадлежат одному кластеру, когда расстояние между ними менее 2,7 Å, что на 10% больше, чем равновесное расстояние в кристаллической меди и на 20% больше, чем в молекуле Cu_2. Принадлежность атомов кластеру проверялась каждые 5 шагов (0,02 пс) и записывалась в файл для последующего анализа.

Размеры ячейки подбирались для задания начальной плотности металлического пара (0,72–0,09 кг/м^3) в расчете на 10 000 атомов металла. Первоначально система перемешивалась при высокой температуре, а затем температура уменьшалась. Дальнейшее регулирование температурного режима осуществлялось только через столкновения с атомами буферного газа, которые постоянно поддерживались при определенной температуре. Такой процесс охлаждения отвечает условиям получения кластеров, когда скрытая теплота отводится только от поверхности кластера посредством столкновения с холодными атомами буферного газа. Нами были изучены модели, буферный

газ в которых поддерживался при температурах 300 К, 500 К, 700 К, 1000 К, 1500 К, 2000 К, так как эти температуры полностью покрывают диапазон температур в рабочей камере производственной установки.

Для задания условий нуклеации и роста кластеров были испробованы 2 режима поддержания числа частиц в системе: 1) постоянное число атомов металла в модельной ячейке, 2) атомы металла добавляются в ячейку по мере образования кластеров. Начальная стадия нуклеации проходит в первом и втором случаях одинаково, однако в первом случае процесс после стадии нуклеации очень быстро выходил на насыщение, когда все атомы металла формировали один или несколько кластеров и дальнейший их рост прекращался. Во втором случае после стадии нуклеации следует стадия роста кластеров за счет газа из мономеров, что является более корректным при описании реального процесса.

На основании кривых зависимости потенциальной энергии системы от времени (рис. 2.19), зависимости числа кластеров от времени (рис. 2.20) и зависимости размера максимального кластера от времени (рис. 2.21) можно сделать следующие выводы.

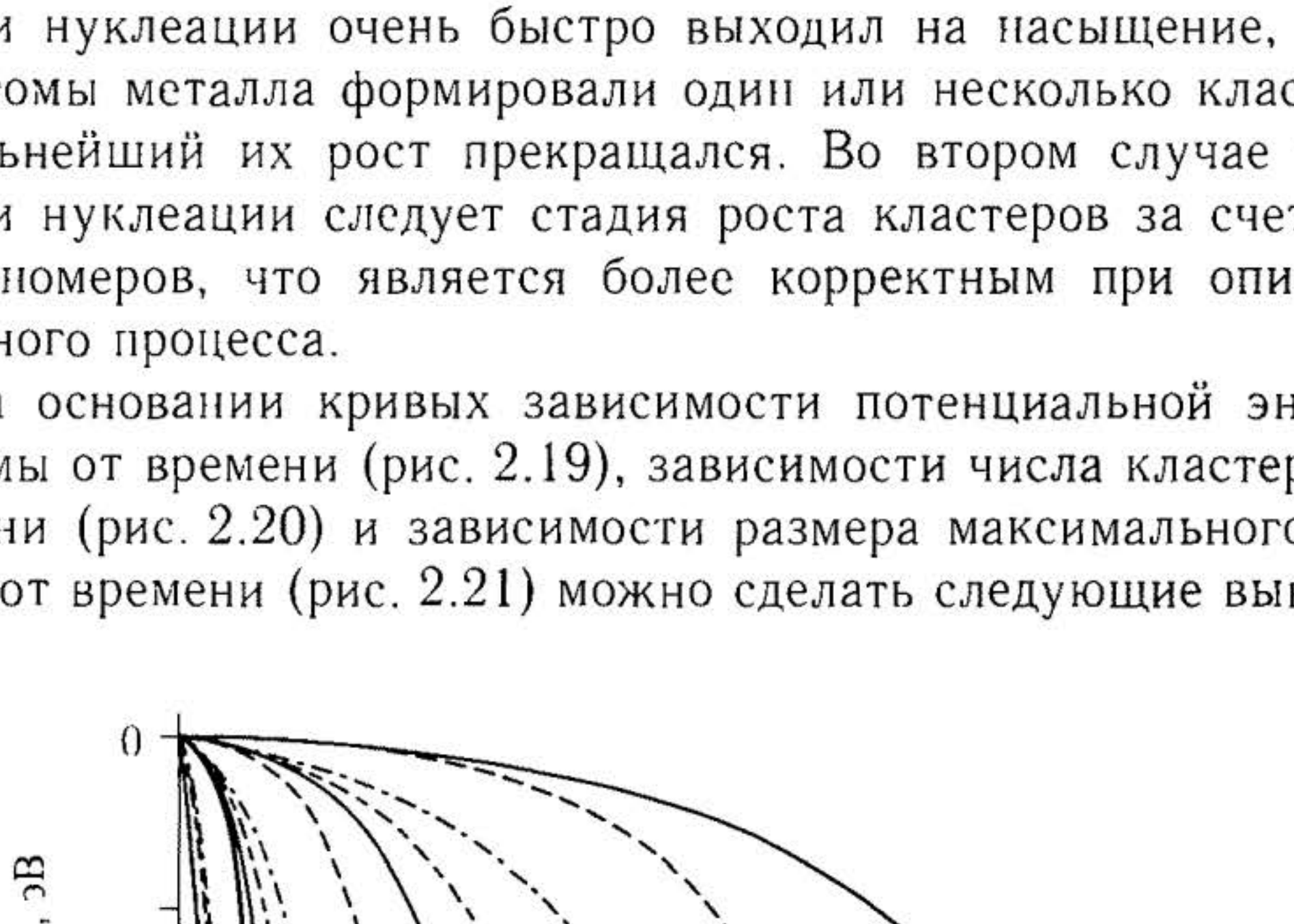


Рис. 2.19. Зависимость потенциальной энергии системы от времени с начала моделирования для различных плотностей системы и различных температур (300 К, 1000 К, 1500 К, 2000 К). Жирной линией выделена система ($T = 300$ К, $\rho = 0{,}39$ кг/м^3) для которой построены рис. 2.20–2.22

1. Уже на молекулярном уровне существует разделение между нуклеацией (зарождением кластеров) и их ростом. В первом процессе зависимость потенциальной энергии от времени описывается выражением $E_{pot}(t) \sim -\exp(t/\tau)$, а во втором — линейной зависимостью вида $E_{pot}(t) \sim -kt$.

2. Поведение системы в области нуклеации (от 0 до 52 нс, рис. 2.22 *а, б, в*) соответствует представлениям Френкеля [68] о наличии гетерофазных флуктуаций в пересыщеном паре, которые приводят к распределению кластеров по размерам $C_n \sim \exp(-\Delta G_n/kT)$, где ΔG_n — изменение энергии Гиббса при образовании кластера размера n из газовой фазы. Это положение полностью соответствует графикам рисунков 2.20, 2.21, на которых видно, что за первые 40 нс число кластеров растет по экспоненциальному закону (рис. 2.20), а размер максимального кластера практически не изменяется (рис. 2.21).

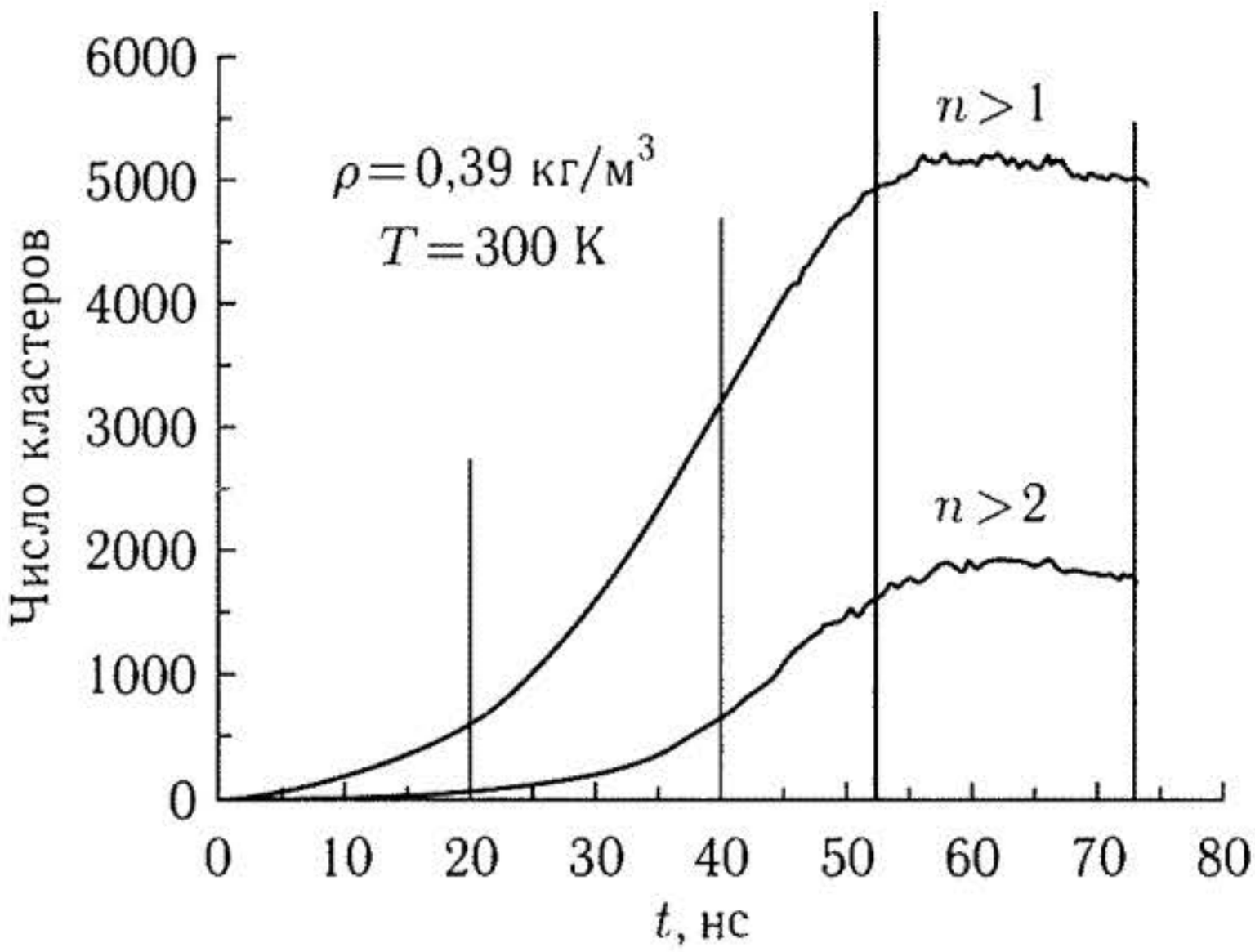


Рис. 2.20. Зависимость числа кластеров, состоящих из 2-х и более атомов ($n > 1$), и числа кластеров, состоящих из 3-х и более атомов ($n > 2$), от времени. Вертикальные линии соответствуют временам, для которых приведены снимки расположения атомов

Из того, что потенциальная энергия любого кластера меньше, чем энергия пара, и переход системы к статистически равновесному распределению сопровождается постоянным уменьшением потенциальной энергии, можно заключить, что количество связей в системе постоянно увеличивается, т. е. в системе идет направленная кластеризация. При этом скорость кластеризации до момента образования критического зародыша определяется потенциальным барьером свободной энергии $\Delta G_{n(\text{крит})} > 0$, удерживающим систему от лавинной кластеризации. Наличие этого

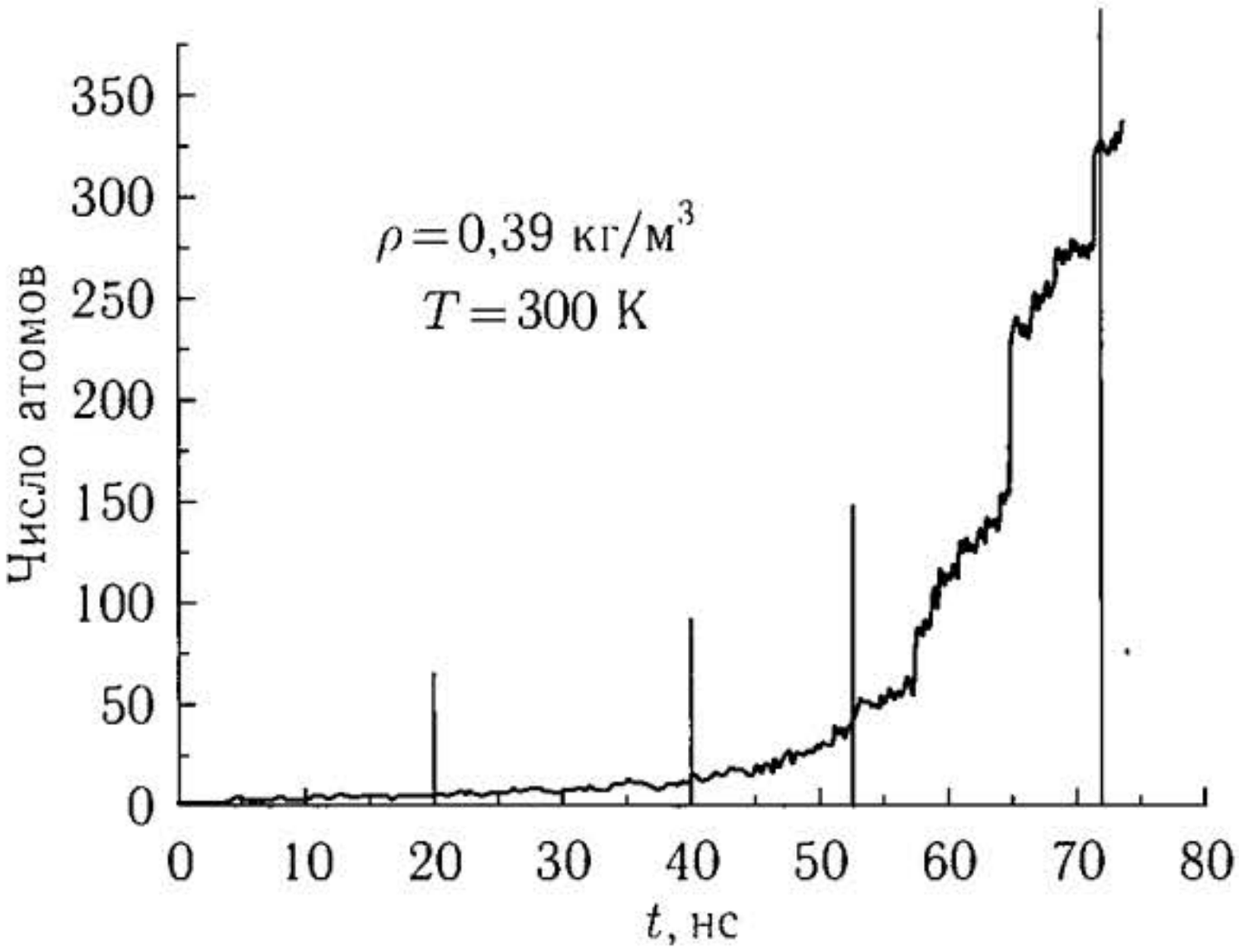


Рис. 2.21. Зависимость размера максимального кластера от времени. Вертикальные линии соответствуют временам, для которых приведены снимки расположения атомов

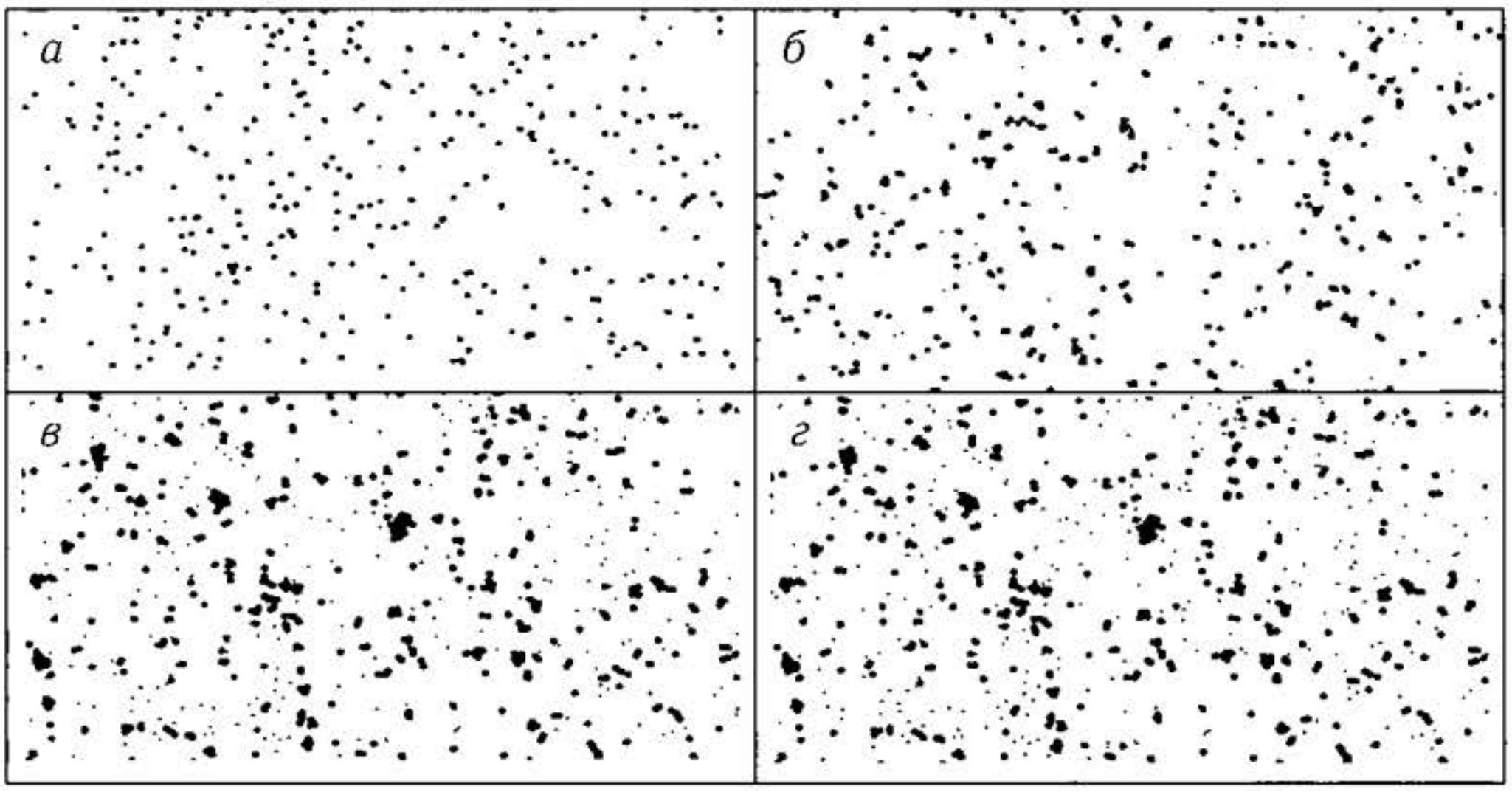


Рис. 2.22. Положение частиц в модели ($T = 300$ K, $\rho = 0{,}39$ кг/м^3) при различных значениях времени: *а* — 20 нс, *б* — 40 нс, *в* — 52 нс, *г* — 72 нс. Крупные синие точки — атомы металла, мелкие зеленые точки — атомы инертного газа

барьера определяет тепловую неустойчивость малых кластеров и целиком связано с энтропийным вкладом в свободную энергию. Преодоление энергетического барьера происходит постепенно в соответствии с динамической теорией нуклеации Зельдовича [69] (рис. 2.22 *б*, *в*, *г*), а дальнейший рост кластеров идет из частично кластеризованной системы. Эти результаты подтверждают теорию Френкеля [68] и показывают возможность образования большого числа зародышей (рис. 2.22 *г*) и более интенсивной нуклеации в сравнении с классической теорией,

в которой считается, что рост кластеров идет из одноатомного газа.

На рис. 2.23 представлен график зависимости величины потенциального барьера ΔG_n от числа атомов в кластере, который был вычислен через квазиравновесное распределение кластеров по размерам: $\Delta G_n = \text{const} - kT \ln(C_n)$, где const — константа,

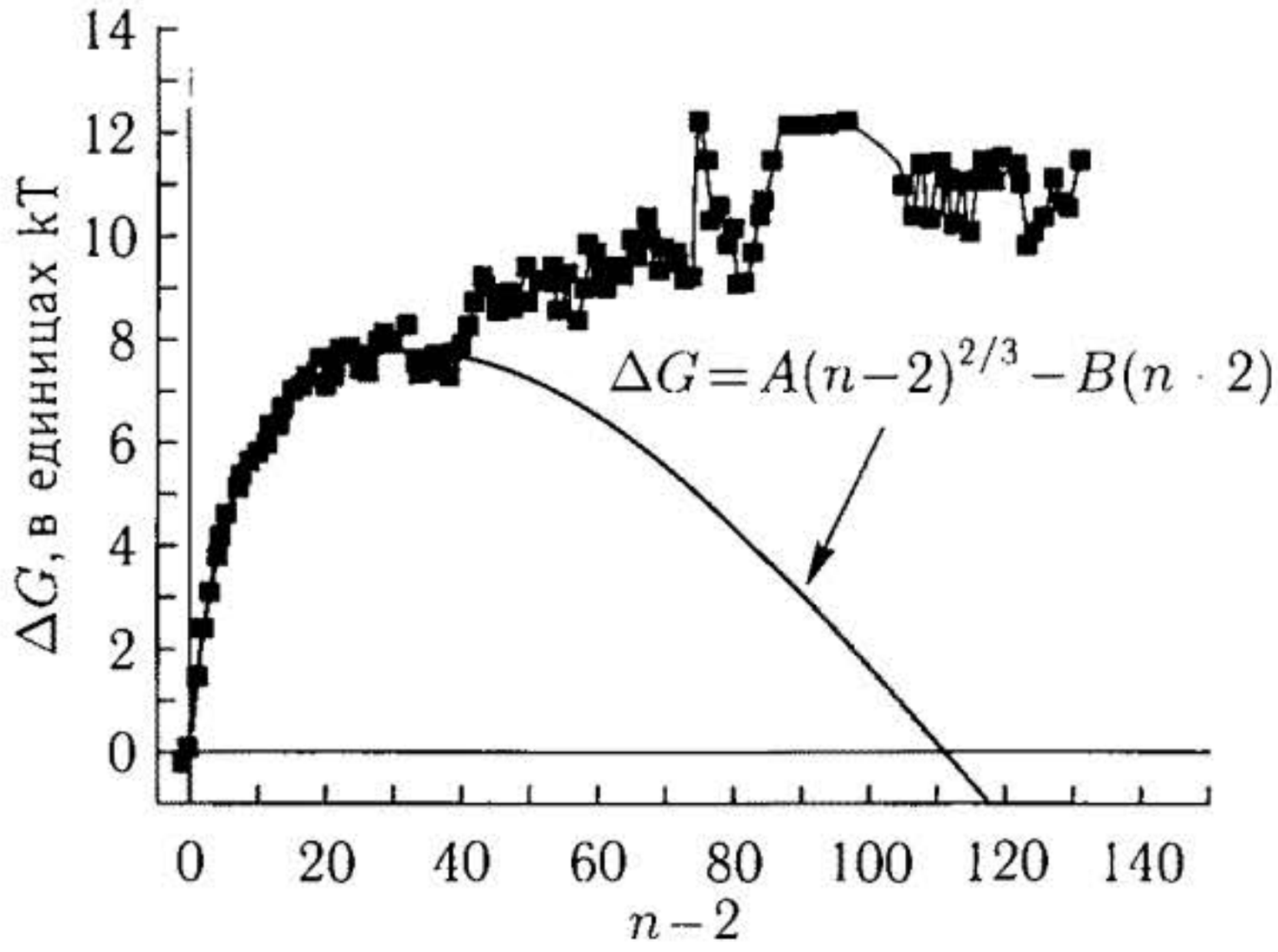


Рис. 2.23. Зависимость свободной энергии от размера кластера. За начало отсчета принята энергия димеров

определяющая начало отсчета энергии, а C_n — концентрация кластеров размера n. Для кластеров с размером, больше критического, используемый способ оценки свободной энергии не применим, так как распределение больших кластеров по размерам не является равновесным. Согласно полученной зависимости разница в энергии между мономерами и димерами очень незначительная, т. е. димеры являются уникальными образованиями и не могут рассматриваться в рамках классической теории. Для кластеров с числом частиц, большим 2, зависимость энергии кластера хорошо описывается уравнением классического вида [66]:

$$\Delta G_n = A(n-2)^{2/3} - B(n-2), \qquad (2.30)$$

где A и B — постоянные коэффициенты, отвечающие за ее поверхностную и объемную части. Аналитическая зависимость коэффициента роста β/α (отношение числа актов роста к числу актов распада), может быть получена из выражения для свободной энергии (2.30) и имеет вид

$$\frac{\beta}{\alpha} = S' \exp\left(-\frac{2A}{kT} n^{-1/3}\right), \qquad (2.31)$$

$S' = P/P_{\text{нас}}$ — пересыщение, n — число атомов в кластере.

Коэффициент роста β_n/α_n (отношение числа актов роста к числу актов распада) для кластеров определенного размера можно получить, непосредственно накапливая статистику при МД-моделировании. Сравнение теоретической зависимости (сплошная кривая) и данных МД-эксперимента приведено на рис. 2.24. Можно заметить, что теоретическая кривая монотонно

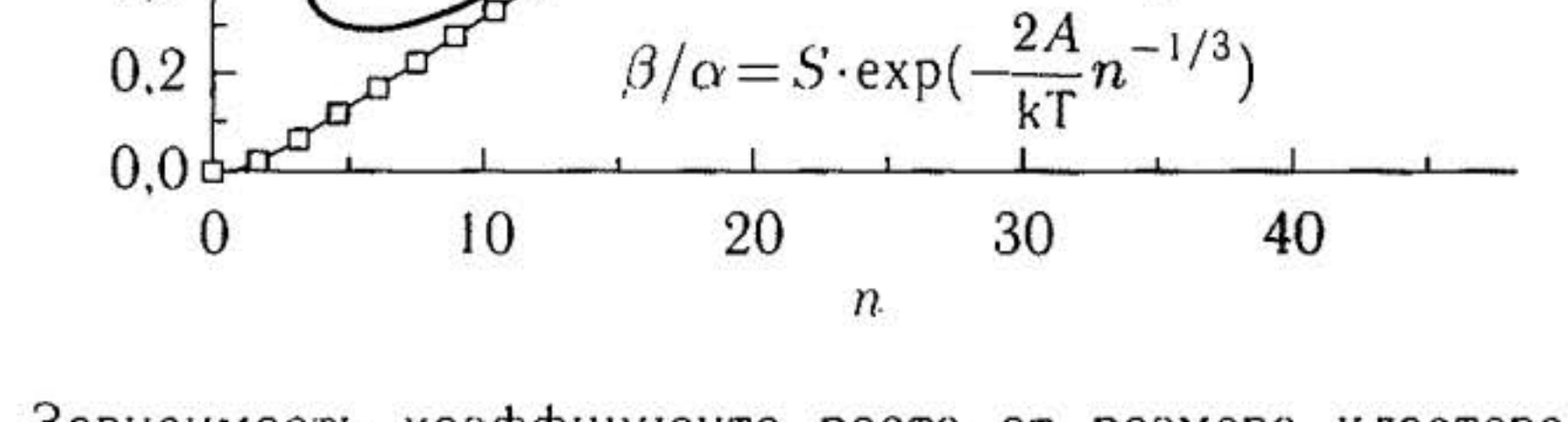


Рис. 2.24. Зависимость коэффициента роста от размера кластера. Плавная кривая — теоретическая зависимость (качественно)

возрастает и имеет небольшую кривизну для кластеров малого размера, а экспериментальные результаты показывают подобную зависимость только для кластеров с размерами 4–15 атомов. Для кластеров больших размеров статистическая ошибка сильно увеличивается из-за малого их количества, т. е. данные МД перестают быть достоверными. В то же время для кластеров размера 2 и 3 атома вероятность увеличения размера кластера существенно выше, чем предсказывается классической теорией (2.31), что может говорить либо о повышенной стабильности кластеров, либо о значительной вероятности столкновения и поглощения кластера кластером больших размеров. Оказывается, что процесс формирования кластеров не может быть описан на основе изучения набора статических данных о расположении атомов. В данном случае необходимо учитывать кинетику формирования кластеров, которая позволяет проникнуть в тонкости обработки результатов и понять причину уникальности кластеров малых размеров.

Для изучения кинетики формирования кластеров принадлежность каждого атома некоторому кластеру проверялась каждые 5 шагов моделирования (0,02 пс) и записывалась в файл для последующего анализа. Было установлено, что удары (упругие взаимодействия) атомов происходят за 10–20 временных шагов, что составляет 2–3 записи в файле, т. е. нам удалось проследить эволюцию (количество ударов, участие в образовании кластера определенного размера) каждого атома за все время моделирования (около 100 нс).

Оказалось, что процесс образования устойчивого кластера происходит через формирование метастабильного кластера с последующей его стабилизацией. В качестве критерия метастабильности использовалось время жизни кластера заданного размера. Метастабильные кластеры постоянно, каждые 15–100 шагов моделирования, циклически меняют свой размер. То есть движение молекул в метастабильном кластере напоминает движение системы тел, которые периодически сближаются и удаляются друг от друга, не образуя единого тела устойчивой формы. Метастабильные кластеры имеют существенный избыток энергии, заключенный во внутренних степенях свободы, который после соударения с атомами буферного газа передается в систему, и образуется стабильный кластер, время жизни которого сотни и тысячи временных шагов. На рис. 2.25 представлены графики количества стабильных и метастабильных кластеров, появившихся в системе до определенного момента времени. Приведены интегральные

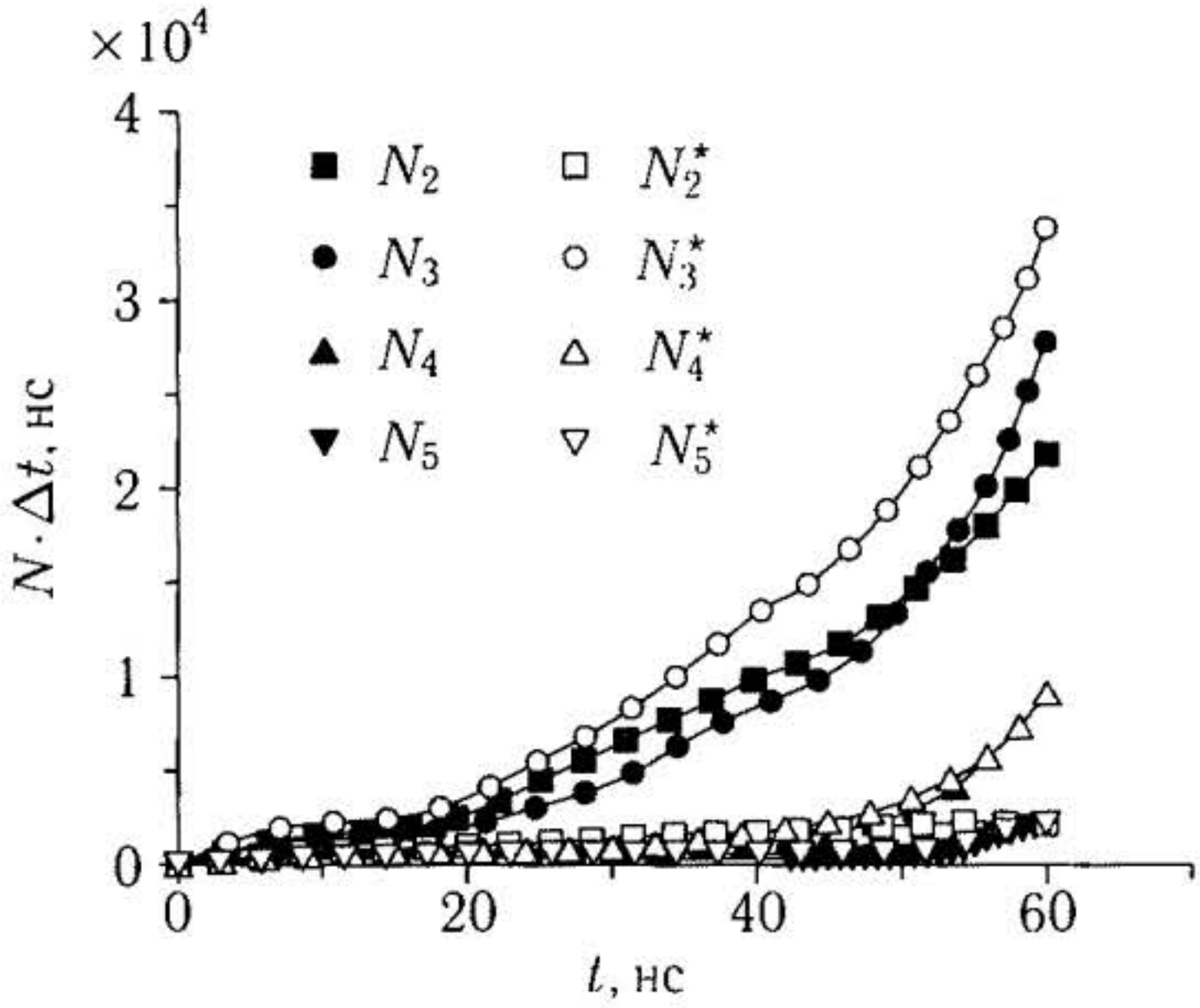


Рис. 2.25. Интегральное количество стабильных N_x и метастабильных N_x^* кластеров размера x, появлявшихся в системе до определенного момента времени ($T = 750$ K, $\rho = 0{,}39$)

характеристики, так как они позволяют избавиться от статистических ошибок и получить более достоверную информацию.

Сравнение графиков 2.25 и 2.20 показывает, что избыток димеров в системе — ошибка, заключенная в статическом рассмотрении системы. Стабильные и метастабильные димеры в системе — часть более крупных метастабильных формирований, и они являются основным «строительным материалом» кластеров. Особенно наглядно это видно из того, что количество метастабильных димеров в системе крайне мало (рис. 2.25), т. е. метастабильный димер достаточно быстро стабилизируется или распадается.

Особое место в процессе роста кластеров занимают метастабильные и стабильные димеры. Дело в том, что для образования метастабильного димера необходимо присутствие третьего атома (металла или газа), которому отдается избыток энергии. Считается, что это может стать сдерживающим фактором конденсации. На рис. 2.26 показана зависимость количества стабильных димеров от времени моделирования при различных условиях в системе. Можно заметить, что основным фактором, влияющим на образование стабильных димеров, является плотность первоначального металлического пара. В процессе моделирования было выявлено, что количество метастабильных димеров в системе примерно постоянно, т. е. процесс образования метастабильных димеров и их стабилизация может определять скорость протекания начальной стадии нуклеации.

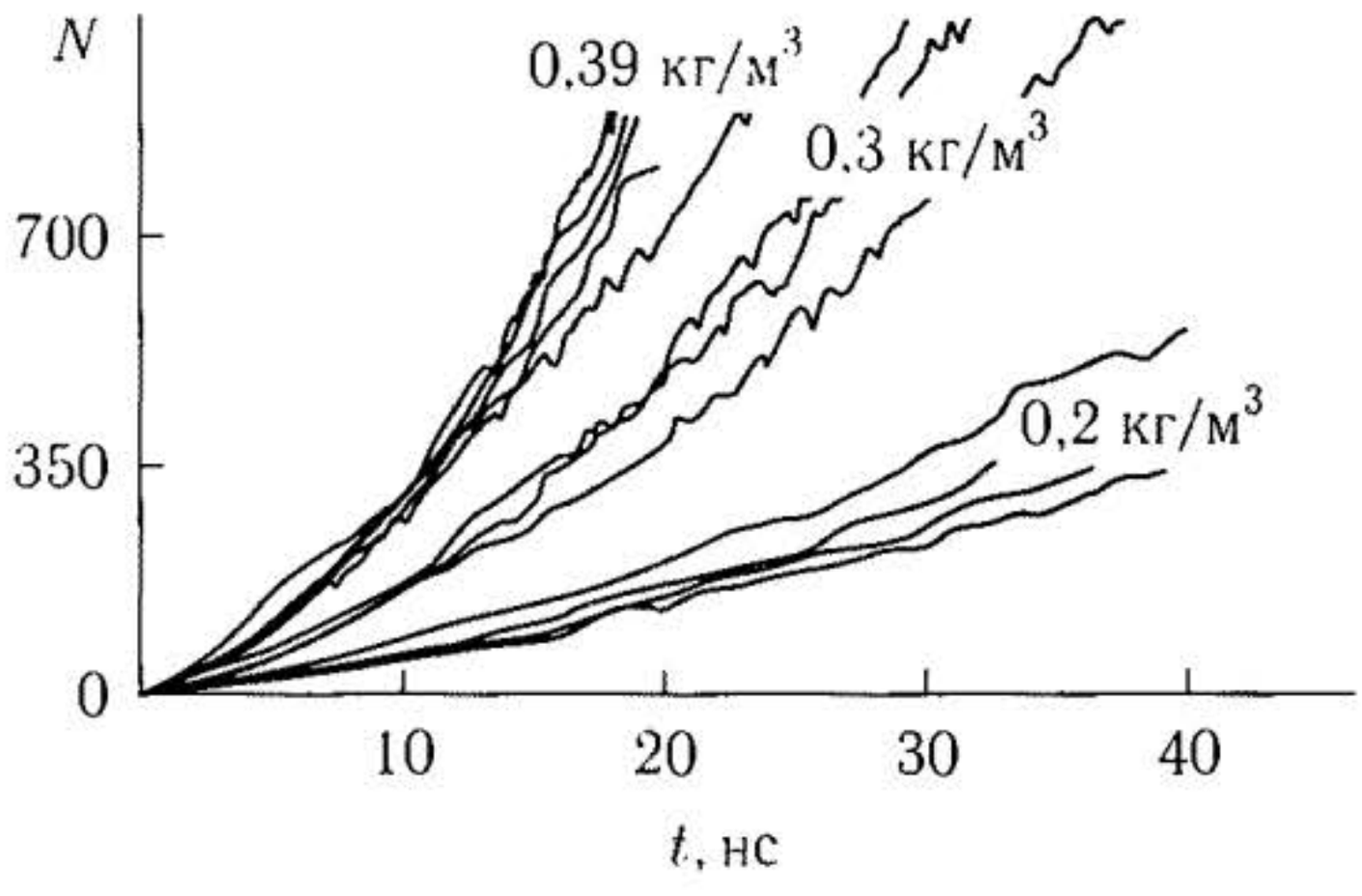


Рис. 2.26. Количество стабильных димеров в моделях различных плотностей и температур в зависимости от времени моделирования. Серии кривых — различные температуры

Нужно отметить, что кластеры малого размера формируются посредством сложных столкновений (тройных столкновений или столкновений типа кластер–кластер), когда часть энергии удаляется вместе с отделяющимися атомами. Кластеры большого

размера, напротив, могут расти посредством простых взаимодействий (присоединение мономера или присоединение малого кластера), так как избыток энергии может перераспределиться по внутренним степеням свободы кластера без нарушения его целостности. По-видимому, это обстоятельство определяет минимальный размер устойчивого кластера, т. е. критического зародыша.

Для использования результатов МД в расчетах методами газовой динамики необходимо проверить возможность использования полученных данных при других плотностях. На рисунках 2.27 и 2.28 показаны зависимости скорости нуклеации (1/время образования критического зародыша) и скорости роста «кластерной массы» в системе, полученные по рис. 2.19. Время образования критического зародыша определяется как

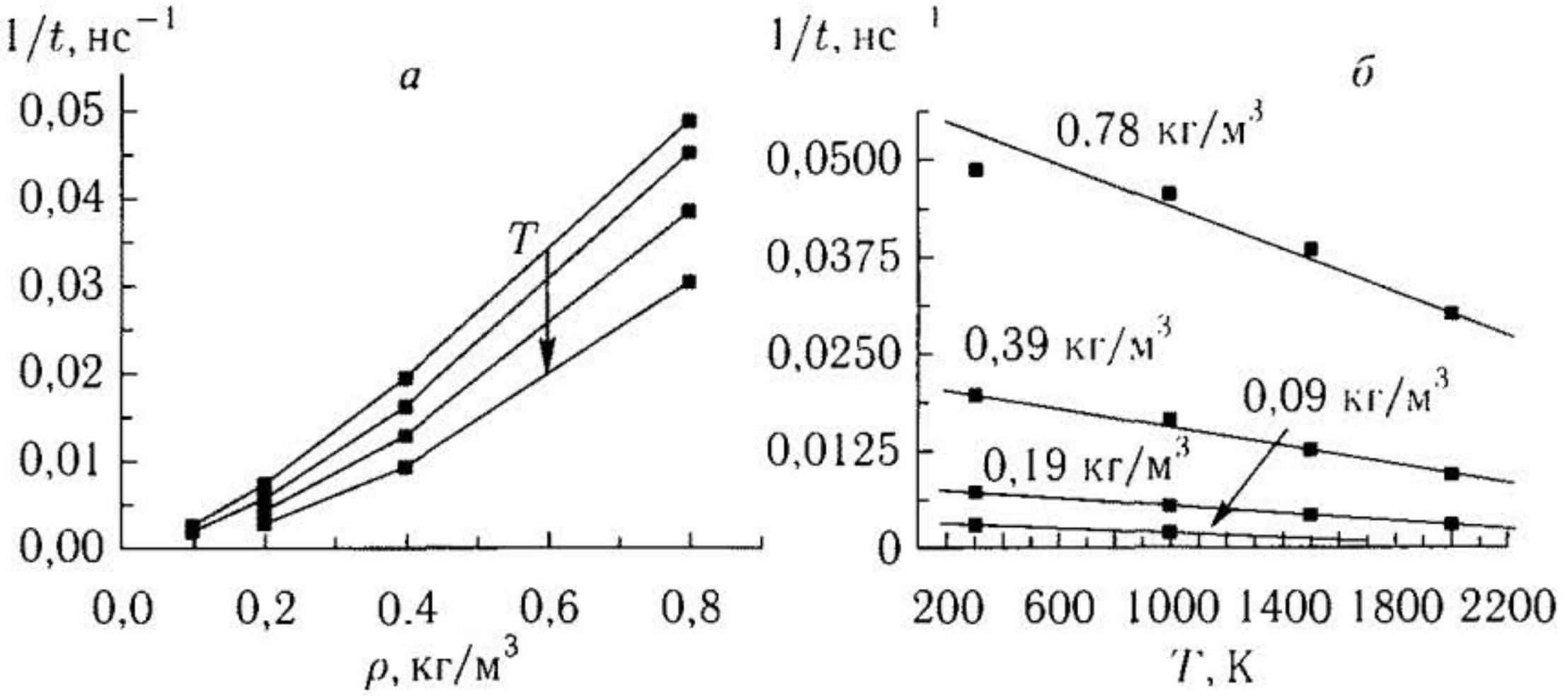


Рис. 2.27. Зависимость скорости нуклеации от плотности пара и температуры

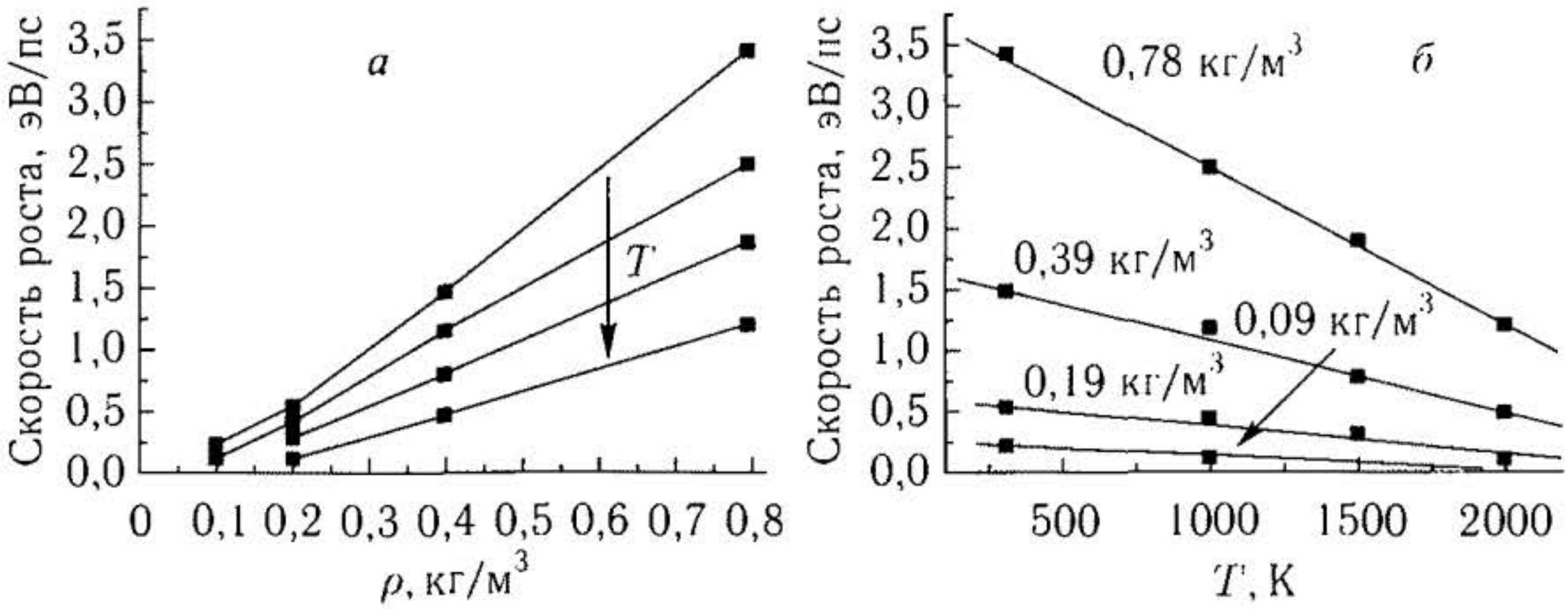


Рис. 2.28. Зависимость скорости роста «кластерной массы» от плотности пара и температуры

точка, в которой потенциальная энергия системы меняет вид

с экспоненциального на линейный. Скорость роста получена как коэффициент линейной зависимости изменения потенциальной энергии в условиях стационарного роста и выражена в эВ/пс, что может быть переведено в обычные единицы (кг/с), если известна средняя энергия связи атома.

Можно отметить следующие особенности поведения системы при изменении плотности и температуры. Зависимость скоростей нуклеации и роста от плотности является степенной, что позволяет утверждать, что рост кластеров можно описывать через броуновские столкновения, число которых в единицу времени пропорционально квадрату плотности. При этом коэффициенты прилипания атомов, слияния и разрушения кластеров, конечно, не могут считаться постоянными. Линейный с хорошей точностью вид зависимости времени нуклеации и роста кластеров от температуры позволяет предположить, что коэффициенты, регулирующие прилипание атомов, кластеров, и распад кластеров в процессе броуновских столкновений также имеют линейную зависимость от температуры. Это позволяет построить модель, количественно описывающую процесс нуклеации и роста кластеров.

Численное решение системы уравнений (2.28) проводилось методом прогонки. Для моделирования процесса роста кластеров в каждой ячейке объема следует обеспечить статистический учет кластеров. Для этого необходимо сохранять распределение кластеров по размерам и на каждом временном шаге просчитывать его изменение согласно уравнению (2.29). Подобная задача не решается прямым методом из-за огромного объема вычислений, поэтому нами использовались некоторые упрощения. Для сохранения распределения кластеров использовалась логарифмическая шкала, т. е. статистика кластеров малого размера (1–10 атомов) учитывается точно, а кластеры большего размера группируются по 10 (для кластеров из 10–100 атомов), по 100 (для кластеров из 100–1000 атомов) и т. д. Это, с одной стороны, дает возможность статистического учета кластеров с радиусом до 2 мкм, а с другой стороны, на порядок сокращает объем необходимой оперативной памяти.

В соответствии с данными, полученными в молекулярной динамике, и для сокращения объема вычислений считалось, что все процессы (роста и распада) происходят при столкновении мономеров и/или кластеров. При этом число столкновений определяется по классической молекулярно-кинетической теории. Неточность этого представления корректируется параметрами прилипания, которые зависят от размеров кластера и условий

в системе. Взаимодействие кластеров с мономерами и малыми кластерами определяется коэффициентом роста β_n/α_n, получаемым из молекулярно-динамического моделирования. Коэффициент роста определяет устойчивость ($\beta_n/\alpha_n > 1$) или неустойчивость ($\beta_n/\alpha_n < 1$) кластера.

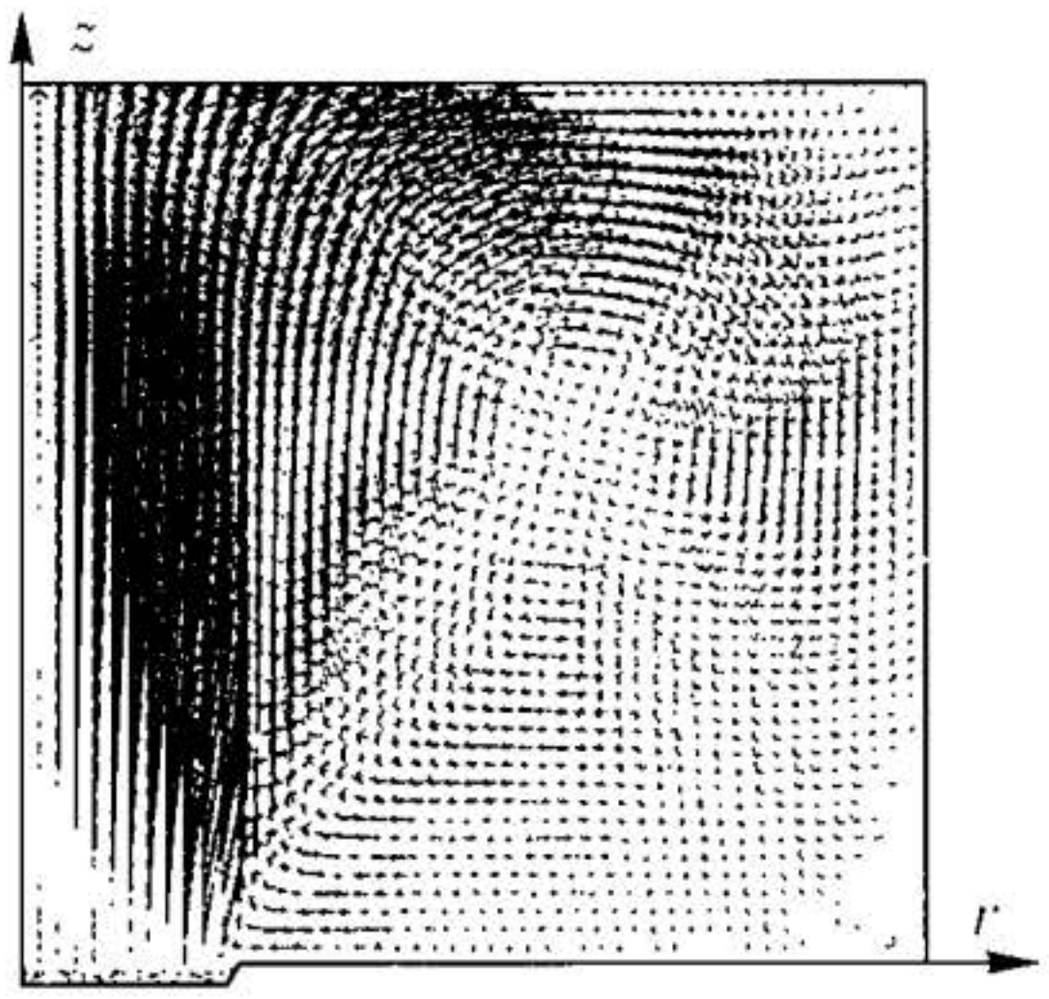


Рис. 2.29. Поле скоростей в рабочей камере после установления. Показана половина осевого сечения

Численное решение системы уравнений (2.28) показало, что стационарное распределение температуры и свободно-конвективных течений в камере устанавливается через 15–20 с после начала процесса. После установления стационарного газодинамического режима картина течений выглядит как показано на рис. 2.29. В камере формируется вихрь, скорости в котором направлены вверх вдоль оси и превышают скорость, которую металлический пар имеет на поверхности кипящей жидкости, так что можно утверждать, что в рассмотренных условиях скорость распространения пара от поверхности жидкости определяется свободной конвекцией.

На рис. 2.30 схематично изображены изолинии поля пересыщения. Как видно из рисунка, в камере достигаются значительные величины пересыщения. В области, где $\ln S > 7$, температура смеси меньше температуры плавления металла, поэтому получение количественной оценки величины пересыщения в классической теории невозможно. В этой области происходит «быстрая конденсация», когда соединение происходит при каждом броуновском столкновении кластеров между собой. В дальнейшем образованные кластеры могут снова включиться в круговой поток или могут осесть на холодной стенке.

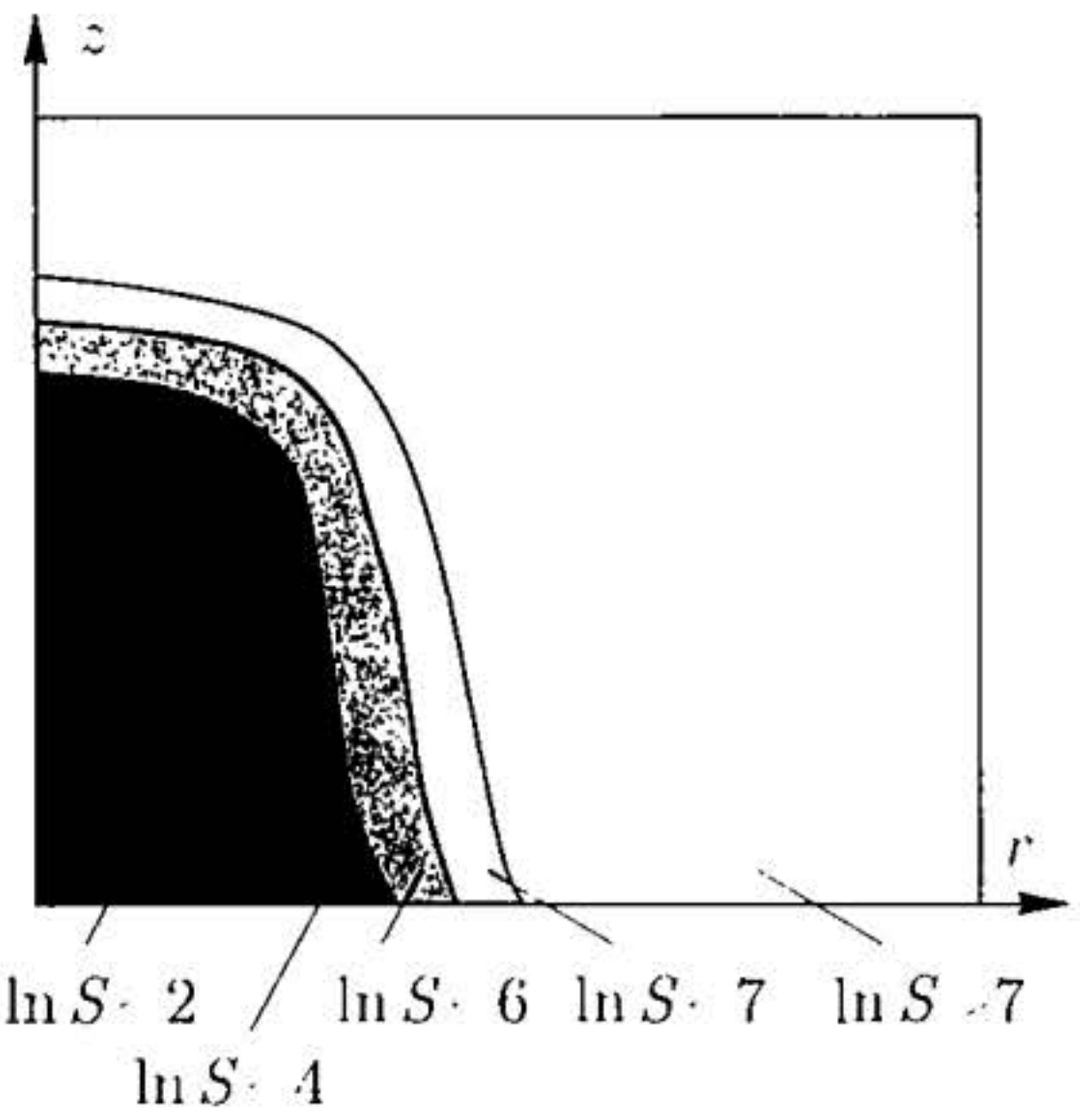


Рис. 2.30. Поле пересыщения в рабочей камере. Показана половина осевого сечения

Литература к гл. 2

1. *Alder B.J., Wainwright T.E.* Studies of Molecular Dynamics. I. General Method // J. Chem. Phys. 1960. — V. 31. — P. 459.
2. *Allen M.P., Tildeslay D.J.* Computer Simulation of Liquids. — Oxford University Press, 1991. — 407 p.
3. *Rahman A.* Correlations in the motion of Atoms in Liquid Argon // Phys. Rev. 1964. — V. 136. — P. A405–A411.
4. *Verlet L.* Computer «experiments» on classical fluids. II. Equilibrium correlation functions // Phys. Rev. 1967. — V. 159, № 98. — P. 201–214.
5. *Metropolis N., Rosenbluth M., Rosenbluth A., Teller A., Teller E.* Equation of state calculations by fast computing machines // J. Chem. Phys. 1953. — V. 21, № 6. — P. 1087–1092.
6. *McGreevy R.L., Pusztai L.* Reverse Monte Carlo simulation: a new technique for the determination of disordered structures // Mol. Simulation, 1988. — V. 1. — P. 359–367.
7. *Менделев М.И., Белащенко Д.К.* // Расплавы, 1992. — № 4. — С. 60.
8. *Schommers W.* Pair potential in disordered many-particle systems: A study for liquid gallium // Phys. Rev. A. 1983. — V. 28, № 6. — P. 3599–3605.
9. *Reatto L.* // Philosoph. Mag. A. 1988. — V. 58, № 1. — P. 80.
10. *Белащенко Д.К., Менделев.* // Металлы, 1993. — № 5. — С. 80.
11. *Gelchinski B.R., Mirzoev A.A., Belaschenko D.K., Winter R.* Use of the Voronoi polyhedra method for analyzing short-range-order of liquid cesium and its reproducibility in reverse Monte-Carlo modeling // Jornal of non-Crystalline Solids, 1999. — V. 250–252. — P. 40–44.
12. *Cusack N., Kendall P.* A note on the viscosity and resistivity of liquid gallium // Proc. Phys. Soc. 1960. — V. 75. Pt. 2. № 482. — P.309–311.
13. *Дутчак Я.И.* О ближнем порядке и свойствах жидкого висмута // Физика металлов и металловедение, 1961. — Т. 11, № 2. — С. 290–295.
14. *Qurashi M.* Possible existence of jamps in actuation energy of flow in some molten metals // J. Phys. Chem. 1963. — V. 67, № 4. — P.955–957.
15. *Кононенко В.И. Яценко, С.П.* Вязкость и самодиффузия жидких металлов // Известия АН СССР. Металлы, 1967. — № 6. — С. 52–57.
16. *Кисунько В.З., Ладьянов В.И., Архаров В.И., Новохатский И.А.* Полиморфизм структурных составляющих металлических расплавов // Физика металлов и металловедение, 1973. — Т. 36, № 3. — С. 529–532.
17. *Guntherodt H.J., Hanser E., Kunzi H.V., Muller R.* Phys. Letters. 1975. — V. 54A, № 4. — P. 291–292.
18. *Астапкович А.Ю., Иолин Е.М., Козлов Е.Н. и др.* Нейтронографическое исследование изменений структуры в жидком рубидии // Доклады АН СССР, 1982. — Т. 263, № 1. — С. 73–75.
19. *Глазов В.М., Регель А.Р., Ким С.Г.* Акустические исследования структурных изменений при нагреве расплавов полупроводников и полуметаллов // Физика и техника полупроводников, 1986. — Т. 20, № 8. — С. 1353–1376.
20. *Паташинский А.З., Шумило П.И.* Статистическая теория конденсированного вещества. Препринт 04 100, ИЛФ СО АН ССР. — Новосибирск, 1984. — 40 с.
21. *Паташинский А.З., Покровский В.Л.* Флуктуационная теория фазовых переходов. — М.: Наука, 1982. — 382 с.

22. *Hensel F.* Thermophysycal properties at metall fluids in the sub and super critical region // Proc. 8 Symp. Thermophys. Prop., Gaithersburg, 1981.: NY, 1982. — V. 2. — P. 151–158.

23. *Наберухин Ю. И.* Что такое структура жидкости // Журнал структурной химии, 1981. — Т. 22, № 6. — С. 62–80.

24. *Скрипов В. П., Коверда В. П.* Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. — М.: Наука, 1984. — 230 с.

25. *Паташинский А. З.* Структура конденсированного состояния и фазовые переходы в аморфных системах. — Новосибирск, 1984. — 12 с. (Препринт) Ин-т ядерной физики СО АН СССР; N. 84–64.

26. *Voronoi G. F.* // Z. Reine Angew. Math. 1908. — V. 133. P. 97–178; 1908. — V. 134. P. 198–287; [см.также *Вороной Г.Ф.* // Собр. соч. Киев: Изд-во АН УССР. 1952. — Т. 2. — С. 239–368].

27. *Delaunay B. N.* // Proceedings of the Intel-nation Math. Congress in Toronto, Aug.11–16, 1924. Toronto: Univ. of Toronto press. 1928. — P. 695–700; Изв.АН СССР. 1934. — № 6. — С. 793–800; Успехи мат. наук. 1937. Вып. 3. — С. 16–62.

28. *Медведев Н. Н.* Метод Вороного–Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. — Новосибирск.: Издательство СО РАН, 2000. — 214 с.

29. *Voloshin V. P., Beaufils S. and Medvedev N. N.* Void space analysis of the structure of liquids // Journal of molecular liquids, 2002. — V. 96 97. — P. 101–112.

30. *Vorontsov A. G., Mirzoev A. A., and Vyatkin G. P.* Use of interatomic space for studying structure transition in melts // J. Non-Crystalline Solids, 2007. — V. 353. — P. 3510–3514.

31. *Быстров П. И., Каган Д. Н., Шпильрайн Э. Э.* Жидкометаллические теплоносители для тепловых труб и энергетических установок. — М.: Наука, 1988. — 263 с.

32. *Freyland W.* Magnetic susceptibility of metallic and nonmetallic expanded fluid cesium // Phys. Rev. B. 1979. — V. 20. — P. 5104–5110.

33. *Warren W. W., Brennert G. F., El-Hanany U.* NMR investigation of the electronic structure of expanded liquid cesium // Phys. Rev. B. 1989. — V. 39, № 7. — P. 4038–4050.

34. *Matsuda K., Tamura K. and Inui M.* Instability of the Electron Gas in an Expanding Metal. PRL, 98:096401, 2007.

35. *Matsuda K., Naruse S., Hayashi K., Tamura K., Inui M. and Kajihara Y.* Structural study of expanded fluid cesium // J. Physics: Conference Series, 2008. — V. 98. — P. 012003.

36. *Franz G., Freyland W., Hensel F.* Thermodynamic and electric transport properties of fluid cesium and rubidium in the M–NM transition region // J. Phys. (Paris) Colloq. 1980. — №. 41. C8. — P. 70–72.

37. *El-Hanany U., Brennert G. F., Warren Jr. W. W.* Enhanced paramagnetism and spin fluctuation in expanded liquid cesium // Phys. Rev. Lett. 1983. — V. 50, № 7. — P. 540.

38. *Franz G., Freyland W., Glaser W., Hensel F., Schneider E.* Structure of liquid rubidium by neutron diffraction // J. Phys. (Pariss) Colloq. 1980. — Т. 41, № 8. — С. 194–198.

39. *Blagonravov L.A., Skovorod'ko S.N., Krylov A.S., Orlov L.A., Alekseev V.A., Shpilrain E.E.* Phase transition in liquid cesium near 590 K // J. Non-Cryst. Solids, 2000. — V. 277. — P. 182–187.
40. *Hensel F., Marceca E., C Pilgrim W.* The metal–non-metal transition in compressed metal vapors // J. Phys.: Condens. Matter. 1998. — V. 10. — P. 11395–11404.
41. *Pilgrim W.-C., Winter R., Hensel F.* The metal–non-metal transition and the dynamic structure factor of expanded fluid alkali metals // J.Phys.: Condens. Matters. 1993. — V. 5. — P. B183–B192.
42. *Pilgrim W.-C., Hosokawa S., Saggau H., Ross M., Yang L.H.* Molecular aggregation in expanded liquid rubidium // J. Non-Cryst. Solids, 1999. — V. 250–252. — P. 154–158.
43. *Ronald Redmer and William W. Warren, Jr.* Magnetic susceptibility of Cs and Rb from the vapor to the liquid phase // Phys. Rev. B. 1993. — V. 48(20). — P. 14892–14906.
44. *Jungst S., Knuth B., Hensel F.* Observation of Singular Diameters in the Coexistence Curves of Metals // Phys. Rev. Lett. 1985. — V. 55, № 20. — P. 2160–2163.
45. *Redmer R., Reinholz H., Winter R., Noll F., Hensel F.* The electrical conductivity of expanded liquid caesium // J. Phys.: Cond. Matter. 1992. — V. 4, № 12. — P. 1659–1669.
46. *Winter R., Hensel F., Bodensteiner T., Glaser W.* The static structure factor of Cesium over the whole liquid range up to the critical point // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1987. — B. 91. — S. 1327–1330.
47. *Hoshino K., Matsuda N., Watabe M.* Structure of expanded liquid caesium in the modified hypernetted- chain approximation // J. Phys. Soc. Jpn. 1990. — V. 59, № 6. — P. 2027–2035.
48. *Mori H., Hoshino K., Watabe M.* Molecular dynamics study of the structure of expanded liquid caesium // J. Phys. Soc. Jap. 1990. — V. 59, № 9. — P. 3254–3259.
49. *Rossy M., Hensel F.* A modified Van der Waals model for the coexistence curve of expanded metals // J. Phys.: Condens. Matter. 1996. — V. 8. — P. 1909–1919.
50. *Munejiri S., Shimojo F., Hoshino K., Watabe M.* The effective pair potential of expanded liquid caesium obtained by the inverse method // J. Phys.: Condens. Matter. 1997. — V. 9. — P. 3303–3312.
51. *Matsuda N., Mori H., Hoshino K., Watabe M.* Universality in the structural change of expanded liquid alkali metals along the liquid – vapor coexistence curve // J. Phys.: Cond. Matter. 1991. -- V. 3. — P. 827–836.
52. *Белащенко Д.К., Менделев М.И., Мамчев М.П.* Методы построения компьютерных атомных моделей жидких металлических сплавов по данным дифракционных экспериментов // Расплавы. 1995. — № 3. — С. 72–83.
53. *Белащенко Д.К., Менделев М.И.* Силовой алгоритм реконструкции атомных моделей двухкомпонентных аморфных сплавов по дифракционным данным // Расплавы. 1993. — № 1. – С. 46–51.
54. *Белащенко Д.К., Гинзбург А.С., Менделев М.И.* Расчет структурных и диффузионных характеристик жидкого цезия по дифракционным данным // ЖФХ. 2000. — Т. 74, № 4. — С. 669–674.
55. *Ross M., Yang L.H., and Pilgrim W.-C.* Simulations of liquid rubidium near the critical density // Phys. Rev. B. 2006. — V. 74. — P. 212302.

56. *Cabral B.J.C., Martins J.L.* First-principles molecular dunamics of liquid cesium and rubidium // Phys. Rev. B. 1995. — V. 51, № 2. — P. 872–876.
57. *Nield V.M., Howe M.A., McGreevy R.L.* The metal–non-metal transition in expanded caesium// J. Phys.: Condens. Matter. 1991. — V. 3, № 38. · P. 7519–7525.
58. *Белащенко Д.К., Островский О.И.* // Металлы. 1997. — № 2. — С. 41–47.
59. *Белащенко Д.К., Сапожникова С.Ю.* // ЖФХ. 1997. — Т. 71, № 6. — С. 1036–1040.
60. *Белащенко Д.К.* // Успехи химии. 1997. — Т. 66, № 9. — С. 811–844.
61. *Пастухов Э.А., Ватолин Н.А., Лисин В.Л., Денисов В.М., Качин С.В.* / Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов. — Екатеринбург: УрО РАН, 2003. · 356 с.
62. *Белащенко Д.К., Гельчинский Б.Р., Дюльдина Э.В., Кочержинская Ю.В.* Компьютерная модель расплава многокомпонентного доменного шлака: взаимосвязь атомной структуры и физико-химических свойств // Труды XI Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». — Т. 3. Строение и свойства шлаковых расплавов. — Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004. — С. 11–14.
63. *Белащенко Д.К., Гельчинский Б.Р., Дюльдина Э.В., Кочержинская Ю.В.* Компьютерная модель расплава многокомпонентного шлака: взаимосвязь атомной структуры и физико-химических свойств // Автоматизация технологических и производственных процессов в металлургии: Межвуз. сб. науч. тр. — Магнитогорск: МГТУ, 2004. · С. 139–147.
64. *Белащенко Д.К., Гельчинский Б.Р., Дюльдина Э.В., Кочержинская Ю.В.* // Исследование многокомпонентного доменного шлака методом компьютерного моделирования // Изв. вузов. Черная металлургия, 2004. — № 9. — С. 8–12.
65. *Granqvist C.G., Buhrman R.A.* // J. Applied Physics. 1976. — V. 47, № 5. — P. 2200–2219.
66. *Becker R., Doring W.* // Ann. Phys. 1935. · V. 24. — P. 719–752.
67. *Фришберг И.В., Кватер Л.И., Кузьмин Б.П., Грибовский С.В.* // Газофазный метод получения порошков. — М.: Наука, 1978. — 223 с.
68. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей: Собр. избр. тр. / *Я.И. Френкель.* — М.: Изд-во АН СССР, 1959. — Т. 3. — 460 с.
69. *Зельдович Я.Б.* Теория образования новой фазы. Кавитация / Я.Б. Зельдович // ЖЭТФ. 1942. — Т. 12. — С. 525–538.
70. *Петров Ю.И.* // Кластеры и малые частицы. — М.: Наука, 1986. — 368 с.
71. *Лушников А.А., Сутугин А.Г.* // Успехи химии. 1976. — Т. 45, вып. 3. — С. 385–415.
72. *Plimpton S.J.* // J. Comp Phys. 1995. — V. 117. — P. 1–19.
73. *Foiles S.M., Baskes M.I., Daw M.S.* // Phys. Rev. B. 1986. — V. 33. — P. 7983–7991.

Глава 3

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ И АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД МЕТОДАМИ ЛМТО И РЕКУРСИИ

3.1. Метод ЛМТО-рекурсии

3.1.1. Электронная структура в системах с нарушенной трансляционной симметрией. Подавляющее большинство конденсированных систем не обладает трансляционной симметрией. К их числу относятся неупорядоченные сплавы, стекла, аморфные металлы, поверхности, не говоря уже о расплавах и растворах.

При рассмотрении электронных возбуждений, которые простираются на большие области пространства, приходится решать уравнение Шредингера с потенциалом, который определяется большой системой сильно взаимодействующих атомов. В силу этого расчет электронной структуры некристаллического материала в методе сильной связи сводится к математической задаче решения гигантской системы сильно связанных линейных уравнений. Для кристаллов эта проблема решается за счет трансляционной периодичности, благодаря которой достаточно описать волновую функцию электрона внутри элементарной ячейки, которая затем периодически повторяется в пространстве. Соответственно, размер системы уравнений уменьшается до числа неэквивалентных атомов в элементарной ячейке кристалла. Таким образом, зонная теория кристаллов существенно опирается на существование дальнего порядка в системе, поэтому переход к некристаллическим материалам создает принципиальные математические затруднения, что долгое время не позволяло построить теорию их электронных свойств.

В то же время химии твердого тела давно известно, что свойства даже металлической связи зависят лишь от нескольких ближайших оболочек соседей, а не от макроскопической симметрии.

Следовательно, в отсутствие трансляционной симметрии следует строить теорию электронной структуры, исходя из локального химического взгляда на поведение электрона. Первый шаг в этом направлении был сделан Фриделем, который ввел в рассмотрение понятие локальной плотности состояний [1]:

$$n(E, \mathbf{r}) = \sum_n |\Psi_n(\mathbf{r})|^2 \, \delta(E - E_n), \qquad (3.1)$$

где Ψ_n и E_n — собственные функции и собственные значения энергии электрона в данной системе. Обычно более удобна не локальная плотность состояний (ЛПС) в точке r, а интеграл от неё по области, занимаемой отдельным атомом на узле i. Такая величина имеет смысл плотности состояний с энергией E для электрона, находящегося внутри данного атома, и обычно обозначается $n_i(E)$. Нетрудно видеть, что данная величина близка по смыслу, а в случае слабой связи между атомами системы совпадает со спектром энергий свободного атома.

Реализовать такой подход удобнее всего в методе сильной связи (МСС), основное преимущество которого — в локальности описания, основанной на уже упомянутой точке зрения химии твердого тела, что поведение сильно связанного с атомами среды электрона определяется не пространственной периодичностью, а скорее строением ближайшего окружения. Такой подход универсален и применим к системам с любым типом беспорядка, включая жидкие металлы и сплавы, и, кроме того, позволяет определить как усредненную электронную структуру неупорядоченной системы, так и ее локальные флуктуации, включая электронные характеристики атомов отдельных компонент и образуемых ими кластеров.

Метод рекурсии [2] дает возможность выразить гамильтониан системы в методе сильной связи в форме, позволяющей последовательно выделить взаимодействия рассматриваемого атома с его первым, вторым, третьим и т. д. окружениями. Используемое при этом понятие ближайшего окружения имеет ясный квантово-механический смысл и четкое определение, что позволяет точно оценивать погрешность используемых приближений. Метод позволяет рассчитывать плотность электронных состояний кластеров размером несколько тысяч атомов. Для вычисления усредненной плотности состояний приходится проводить расчет для нескольких кластерных конфигураций, но структура жидкого металла учитывается достаточно точно, а сходимость метода весьма велика.

Как отмечалось в гл. 1, трудности МСС лежат в необходимости иметь небольшой, но полный базисный ряд функций, которые были бы одновременно весьма локализованными. Иначе, при расчете матрицы H_{ij} возникает необходимость в вычислении большого числа интегралов, включающих потенциалы и орбитали, центрированные на трех и более различных узлах. Обычно оставляют только двухцентровые члены и трактуют эти интегралы как подгоночные параметры, в силу чего метод долгое время рассматривался как полуэмпирический. Однако, в последнее время взгляд на возможности МСС был пересмотрен. В большой степени это связано с возможностью построения удобного набора базисных функций на основе идей, развитых в теории ячеечных методов расчета (ТВ–ЛМТО) [3] (см. гл. 1). В настоящее время метод рекурсии, использующий базис ЛМТО, относится к числу первопринципных методов. Рассмотрим метод подробнее.

3.1.2. Решение уравнения Шредингера. Представление гамильтониана в МСС приводит к очень разреженной матрице (большое количество матричных элементов равны нулю), поскольку, если приближение сильной связи справедливо, то орбиталь на данном узле взаимодействует только с ближайшими соседями. В рекурсивном методе эта особенность используется путем унитарного преобразования исходного набора локальных атомных функций в новые базисные состояния $|U_n\rangle$, такие, что матрица гамильтониана приобретает в этом представлении трехдиагональный вид.

Будем исследовать последовательность движений совершаемых электроном под действием гамильтониана (в атомных единицах)

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\mathbf{r}),$$

где $V(\mathbf{r})$ — потенциал, создаваемый ионной системой. Стационарные состояния, $\psi(\mathbf{r})$, являются решениями уравнения Шредингера:

$$H\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}).$$

Рекурсивное преобразование начинается с выбора некоторого произвольного нулевого базисного вектора состояния $|U_0\rangle$ — орбитали или комбинации атомных орбиталей, локализованной в интересующей нас области пространства. Все остальные базисные векторы состояния строятся шаг за шагом в соответствии с рекурсивным соотношением (отсюда и название метода)

$$\widehat{H}\,|U_n\rangle = a_n\,|U_n\rangle + b_{n+1}\,|U_{n+1}\rangle + b_n\,|U_{n-1}\rangle\,. \qquad (3.2)$$

Если потребовать, чтобы новые базисные состояния были ортонормальными и чтобы b_n были действительными величинами, то коэффициенты a_n и b_{n+1} однозначно определяются формулами:

$$a_n = \left\langle U_n \left| \widehat{H} \right| U_n \right\rangle , \tag{3.3}$$

$$b_{n+1}^2 = \left\langle (H - a_n)U_n - b_n^2 U_{n-1} \middle| (H - a_n)U_n - b_n^2 U_{n-1} \right\rangle , \tag{3.4}$$

а следующее базисное состояние — соотношением

$$|U_{n+1}\rangle = [(H - a_n)\,|U_n\rangle - b_n\,|U_{n-1}\rangle]\,/b_{n+1}. \tag{3.5}$$

Таким образом, при помощи формул (3.3)–(3.6), зная $|U_{n-1}\rangle$, $|U_n\rangle$ и b_n для некоторого шага, можно построить аналогичные величины следующего шага рекурсии.

В результате такого преобразования матрица гамильтониана в базисе новых состояний $|U_n\rangle$ приобретает вид

$$\overleftrightarrow{H} = \begin{bmatrix} a_0 & b_1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ b_1 & a_1 & b_2 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & b_2 & a_2 & b_3 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & b_3 & a_3 & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & a_{n-1} & b_n \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & b_n & a_n \end{bmatrix}. \tag{3.6}$$

Рассмотрим смысл проводимого преобразования. Из соотношения (3.2) вытекает, что действие гамильтониана H на любое из состояний $|U_n\rangle$ может с вероятностью a_n оставить его без изменений, с вероятностями b_n и b_{n+1} перевести в состояния $|U_{n-1}\rangle$ и $|U_{n+1}\rangle$ соответственно. Отсюда следует, что из состояния 2 можно попасть в состояние 4 не иначе как через состояние 3. Таким образом, построенные базисные векторы аналогичны состояниям одномерной квантовой цепочки. Часто говорят поэтому, что преобразование гамильтониана к тридиагональному виду соответствует переходу к физической картине одномерной цепи.

Смысл этих цепочечных состояний — последовательность окружений, оболочек ближайших соседей, через которые последовательно должен проходить электрон при его перескоковой диффузии вдоль изучаемой системы, начиная от стартовой локальной орбитали. Тогда в соответствии с локальной химической точки зрения, представленной в предыдущем пункте, влияние окружений, удаленных от стартового состояния, должно резко убывать по мере возрастания номера шага по цепочке. Тогда можно ожидать, что, начиная с некоторого шага, влияние

последующих состояний цепочки не будет существенно изменять получаемые результаты, и можно ограничиться вычислением коэффициентов рекурсии лишь нескольких первых шагов.

После того как рекурсивный базис $\{|U_n\rangle\}$ и коэффициенты рекурсии $\{a_n, b_n\}$построены, можно указать удобный и простой путь получения решения уравнения Шредингера. Представим собственное состояние данного уравнения, отвечающее собственному значению энергии E в виде разложения по рекурсивному базису

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{n=0}^{\infty} P_n(E) U_n(\mathbf{r}),$$

где коэффициенты $P_n(E)$ зависят от значения собственной энергии E. Тогда уравнение Шредингера оказывается эквивалентным рекурсивному уравнению

$$E\,P_n(E) = a_n P_n(E) + b_{n+1} P_{n+1}(E) + b_n P_{n-1}(E)$$

с начальным условием $P_{-1}(E) = 0$, которое легко приводит к решению в виде полинома степени n по энергии E, коэффициенты которого определяются значениями $\{a_n, b_n\}$. Поскольку полиномы определены для всех значений E, то можно построить решение уравнения Шредингера для любой энергии. Однако, не все эти решения будут соответствовать требованию ограниченности волновой функции $\psi(\mathbf{r})$.

3.1.3. Плотность электронных состояний. Как уже отмечалось выше, важнейшей обобщенной характеристикой электронной структуры в неупорядоченных системах является плотность электронных состояний $n(E)$:

$$n(E) = \sum_m \delta(E - E_m), \tag{3.7}$$

где суммирование ведется по всему спектру собственных значений энергии системы E_m. Нетрудно видеть, что (3.7) можно представить в виде

$$n(E) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \sum_m \langle \psi_m | \, (E - \widehat{H} + i0)^{-1} \, | \psi_m \rangle =$$

$$= -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \frac{d}{dE} \left(\ln \det \left| E - \widehat{H} \right| \right). \tag{3.8}$$

Оба представления очень полезны, поскольку первое позволяет связать плотность электронных состояний с функцией Грина системы $\widehat{G}(E) = (E - \widehat{H})^{-1}$, а второе — построить алгоритм ее вычисления.

Локальная плотность электронных состояний, как уже отмечалось, определяется формулой

$$n(E,\mathbf{r}) = \sum_m |\psi_m(\mathbf{r})|^2 \delta(E - E_m) =$$

$$= \sum_m \sum_{i\alpha, j\beta} c^*_{i\alpha} c_{j\beta} \psi^*_{i\alpha}(\mathbf{r}) \psi_{j\beta}(\mathbf{r}) \delta(E - E_m),$$

где $c_{i\alpha}$ — коэффициенты разложения собственной функции $|\psi_m\rangle$ по базису локализованных состояний метода сильной связи $|i\alpha\rangle$. Естественно, что интеграл от локальной плотности дает полную плотность $n(E)$:

$$n(E) = \int d\mathbf{r}\, n(E,\mathbf{r}) = \sum_m \sum_{i\alpha, j\beta} c^*_{i\alpha} c_{j\beta} \int d\mathbf{r} \psi^*_{i\alpha}(\mathbf{r}) \psi_{j\beta}(\mathbf{r}) \delta(E - E_m). \tag{3.9}$$

Обычно базисные функции метода сильной связи ортогональны, т. е.

$$\int d\mathbf{r}\, \psi^*_{i\alpha}(\mathbf{r}) \psi_{j\beta}(\mathbf{r}) = \delta_{ij}\delta_{\alpha\beta}.$$

Тогда, если определить величину плотности состояний на данном узле i в состоянии α как

$$n_{i\alpha}(E) = \sum_m c^{(m)*}_{i\alpha} c^{(m)}_{i\alpha} \delta(E - E_m) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \langle \psi_{i\alpha} | \frac{1}{E - \hat{H} + i0} | \psi_{i\alpha} \rangle, \tag{3.10}$$

то из (3.9) нетрудно видеть, что полная плотность $n(E)$ есть точная сумма узельных электронных плотностей

$$n(E) = \sum_{i\alpha} n_{i\alpha}(E). \tag{3.11}$$

В методе рекурсии несложно получить выражение для диагонального матричного элемента узельной функции Грина:

$$G_{\alpha\alpha}(E) = G_{\alpha\alpha}(E) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \langle \psi_{i\alpha} | \frac{1}{E - \hat{H} + i0} | \psi_{i\alpha} \rangle. \tag{3.12}$$

Действительно, выберем $|\psi_{i\alpha}\rangle$ в качестве начального состояния базиса рекурсии $|U_0\rangle$. Тогда

$$G_{\alpha\alpha} = G_{00} \equiv \langle U_0 | (E - \hat{H})^{-1} | U_0 \rangle = (E\bar{I} - \bar{H})^{-1}_{00}, \tag{3.13}$$

т. е. совпадает с диагональным элементом матрицы обратной к $(E\bar{I} - \bar{H})$, где $\bar{I}$ — единичная матрица, $\bar{H}$ — матрица гамильтониана в базисе рекурсии. Поскольку в базисе рекурсии матрица

гамильтониана тридиагональна, можем записать:

$$(E\overline{I} - \vec{\vec{H}}) = \begin{bmatrix} E-a_0 & -b_1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ -b_1 & E-a_1 & -b_2 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & -b_2 & E-a_2 & -b_3 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -b_3 & E-a_3 & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & E-a_{n-1} & b_n \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & b_n & E-a_n \end{bmatrix}. \tag{3.14}$$

Обозначим через $\Delta_0(E)$ детерминант всей этой матрицы, а через $\Delta_n(E)$ — детерминант с исключенными первыми n строками и столбцами.

В соответствии с обычной формулой для матричного элемента i, k матрицы, обратной к матрице $[a_{ik}]$ служит

$$[a_{ik}]^{-1} = \frac{A_{ki}}{\det [a_{ik}]},$$

где A_{ki} — алгебраическое дополнение элемента a_{ki} в определителе $\det[a_{ik}]$. Отсюда следует, что

$$G_{00} = \frac{\Delta_1(E)}{\Delta_0(E)}. \tag{3.15}$$

Пусть нам известны детерминанты Δ_{m+1} и Δ_{m+2}. Разложим детерминант Δ_m по m-й строке:

$$\det \begin{bmatrix} \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & E-a_m & -b_{m+1} & \dots & 0 & 0 \\ \dots & -b_{m+1} & E-a_{m+1} & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & 0 & 0 & \dots & E-a_{n-1} & -b_n \\ \dots & 0 & 0 & \dots & -b_n & E-a_n \end{bmatrix} =$$

$$= (E-a_m) \det \begin{bmatrix} \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & E-a_{m+1} & -b_{m+2} & \dots & 0 & 0 \\ \dots & -b_{m+2} & E-a_{m+2} & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & 0 & 0 & \dots & E-a_{n-1} & -b_n \\ \dots & 0 & 0 & \dots & -b_n & E-a_n \end{bmatrix} -$$

$$- b_{m+1}^2 \det \begin{bmatrix} \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & E-a_{m+2} & -b_{m+3} & \dots & 0 & 0 \\ \dots & -b_{m+3} & E-a_{m+3} & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & 0 & 0 & \dots & E-a_{n-1} & -b_n \\ \dots & 0 & 0 & \dots & -b_n & E-a_n \end{bmatrix}. \tag{3.16}$$

Таким образом, получаем полезное рекурсивное соотношение:

$$\Delta_m(E) = (E-a_m)\Delta_{m+1}(E) - b_{m+1}^2 \Delta_{m+2},$$

которое удобно представить в виде

$$\frac{\Delta_m}{\Delta_{m+1}} = E - a_m - \frac{b_{m+1}^2}{\Delta_{m+1}/\Delta_{m+2}}. \tag{3.17}$$

Тогда в соответствии с (3.17) для случая $m = 0$ имеем

$$G_{00} = \frac{\Delta_1}{\Delta_0} = E - a_0 - \frac{b_1^2}{\Delta_1/\Delta_2}. \tag{3.18}$$

Вновь используя соотношение (3.17) для нахождения (Δ_1/Δ_2) и продолжая этот процесс многократно, приходим к основному соотношению метода рекурсий, связывающему диагональный матричный элемент функции Грина с коэффициентами $\{a_n, b_n\}$ цепной дробью

$$G_{00}(E) = n_{i\alpha}(E) = \langle U_0|(E - H)^{-1}|U_0\rangle = \cfrac{1}{E - a_0 - \cfrac{b_1^2}{E - a_1 - \cfrac{b_2^2}{E - a_2 - \ldots}}}. \tag{3.19}$$

Если теперь выбрать в качестве $|U_0\rangle$ состояние, связанное с локальной орбиталью $|i\alpha\rangle$, то можно найти локальную плотность состояний

$$n_{i\alpha}(E) = -\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}\cfrac{1}{E - a_0 - \cfrac{b_1^2}{E - a_1 - \cfrac{b_2^2}{E - a_2 - \ldots}}}. \tag{3.20}$$

В качестве простого примера применения метода рассмотрим правильный тетраэдр атомов с электронами в s- состояниях. В качестве $|U_0\rangle$ выбираем s-орбиталь одного из 4 атомов. Положим энергию невозмущенного s-уровня равной нулю и обозначим матричный элемент перескока между узлами через V. Тогда легко убедиться, что тридиагональное представление гамильтониана имеет вид

$$\widehat{H} = V\begin{pmatrix} 0 & -\sqrt{3} \\ -\sqrt{3} & -2. \end{pmatrix}$$

и мы получаем

$$G_{00} = \cfrac{1}{E - \cfrac{3V^2}{E + 2V}} = \frac{1/4}{E + 3V} + \frac{3/4}{E - V}.$$

Этот простой пример позволяет продемонстрировать основные черты метода. Для системы конечных размеров матрица гамильтониана конечна, и цепная дробь (3.20) на каком-то шаге

обрывается. В силу этого функция Грина может быть приведена к сумме простых дробей

$$G_{00} = \sum_n \frac{w_n}{E - E_n},$$

где E_n — собственные значения энергии системы. В соответствии с (3.12), как и следовало ожидать, плотность состояний конечной системы представляет собой сумму дельта-функций:

$$n_0(E) = \sum_n w_n \delta(E - E_n), \quad w_n = |\langle U_0 | \psi_n \rangle|^2 . \qquad (3.21)$$

В нашем простом примере мы получили, что система обладает невырожденным основным состоянием с энергией $E = -3V$ и трехкратно вырожденным состоянием с энергией $E = V$, причем информация о вырождении содержится в весовых коэффициентах W_n. Для иллюстрации приведем результаты расчета ЛПС небольшого кластера в расплаве Cs (рис. 3.1).

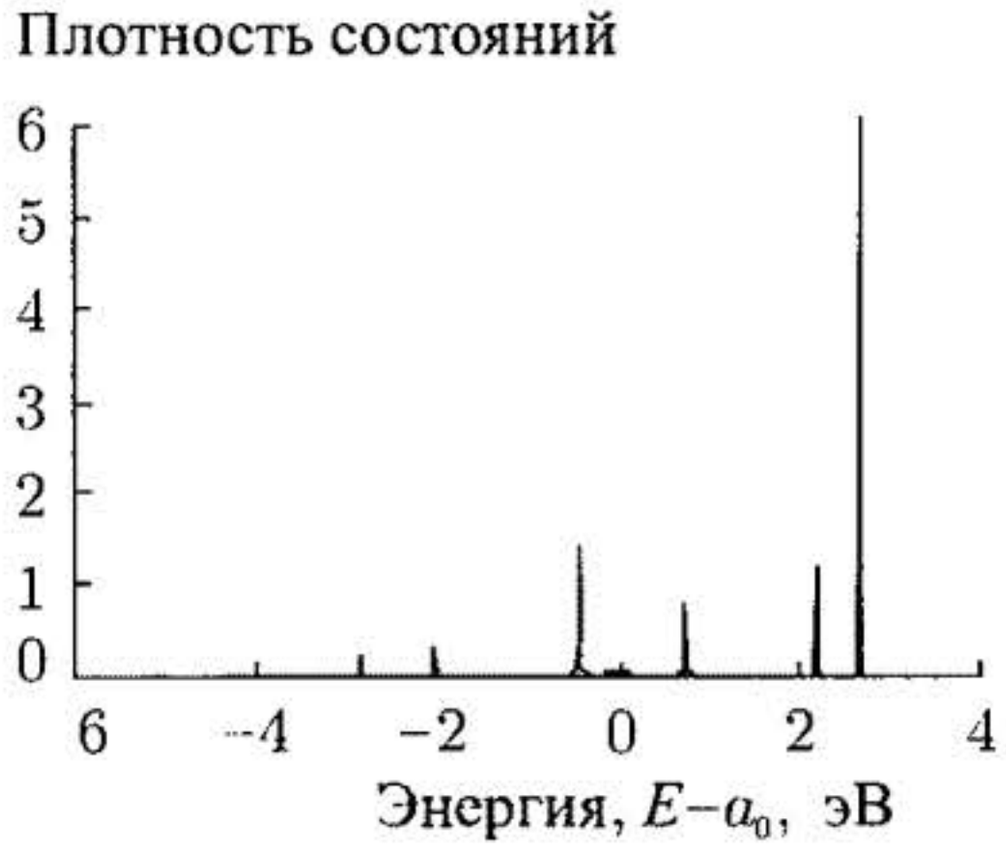


Рис. 3.1. Плотность состояний в центральном атоме, являющегося центром кластера из 7 атомов в расплаве Cs ($T' = 323$ K)

Для эффективности расчета необходимо, чтобы базисная орбиталь $|U_0\rangle$ сама давала наибольший вклад в ЛПС на данном узле, а более удаленные орбитали давали бы конечные поправки к нему. Очень важно, чтобы решение позволяло определить иерархию окружения так, чтобы их относительное влияние на ЛПС можно было выделить явным образом.

Итак, ЛПС на узле i-го кластера может быть найдена из (3.20), а полная плотность состояний может быть найдена в соответствии с (3.11) путем суммирования локальных плотностей для полного ортонормального ряда стартовых состояний. В неупорядоченных системах локальную плотность состояний нужно еще дополнительно усреднить по нескольким различным конфигурациям, используемым в качестве стартовых. Необходимость такого усреднения видна из рис. 3.2, где приведены ЛПС двух атомов из компьютерной модели расплава цезия, имеющих различное окружение.

Видно, что для получения гладкой кривой плотности состояний расплава необходимо усреднение по значительному числу ($N > 10$) различных атомов.

На практике нас интересует плотность состояний (на атом) бесконечной системы. Здесь возникает еще одна важная проблема, которая связана не с самим алгоритмом метода, а скорее с практической невозможностью выполнить расчеты для неограниченных систем. Действительно, при ограничении вычислительных ресурсов мы сталкиваемся с проблемой представления бесконечной системы ее конечной частью. Если стартовое состояние находится в центре кластера атомов, то первые несколько пар коэффициентов (A, B) будут теми же самыми, что и для бесконечной системы. Можно считать, что они рассчитаны точно. Но когда число n приближается к числу шагов N, за которые можно добраться от центра до границы образца, то возникают проблемы. Действительно, плотность состояний бесконечной системы — непрерывная функция, а конечной — набор дельта-функций. Как нужно сгладить эту «гребенку» из дельта-функций, чтобы получить реальную плотность состояний? Есть достаточное количество работ, в которых эта проблема рассматривалась. Общеупотребительны три основных подхода.



Рис. 3.2. Локальная плотность состояний для жидкого цезия при $T = 323$ K, глубина рекурсии равна 11: *1* — на атоме с 6 соседями; *2* — на атоме с 4 соседями

Первый и простейший из них — рассчитать цепную дробь (3.20) до некоторого конечного числа уровней, а затем выполнить свертку с некоторой сглаживающей функцией. Или, что эквивалентно, можно добавить мнимую часть $i\Delta$ к энергии в (3.12), что соответствует свертке спектра дельта-функции с лоренцианом. Недостаток этого метода состоит в том, что детали зонной структуры по ширине меньшие, чем W/n, где W — ширина энергетического спектра, а n — число шагов рекурсии, стираются полностью. Поэтому более широкое распространение получили методы, связанные с использованием интегральной плотности состояний

$$N(E) = \int_{-\infty}^{E} n(E')\, dE'.$$

Поскольку $N(E)$ для конечного кластера в отличие от $n(E)$ сходится к соответствующему значению для бесконечной системы, то можно разработать процедуру квадратурный метод Некса [4], обеспечивающую такую сходимость. Третий метод (метод терминаторного обрыва) для получения ЛПС по ограниченному числу коэффициентов рекурсии $\{a_n, b_n\}$ состоит в замене, начиная с некоторого шага, бесконечной цепной дроби в (3.20) на некоторую функцию (так называемый «терминатор») $t(E)$, которая задает асимптотическое поведение рекурсивных коэффициентов. Подробное описание этих методов можно найти в работе [2]. В дальнейшем, если это не оговорено особо, используется квадратурный метод Некса.

3.1.4. Использование метода рекурсии для расчета энергии межатомной связи в конденсированных системах.

3.1.4.1. ***Энергия связи.*** Энергия связи атома с остальной системой является ключевой характеристикой при рассмотрении дефектов в кристаллах и энергии упорядочения сплавов. Значение и разброс этой величины может характеризовать степень упорядоченности материала и устойчивость системы, что имеет непосредственное отношение к изучению фазовых переходов первого рода. Значительное время подобные величины находились на основе полуэмпирических расчетов, но теперь предоставляется возможность непосредственного вычисления этой энергии в приближении сильной связи из первых принципов. Единичным актом в подобных задачах является исключение одного атома из системы. Из последовательной комбинации удалений и появлений атомов можно реализовать любую конфигурацию системы и изучать энергетический выигрыш в процессе подобной эволюции. Совокупность удаления и появления атома на новом месте при малых смещениях соответствует движению атома в системе. В случае больших смещений такая величина просто характеризует выигрыш в энергии при неизвестном пути перехода. Таким образом, можно искусственно создавать дефекты любой сложности, реализуя их структуру, и следить за их движением.

3.1.4.2. ***Метод вычислений.*** Рассмотрим способ нахождения энергии связи атома A с остальной частью системы с помощью метода рекурсии. Энергия связи — это разность между общей энергией системы и атома A с включенным взаимодействием между ними и общей энергией с выключенным взаимодействием:

$$\Delta E = \sum_{E=-\infty}^{E_{f1}} E_1 - \sum_{E=-\infty}^{E_{f2}} E_2, \qquad (3.22)$$

где суммирование проводится по всем собственным значениям гамильтониана, лежащим ниже уровня Ферми, E_1, E_2 — собственные значения гамильтонианов системы с взаимодействием и без него, E_{f1}, E_{f2} — уровни Ферми для данных систем. Включение и выключение взаимодействия между частями системы может быть описано при помощи гамильтонианов H_1 и H_2:

$$H_1 = \begin{pmatrix} A & \bar{V} \\ \bar{V} & H_0 \end{pmatrix}, \quad H_2 = \begin{pmatrix} A & 0 \\ 0 & H_0 \end{pmatrix}, \tag{3.23}$$

где H_0 — подматрица системы с исключенным атомом, A — собственная энергия атома, подматрица V отвечает за взаимодействие атома с остальной системой. Таким образом, нам нужно проследить изменение набора собственных значений при переходе от гамильтониана H_1 к H_2.

Даже для конечных систем величина ΔE, полученная в (3.22), представляет собой разность между двумя большими числами, что приводит к большой погрешности при попытке вычислить энергию связи непосредственно. Однако, метод рекурсии позволяет получить для этой величины более удобное и точное представление. Оказывается возможным сгруппировать слагаемые в (3.22) таким образом, чтобы сокращение бесконечных частей общей энергии происходило от слагаемого к слагаемому, оставляя одну сходящуюся сумму.

Переходя к непрерывному спектру, запишем (3.22) в виде

$$\Delta E = \int_{-\infty}^{E_{f1}} E \cdot n_1(E)\, dE - \int_{-\infty}^{E_{f2}} E \cdot n_2(E)\, dE, \tag{3.24}$$

где n_1, n_2 — плотности состояний систем 1 и 2. Соотношение (3.8) позволяет представить (3.24) в более удобной форме:

$$\Delta E = -\int_{-\infty}^{E_{f1}} E \cdot d\left(\ln\left(\det\left|E - \hat{H}_1\right|\right)\right) + \int_{-\infty}^{E_{f2}} E \cdot d\left(\ln\left(\det\left|E - \hat{H}_2\right|\right)\right). \tag{3.25}$$

Пренебрегая сдвигом E_f при удалении одного атома, объединим оба интеграла и сгруппируем слагаемые:

$$\Delta E = \int_{-\infty}^{E_f} E \cdot d\left(\ln\left(\frac{\det|E - \hat{H}_2|}{\det|E - \hat{H}_1|}\right)\right). \tag{3.26}$$

Формула (3.26) является основной для расчета энергии связи.

Подынтегральное выражение в (3.26) может быть найдено в методе рекурсии при переходе к тридиагональному базису $|U_n\rangle$. Эффективное приближение цепочечного взаимодействия позволяет «выбрать» из системы только ту часть, которая непосредственно испытывает влияние атома A. Это приводит к тому, что многие слагаемые в (3.26), не чувствительные к наличию атома A, сокращаются еще до проведения численных расчетов.

Для простоты рассмотрим исключение из взаимодействия одной орбитали некоторого атома. Обозначим через D_0 детерминант всей матрицы гамильтониана в тридиагональном представлении, через D_n — детерминант с исключенными первыми n строками и столбцами. Заметим, что $a_0 = A$, $D_0 = H_2$, $D_1 = H_0$, $D_n = a_n$. Для тридиагональной матрицы D_n по аналогии с (3.18) нетрудно получить известную [2] рекуррентную формулу:

$$\frac{D_n}{D_{n+1}} = E - a_n - \frac{b_{n+1}^2}{D_{n+1}/D_{n+2}}. \tag{3.27}$$

Применяя формулу (3.27) к случаю исключения орбитали, получаем из (3.26)

$$\Delta E = \int_{-\infty}^{E_f} E \cdot d\left(\ln\left(\frac{E - a_0}{E - a_0 - b_1^2 (D_2/D_1)}\right)\right). \tag{3.28}$$

Полученное выражение позволяет вычислить в методе рекурсии изменение энергии при выключении из взаимодействия одной орбитали. Энергия связи более сложной системы проводится последовательным исключением из взаимодействия всех электронных оболочек всех атомов системы.

3.1.5. Применение метода рекурсии для расчета колебательных возбуждений в конденсированных неупорядоченных средах. Свойства элементарных возбуждений в неупорядоченных системах пока остаются одной из важнейших открытых проблем в физике конденсированных сред. Особый интерес представляет изучение коллективных колебаний атомов неупорядоченной среды, поскольку спектры таких возбуждений в жидких металлах — аналог фононных спектров в кристаллах — могут быть получены с помощью экспериментов по рассеянию нейтронов, в которых определяется динамический структурный фактор $S(k, w)$ [5]. Известно, что $S(k, w)$ одновременно определяет как частоты «фононов», так и время их жизни, которое существенно меньше, чем для твердых металлов.

Для расчета динамических свойств неупорядоченной системы используются как аналитические методы функции Грина, так и разнообразные численные, компьютерные методы расчетов. Среди подходов, использующих функции Грина, наиболее успешными показали себя методы, использующие приближение когерентного потенциала (ПКП), введенное независимо Совеном для электронов и Тэйлором для фононов [6]. Основная идея ПКП-подхода состоит в замене функции Грина неупорядоченной системы на эффективную функцию Грина $\tilde{G}$, обладающей полной симметрией кристалла, таким образом, что $\tilde{G} = \langle G \rangle$, где скобки обозначают усреднение по всем возможным конфигурациям системы. Одноузельное приближение ПКП успешно справляется с диагональным беспорядком, но рассмотрение недиагонального беспорядка возможно лишь с использованием дополнительных упрощений (например, предполагая параметр связи между узлами A–B равным среднему геометрическому параметров связи между узлами A–A и B–B). Основным недостатком этого подхода в сравнении с методами компьютерного расчета является недооценка флуктуаций локального окружения, что приводит к «вымыванию» локальных примесных пиков вне области основного спектра. Сравнение с компьютерным расчетом показывает, что спектр, полученный методом ПКП, близок к точному, лишь, если параметры атома замещения близки к параметрам атома матрицы, а концентрация атомов примеси выше перколяционного порога протекания [7]. Существующие попытки обобщить метод путем перехода от одноузельного к кластерному ПКП, чтобы учесть многообразие локальных конфигураций, пока неудовлетворительны [33].

В ряде случаев (для качественных оценок, анализа эксперимента) представляют интерес приближенные теоретические методы, например, [8], позволяющие прямо, а не через $S(k, w)$, вычислять по аналогии с твердым телом «фононный» спектр $w(k)$ топологически неупорядоченных систем по известному межчастичному потенциалу и ФРР. Простейшая формула такого рода, получаемая в приближении случайных фаз [9], имеет вид

$$w(k) = k\,[(V(k) + k_B T)/M]^{1/2}\,, \qquad (3.29)$$

где M — масса атома, $V(k)$ — Фурье-образ межчастичного потенциала.

Удобство использования закона дисперсии $w(k)$ состоит в том, что он линеен в области малых k, что позволяет легко определять скорости звука в данном металле. Данные методы

позволяют получить полуколичественные оценки спектра при $k \to 0$ и оценить скорость звука, но совершенно нечувствительны к особенностям структуры на атомном уровне.

В связи с этим методы компьютерного моделирования динамики конечных кластеров предоставляют основной путь для исследования влияния эффектов ближнего порядка. Наиболее предпочтительны метод молекулярной динамики и метод рекурсии. В сравнении с методом ПКП оба эти метода имеют важное преимущество — позволяют с одинаковой легкостью и высокой точностью рассчитать динамический структурный фактор неупорядоченной системы с любым типом беспорядка. В сравнении с молекулярной динамикой метод рекурсии пренебрегает многофононными и ангармоничными эффектами (которые, как правило, не являются определяющими для металлов), но имеет огромное преимущество в быстродействии. Поэтому данный метод позволяет свободно исследовать динамический структурный фактор для требуемого набора волновых векторов во всем диапазоне частот и концентраций компонент.

3.1.6. Основы теории колебательных спектров в неупорядоченных системах

Основные уравнения. В гармоническом приближении гамильтониан системы колеблющихся атомов, связанных центральными силами межчастичного взаимодействия, имеет вид: [10]

$$H = \sum_{i\alpha} \frac{P_{i\alpha}^2}{M_i} + \sum_{i\alpha, j\beta} \phi \begin{pmatrix} i & j \\ \alpha & \beta \end{pmatrix} u_{i\alpha} u_{j\beta}, \qquad (3.30)$$

где $P_{i\alpha}$ и $u_{i\alpha}$ — α-е компоненты ($\alpha = x, y, z$) импульса и вектора смещения i-го атома, имеющего массу M_i и равновесное положение $\mathbf{R}_i$, а матрица силовых констант связана с межчастичным потенциалом $V(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)$ соотношением

$$\phi \begin{pmatrix} i & j \\ \alpha & \beta \end{pmatrix} = \frac{\partial^2}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{j\beta}} \left[\frac{1}{2} \sum_{k,m} V(\mathbf{R}_k + \mathbf{u}_k - \mathbf{R}_m - \mathbf{u}_m) \right]. \qquad (3.31)$$

Отсюда сразу же получаются уравнения движения решетки:

$$M_i \ddot{u}_{i\alpha} = -\frac{\partial V}{\partial u_{i\alpha}} = -\sum_{j,\beta} \phi \begin{pmatrix} i & j \\ \alpha & \beta \end{pmatrix} u \begin{pmatrix} i \\ \beta \end{pmatrix}. \qquad (3.32)$$

Мы нигде не использовали идеальность кристалла, поэтому полученное уравнение движения атомов имеет смысл для любых систем (по сути дела, это классические уравнения Ньютона для системы частиц, взаимодействующих друг с другом посредством

потенциала V_{ij}). Уравнения движения представляют бесконечную систему линейных дифференциальных уравнений. Если мы будем искать решение $u_i(t)$ уравнения (3.32) в виде

$$u_{i\alpha}(t) = M_i^{-1/2} v_{i\alpha} e^{-i\omega t},$$

где $v_{i\alpha}$ не зависит от времени, то уравнения для амплитуд $v_{i\alpha}$ будут иметь вид

$$\omega^2 v_{i\alpha} = \sum_{j,\beta} \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \phi \begin{pmatrix} i & j \\ \alpha & \beta \end{pmatrix} v_{j\beta}.$$

Таким образом, мы видим, что частоты колебаний кристаллической решетки можно рассматривать как решения уравнения

$$\left| D \begin{pmatrix} i & j \\ \alpha & \beta \end{pmatrix} - \omega^2 \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} \right| = 0, \tag{3.33}$$

где введена так называемая динамическая матрица $D\left(\begin{smallmatrix} i & j \\ \alpha & \beta \end{smallmatrix}\right) = (M_i M_j)^{-1/2} \phi\left(\begin{smallmatrix} i & j \\ \alpha & \beta \end{smallmatrix}\right)$, вещественная и симметричная. Уравнение (3.33) является основным для нахождения собственных частот системы.

Спектральная плотность колебаний. Поскольку число атомов в интересующих нас системах очень велико и собственные частоты плотно заполняют некоторый ограниченный интервал, удобнее рассматривать не отдельные частоты, а функцию распределения частот, или спектр частот. Определим величину $g(\omega)\, d\omega$ как предел относительного числа частот, лежащих в интервале $(\omega, \omega + d\omega)$ при $d\omega \to 0$.

Спектр частот обычно используется для определения термодинамических свойств системы. Свободная энергия Гельмгольца определяется формулой

$$F = -kT \ln Z = kT \sum_{k,j} \ln \left\{ 2 \operatorname{sh} \frac{\hbar \omega_j(k)}{2kT} \right\}.$$

Таким образом, термодинамические функции являются аддитивными функциями частот нормальных колебаний. Вследствие этого все они могут быть выражены как средние по спектру частот:

$$F = 3rNkT \int_0^{\omega_L} \ln \left\{ 2 \operatorname{sh} \frac{\hbar\omega}{2kT} \right\} g(\omega)\, d\omega,$$

$$E = 3rN\frac{\hbar}{2}\int_0^{\omega_L}\omega\cdot\operatorname{cth}\frac{\hbar\omega}{2}g(\omega)\,d\omega,$$

$$S = 3rNk\int_0^{\omega_L}\left[\frac{\hbar\omega}{2kT}\operatorname{cth}\frac{\hbar\omega}{2kT}-\ln\left\{2\operatorname{sh}\frac{\hbar\omega}{2kT}\right\}\right]g(\omega)\,d\omega.$$

Функция Грина колебательных возбуждений. Рассмотрим уравнение на собственные значения (3.33). Вместо того чтобы сводить задачу о вычислении ω^2 к задаче о диагонализации матрицы D_{ij} (далее для краткости мы будем опускать индексы α, β), можно свести ее к задаче о вычислении функции Грина, определяемой уравнением

$$\sum_j\Big(D(i,j)-\omega^2\delta_{i,j}\Big)G(j,k)=\delta_{i,k}. \tag{3.34}$$

Таким образом, G совпадает с матрицей $(\overline{D}-\omega^2\overline{I})^{-1}$ (если последняя существует), и, следовательно, существует простая связь между функцией Грина и спектральной плотностью $g(\omega^2)$. Действительно, чтобы определить полное число состояний $g(\omega^2)$ в малой области изменения ω^2, надо вычислить контурный интеграл, рассматривая ω^2 как комплексную переменную с бесконечно малой «положительной» мнимой частью $+i\varepsilon$. Это составляет содержание общей теоремы о плотности состояний:

$$g'(\omega^2)=-\frac{1}{\pi}\operatorname{Im}\left\{\operatorname{Sp}\left[G^+(\omega)\right]\right\}=-\frac{1}{\pi}\operatorname{Im}\left\{\sum_j\sum_m\frac{\mathbf{x}_j^{(m)}\mathbf{x}_j^{(m)}}{\omega_m^2-\omega^2+i\varepsilon}\right\}. \tag{3.35}$$

Последнее выражение при $\varepsilon\to 0$ стремится к сумме δ-функций, центрированных на собственных значениях ω^2, и поэтому вся сумма выражает плотность состояний $g'(\omega^2)$. Связь между функциями $g(\omega)$ и $g'(\omega^2)$ дается соотношением $g(\omega)=2\omega g'(\omega^2)$.

Связь функции Грина с динамическим структурным фактором. Одним из наиболее важных соотношений для функции Грина, описывающей колебательные возбуждения неупорядоченной системы, является ее связь с динамическим структурным фактором системы, который может быть определен экспериментально. Сравнение «теоретического» и экспериментального структурного фактора позволяет контролировать правильность выбранной модели и используемых приближений. Уравнение, описывающее данную зависимость, подробно описано в [5]

и имеет вид

$$S(k,\omega) = \frac{\hbar}{N}[n(\omega)+1]\, e^{-2W(k)} \times \times \sum_{ij} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_i-\mathbf{R}_j)} \sum_{\alpha\beta} k_\alpha \operatorname{Im} G^{ij}_{\alpha\beta}(\omega^2+i\delta)k_\beta, \quad (3.36)$$

где $n(\omega)$ — функция Бозе–Эйнштейна, индексы i, j нумеруют атомные узлы, индексы α, β — декартовы координаты x, y, z, а $W(k)$ — фактор Дебая–Валлера, который для изотропной среды определяется через плотность колебательных возбуждений $g(\omega)$:

$$\frac{\hbar^2 k^2}{M} \int g(\omega) \frac{n(\omega)+1/2}{\hbar\omega}\, d\omega.$$

Выражение (3.36) удобно представить в виде:

$$S(k,\omega) = \frac{\hbar\pi}{N} \frac{n(\omega)+1}{2\omega} k^2 e^{-2W(k)} f_{\mathbf{e}=\mathbf{k}}(\mathbf{k},\omega), \quad (3.37)$$

определив зависящую от k спектральную функцию как

$$f_{\mathbf{e}}(\mathbf{k},\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \sum_{ij} \sum_{\alpha\beta} e_\alpha e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_i} \operatorname{Im} G^{ij}_{\alpha\beta}(\omega^2+i\delta)\, e_\beta e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_j}. \quad (3.38)$$

Эта функция описывает колебательное возбуждение с волновым вектором $\mathbf{k}$ и вектором поляризации $\mathbf{e}$. Нетрудно видеть, что введенную спектральную функцию вновь, как и в (3.35), можно представить в виде диагонального матричного элемента от функции Грина:

$$f_{\mathbf{e}}(\mathbf{k},\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \operatorname{Im} \langle \Psi_{\mathbf{e}} | (\omega^2 - \widehat{D} + i\delta)^{-1} | \Psi_{\mathbf{e}} \rangle , \quad (3.39)$$

где теперь, однако, вектор состояния $|\Psi_{\mathbf{e}}\rangle$ описывает волну смещений из положения равновесия с поляризацией $\mathbf{e}$:

$$|\Psi_{\mathbf{e}}\rangle = N^{-1/2} \sum_{i\alpha} e_\alpha \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i). \quad (3.40)$$

Диагональные матричные элементы функции Грина вида (3.35) и (3.40) для топологически неупорядоченной системы могут быть рассчитаны методом рекурсии [2] в виде разложения в цепную дробь.

Итак, мы показали, что плотность фононных состояний для колебаний определенного вида, характеризуемого вектором-состоянием $|\psi\rangle$, определяется соотношением

$$g_\Psi(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \operatorname{Im} \langle \Psi | \frac{1}{\omega^2 - \widehat{D} + i\delta} | \Psi \rangle , \quad \omega \geqslant 0, \quad (3.41)$$

где $\widehat{D}$ — динамическая матрица в координатном пространстве. Резольвента $\langle\psi \left|\frac{1}{\omega^2 - \widehat{D} + i\delta}\right|\Psi\rangle$ полностью аналогична (3.12) и может быть вычислена методом рекурсии, так как это рассмотрено выше при расчете электронного спектра. Наиболее интересны следующие возможные способы выбора состояния $|\psi\rangle$:

$$\text{a)} \qquad |\psi\rangle = \begin{cases} u_{j\beta} = 1, & j\beta = i\alpha, \\ u_{j\beta} = 0, & j\beta \neq i\alpha, \end{cases} \tag{3.42}$$

в этом случае спектр, рассчитанный по (3.41), будет представлять собой ЛПС колебаний с поляризацией α атома i;

$$\text{b)} \qquad |\psi\rangle = N^{-1/2} \sum_{i\alpha} e_\alpha \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i), \tag{3.43}$$

в этом случае мы рассматриваем коллективные колебания системы, и соотношение (3.37) будет определять спектр флуктуаций плотности, т. е. динамический структурный фактор $S(k, \omega)$.

3.1.7. Практика использования метода рекурсии. При практическом использовании метода для расчета реальных систем часто возникают следующие вопросы:

1. Как зависит точность результатов от числа точно рассчитанных коэффициентов (глубины рекурсии) и числа атомов, по которым производится усреднение для неупорядоченных систем?

2. Какова связь между поведением коэффициентов рекурсии и видом плотности состояний?

3. Какой из методов обрыва рекурсии предпочтительнее в разных конкретных случаях?

Для тестирования используемого пакета и ответа на поставленные вопросы метод рекурсии был применен к расчету плотности состояний простой системы — зоны проводимости, образованной s-орбиталями, центрированными на узлах кубической решетки. Характерный вид плотности состояний в такой зоне хорошо известен [11] и изображен пунктиром на рис. 3.3. На этом же рисунке представлены и результаты расчета этой величины при различной глубине рекурсии для кластера из 1000 атомов. Хорошо видно, что точность результатов возрастает, пока n не достигнет значения $n_{\text{пр}} \approx 1{,}2\sqrt[3]{N}$, где N — число атомов в рассчитываемом кластере; дальнейшее увеличение глубины рекурсии ухудшает точность результата. Это связано с тем, что при данном n последовательность окружений исходного атома, выбираемого обычно в центре кластера, выходит за пределы последнего.

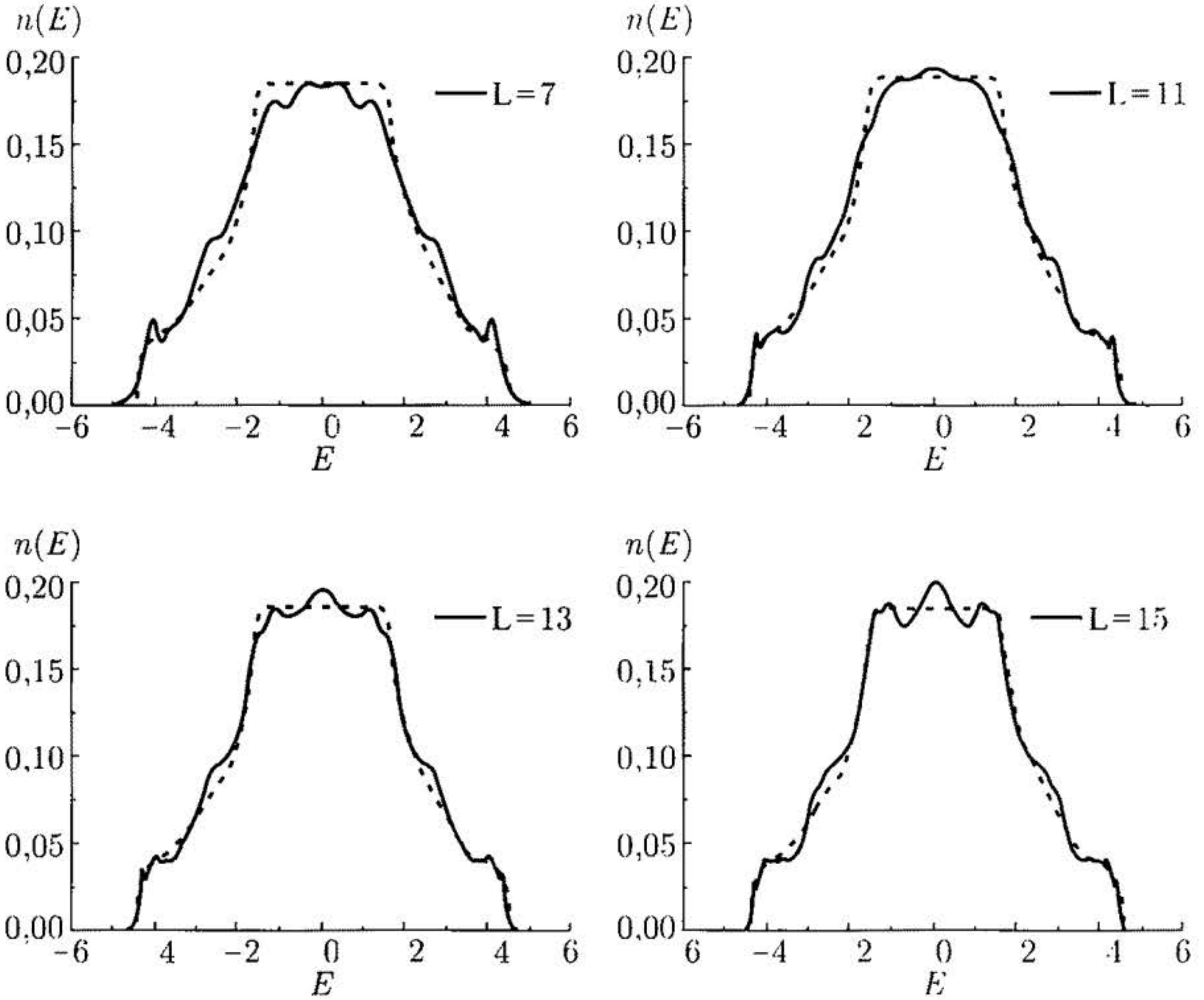


Рис. 3.3. Сравнение точного значения (штриховая линия) плотности состояний для кубической решетки с результатами расчета квадратурным методом при различной глубине рекурсии $n = 7, 11, 14, 15$. Размер кластера 1000 атомов, во всех случаях для удобства принято $a_0 = 0$, энергия отложена в единицах b_1

На рис. 3.4 представлены результаты аналогичного расчета, но полученные в приближении терминаторного обрыва. Видно, что в этом случае предельное значение глубины рекурсии снижается ($n_{\text{пр}} \approx 0{,}9\sqrt[3]{N}$), существенно хуже общая воспроизводимость результата, однако, значительно точнее определяются точки изломов и границы плотности состояний (так называемые особенности Ван-Хова).

Это свойство терминаторного обрыва хорошо иллюстрирует рис. 3.5, на котором представлен расчет гипотетической модели кубической решетки с двумя s-зонами разной ширины, сдвинутыми по энергии для образования щели в спектре. При использовании терминаторного обрыва результаты расчета достаточно четко указывают на наличие щели в спектре, тогда как квадратурный метод «замазывает» ее. Таким образом, следует считать, что эти методы являются взаимодополнительными, и при

проведении расчетов желательно иметь результаты, полученные обоими методами.

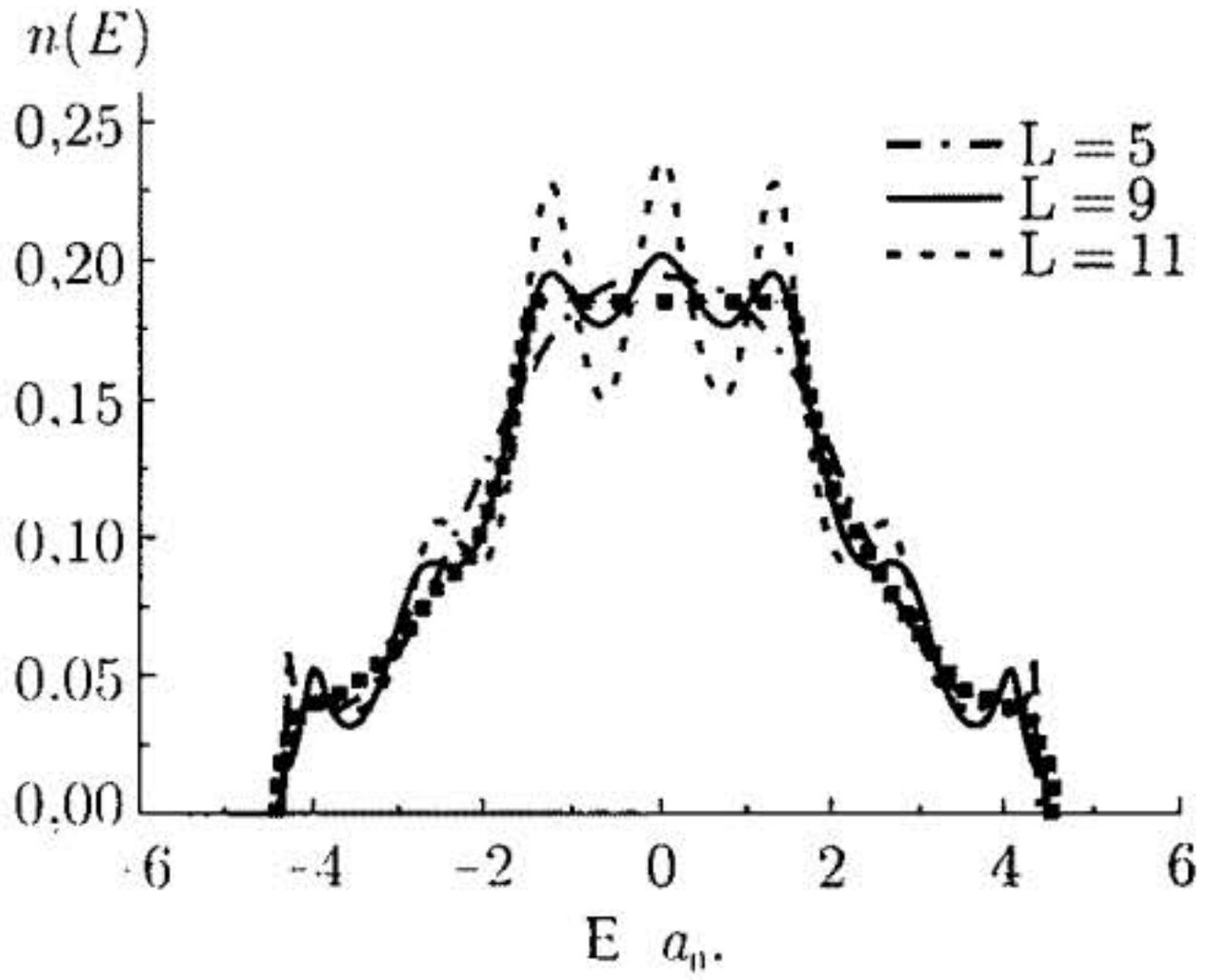


Рис. 3.4. Сравнение точного значения (штриховая линия) плотности состояний для кубической решетки с результатами расчета терминаторным методом при различной глубине рекурсии $n = 5, 9, 11$. Размер кластера 1000 атомов. Значения параметров $a_0 = 0$, энергия отложена в единицах b_1

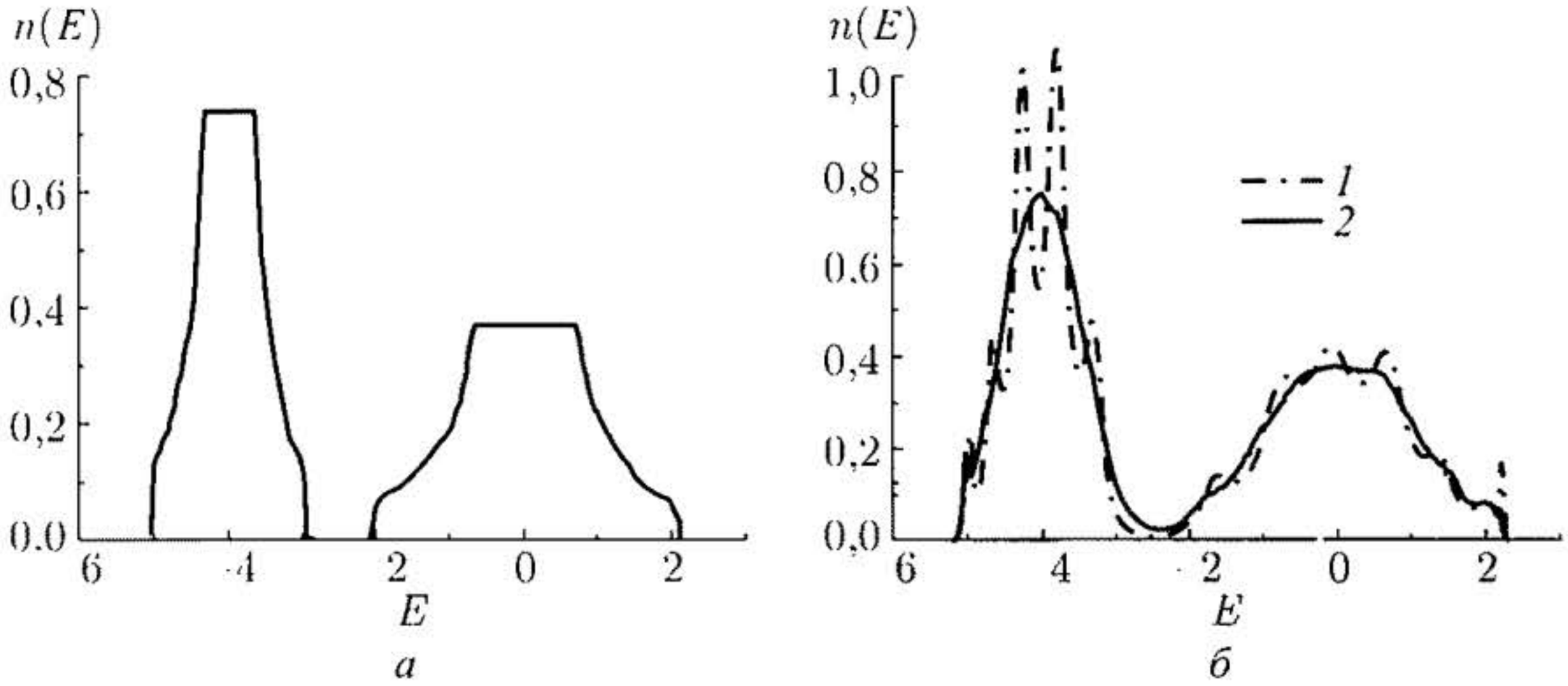


Рис. 3.5. Точный вид (*а*) плотности состояний модельной системы двух s-зон в кубической решетке и результат расчета (*б*) методом рекурсии: *1* — терминаторный обрыв; *2* — квадратурный метод. Кластер из 1000 атомов, 15 уровней рекурсии. Для верхней зоны $a_0 = 0$, для нижней $a_0 = -4b_1$, энергия отложена в единицах b_1

Расчет ЛПС колебательных состояний (фононных спектров) почти не отличается от расчета спектров электронных, поэтому ограничимся тестовым примером расчета фононного спектра для ГЦК меди, который хорошо изучен экспериментально. На рис. 3.6 приведена плотность фононных колебаний для небольшого ГЦК-кластера меди, полученных путем усреднения локаль-

ных плотностей колебаний отдельных атомов. Представлены кривые, полученные для различной глубины рекурсии и различном числе атомов, участвующих в усреднении.

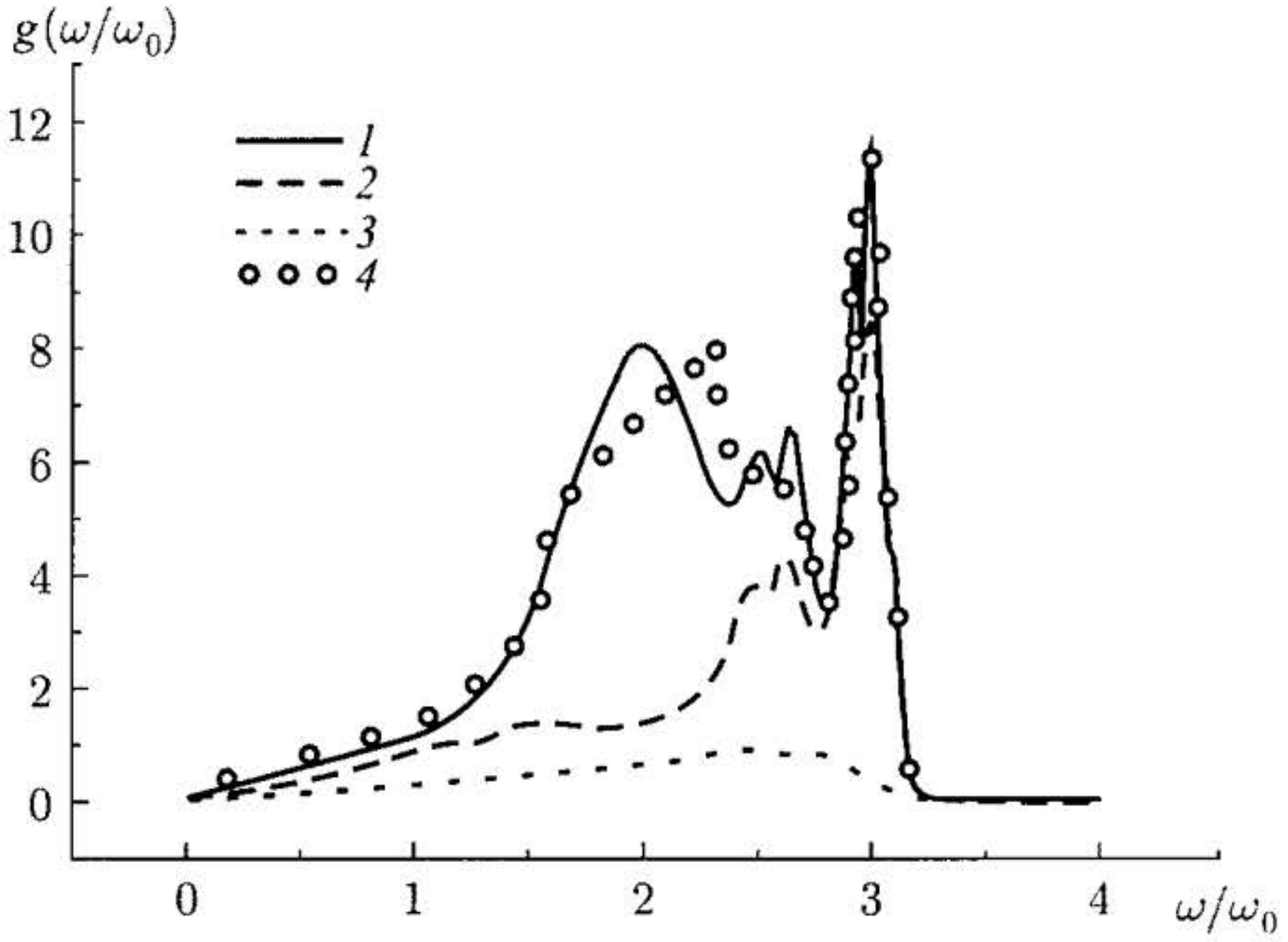


Рис. 3.6. Фононная плотность состояний для ГЦК меди (кластер из 75 атомов) для различных уровней рекурсии N и различной базы усреднения n: $1-n=10$, $N=11$; $2-n=5$, $N=6$; $3-n=1$, $N=5$; 4 — эксперимент

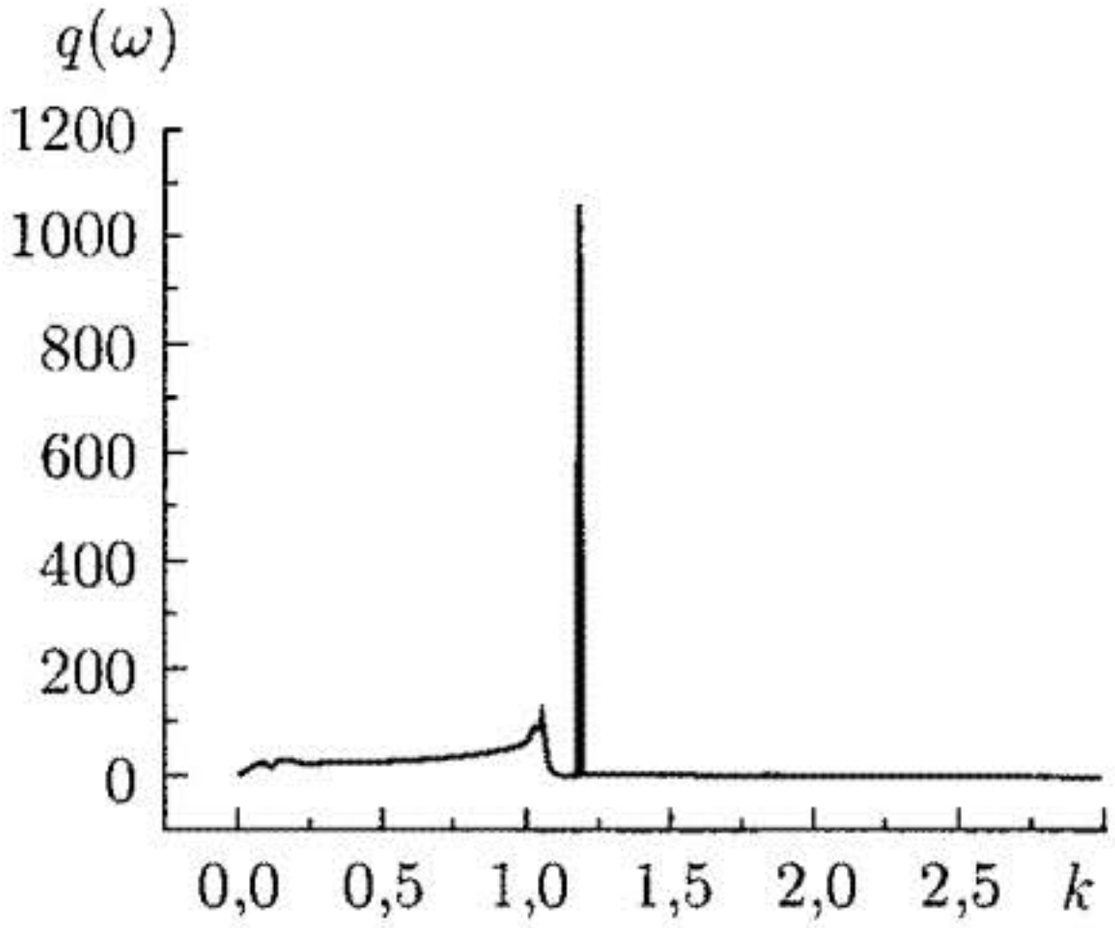


Рис. 3.7. Спектр продольных волновых колебаний с волновым вектором $k=0{,}5$ в линейной цепочке из 50 атомов, рассчитанная методом рекурсии ($n=10$, масса атомов, расстояние между ними и упругая постоянная приняты единичными)

Чуть подробнее остановимся на расчете коллективных колебаний. На рис. 3.7 представлен результат расчета спектра колебаний типа продольной волны (3.43) с заданным волновым вектором k. Видно, что даже для небольшой цепочки спектр близок к дельта-функции и определяет единственную частоту ω, являющуюся функцией k. Проводя расчеты частоты колебаний для различных значений k, можно построить кривую дисперсии фононов $\omega(k)$.

Соответствующая кривая дисперсии для линейной цепочки представлена на рис. 3.8 вместе с теоретическим результатом $\omega(k)=2(\mu/m)^{1/2}\sin(ka/2)$ [2], где a — расстояние

между атомами, m — масса атомов, μ — упругость цепочки. Соответствие результатов можно считать хорошим, учитывая небольшой размер цепочки. Таким образом, метод рекурсии

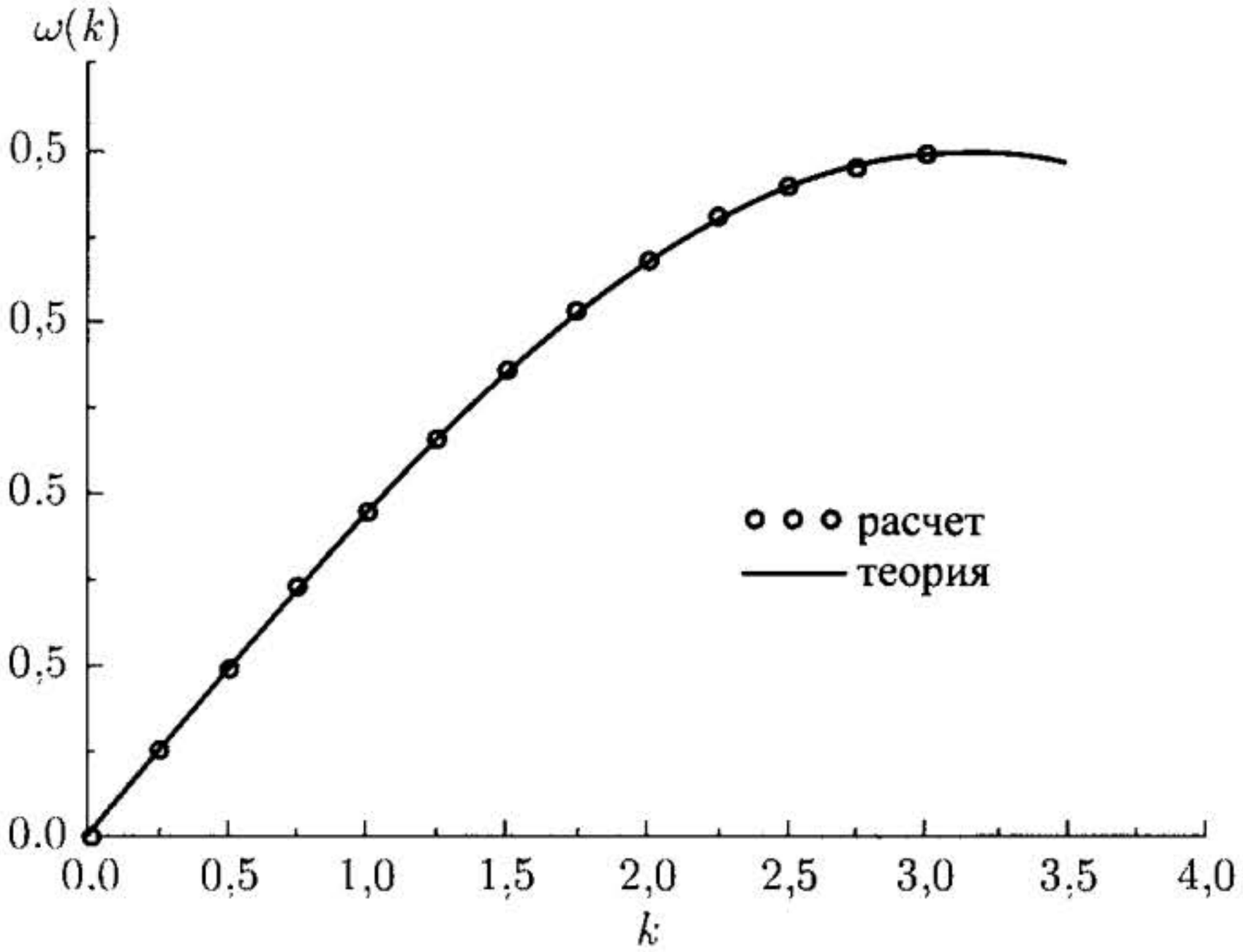


Рис. 3.8. Дисперсия продольных волновых колебаний в линейной цепочке из 50 атомов, рассчитанная методом рекурсии ($n = 10$, масса атомов, расстояние между ними и упругая постоянная приняты единичными)

позволяет с хорошей точностью проводить расчеты не только для плотности состояний фононных мод, но и для дисперсионных кривых продольных и поперечных колебаний в различных средах.

3.2. Применение метода рекурсии для расчета колебательных спектров расплавов цезия в широком температурном диапазоне

Спектры коллективных колебаний в жидких металлах — аналог фононных спектров в кристаллах — могут быть получены с помощью экспериментов по рассеянию нейтронов, в которых определяется динамический структурный фактор $S(k, w)$ [5, 12]. Известно, что величина $S(k, w)$ позволяет определить как частоты «фононов», так и время их жизни, которое существенно меньше, чем для твердых металлов.

Разработаны также и теоретические методы, например см. [8], позволяющие вычислять по аналогии с твердым телом «фононный» спектр $w(k)$ топологически неупорядоченных систем

и его затухание. Удобство использования закона дисперсии $w(k)$ состоит в том, что он линеен в области малых k, что позволяет легко определять скорости звука в данном металле. Метод [8], первоначально развитый для аморфных тел, был успешно применен в теории жидких металлов [18].

В последнее время важную роль в теории жидких металлов играют методы компьютерного расчета, позволяющие избежать многих приближений, свойственных аналитическим теориям. В ряде работ Хафнер с коллегами [15–17] использовали метод рекурсии [2] для расчета фононных спектров аморфных металлов и показал, что метод обеспечивает количественное согласие с данными нейтронной дифракции. В связи с этим возник вопрос о применимости этого метода для описания динамических свойств жидких металлов. Мы используем построенные выше структурные модели для проведения компьютерного расчета колебательных свойств расплавов на примере жидкого цезия. Это позволит нам оценить применимость данного метода для расчета свойств жидких металлов и исследовать атомную динамику металлического расплава в широком диапазоне температур.

3.2.1. Исходные данные, методика моделирования структуры. Необходимой базой расчетов любых свойств аморфного или жидкого металла являются сведения о пространственной конфигурации его атомов, которые можно получить с помощью методов компьютерного моделирования. Однако, в этих методах основной проблемой является необходимость использовать потенциалы межатомного взаимодействия, однозначное теоретическое вычисление которых до сих пор проблематично. Появление и развитие первопринципной молекулярной динамики (метод Кара и Паринелло [17]) позволило обойти эту проблему и решить задачу полностью самосогласованно. Однако, в настоящее время для реализации этого метода требуются очень большие вычислительные мощности самых быстродействующих суперкомпьютеров. но и при этом реализуемая трехмерная модель содержит в лучшем случае до 100 атомов. Нам удалось избежать проблемы использования парных межатомных потенциалов в рамках классического компьютерного моделирования путем применения обратного метода Монте-Карло (ОМК) и метода Реатто. Список координат атомов структурных моделей жидкого цезия (1000 и 2000 частиц) в широком интервале температур, полученный методом Реатто был любезно предоставлен нам проф. Д. К. Белащенко. В качестве исходных данных использовались экспериментальные значения структурных фак-

торов жидкого цезия для температур 323, 573, 773, 973, 1073, 1373, 1673, 1923 К, табличные значения которых были получены нами от проф. Р. Винтера [1].

3.2.2. Расчет фононных спектров и скорости звука жидкого цезия на основе структурных моделей. Межионный потенциал, используемый нами для вычисления динамической матрицы, вычислялся в рамках метода Реатто. Как обычно, при расчете матрицы силовых констант учитывались лишь взаимодействия с ближайшими соседями, находящимися на расстоянии не более, чем $R_{\max} = 2\left(\frac{3V_0}{4\pi}\right)^{1/3}$, где V_0 — объем, приходящийся на один атом расплава при данной температуре.

Выше было показано, что локальная плотность состояний (ЛПС) спектра фононных состояний с поляризацией вдоль оси α вблизи i-го атома определяется соотношением

$$g_i^{\alpha}(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \operatorname{Im} G_{ii}^{\alpha\alpha}(\omega^2), \tag{3.44}$$

где $G_{ij}^{\alpha\beta}(\omega^2)$ — фононная функция Грина, определенная как резольвентный оператор

$$G_{ij}^{\alpha\beta}(\omega^2) = \left[\omega^2 \delta_{ij}\delta_{\alpha\beta} - D_{\alpha\beta}(ij)\right]^{-1}. \tag{3.45}$$

Уравнения (3.44) и (3.45) удобно представить в операторной форме, используя обозначения Дирака:

$$g_{\Psi}(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \operatorname{Im} \langle\Psi| \frac{1}{\omega^2 - \hat{D} + i\delta} |\Psi\rangle, \tag{3.46}$$

где вектор состояния $|\psi\rangle$ обозначает локальное колебание атома i вдоль оси α.

Информация о спектре колебательных возбуждений в жидком металле может быть получена в эксперименте по неупругому рассеянию нейтронов. При этом поперечное сечение когерентного рассеяния пропорционально динамическому структурному фактору $S(k, \omega)$ [5]:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega\, d\omega} = b^2 \left(\frac{E}{E_0}\right)^{1/2} S(k, \omega),$$

где E_0 и E — энергии нейтрона до и после рассеяния, b — длина рассеяния ядерного потенциала. В однофононном приближении динамический структурный фактор описывается выражением

$$S(k, \omega) = \frac{\hbar\pi}{N} \frac{n(\omega) + 1}{2\omega} k^2 e^{-2W(k)} f_{\mathbf{e}=\mathbf{k}}(\mathbf{k}, \omega), \tag{3.47}$$

где спектральную функцию $f_{\mathbf{e}}(\mathbf{k},\omega)$ вновь, как и (3.46), можно представить в виде диагонального матричного элемента от функции Грина

$$f_{\mathbf{e}}(\mathbf{k},\omega) = -\frac{2\omega}{\pi}\,\mathrm{Im}\,\langle\Psi_{\mathbf{e}}|\,(\omega^2 - \widehat{D} + i\delta)^{-1}\,|\Psi_{\mathbf{e}}\rangle\,, \qquad (3.48)$$

где теперь, однако, вектор состояния $|\Psi_{\mathbf{e}}\rangle$ описывает волну смещений из положения равновесия с поляризацией $\mathbf{e}$:

$$|\Psi_{\mathbf{e}}\rangle \;= N^{-1/2}\sum_{i\alpha} e_\alpha \exp(i\,\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i) \qquad (3.49)$$

Диагональные матричные элементы функции Грина вида (3.44) и (3.46) для топологически неупорядоченной системы рассчитывались методом рекурсии в виде разложения в цепную дробь

$$-\frac{2\omega}{\pi}\,\mathrm{Im}\;\langle\Psi|\,\frac{1}{\omega^2 - \widehat{D} + i\delta}\,|\Psi\rangle = -\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}\;\cfrac{1}{\omega^2 - a_0 - \cfrac{b_1^2}{\omega^2 - a_1 - \cfrac{b_2^2}{\omega^2 - a_2 - \ldots}}}\,, \qquad (3.50)$$

где a_n и b_n есть (n,n)- и $(n,n+1)$-элементы динамической матрицы, приведенной специальным рекурсивным алгоритмом к тридиагональному виду. Первые L коэффициентов рекурсии рассчитываются точно, а затем используется какой либо метод аналитического продолжения цепной дроби для $L \to \infty$, называемый процедурой обрыва и приводящий к сглаживанию дискретности спектра, возникающей по причине конечного размера кластера, используемого при реальных расчетах.

В настоящей работе мы использовали процедуру обрыва из работы [4], обеспечивающую наибольшее сглаживание спектра. Число точно рассчитываемых коэффициентов рекурсии L принималось нами равным 10, что является достаточным при размере кластера 2000 атомов [19, 20], но для проверки влияния глубины рекурсии проводились также расчеты до $L = 22$.

3.2.3. Результаты расчета. Были проведены расчеты спектральной функции. дисперсии коллективных колебаний, динамический структурный фактор и скорость звука жидкого цезия для температур 323, 1073 и 1673 K. Результаты расчета спектральной функции $f_(k,\omega)$ и динамического структурного фактора $S(k,\omega)$ жидкого цезия при 323 K для продольных коллективных возбуждений с волновым вектором, имеющим произвольное направ-

ление в $\mathbf{k}$-пространстве, но фиксированный модуль, равный k, представлены на рис. 3.9.

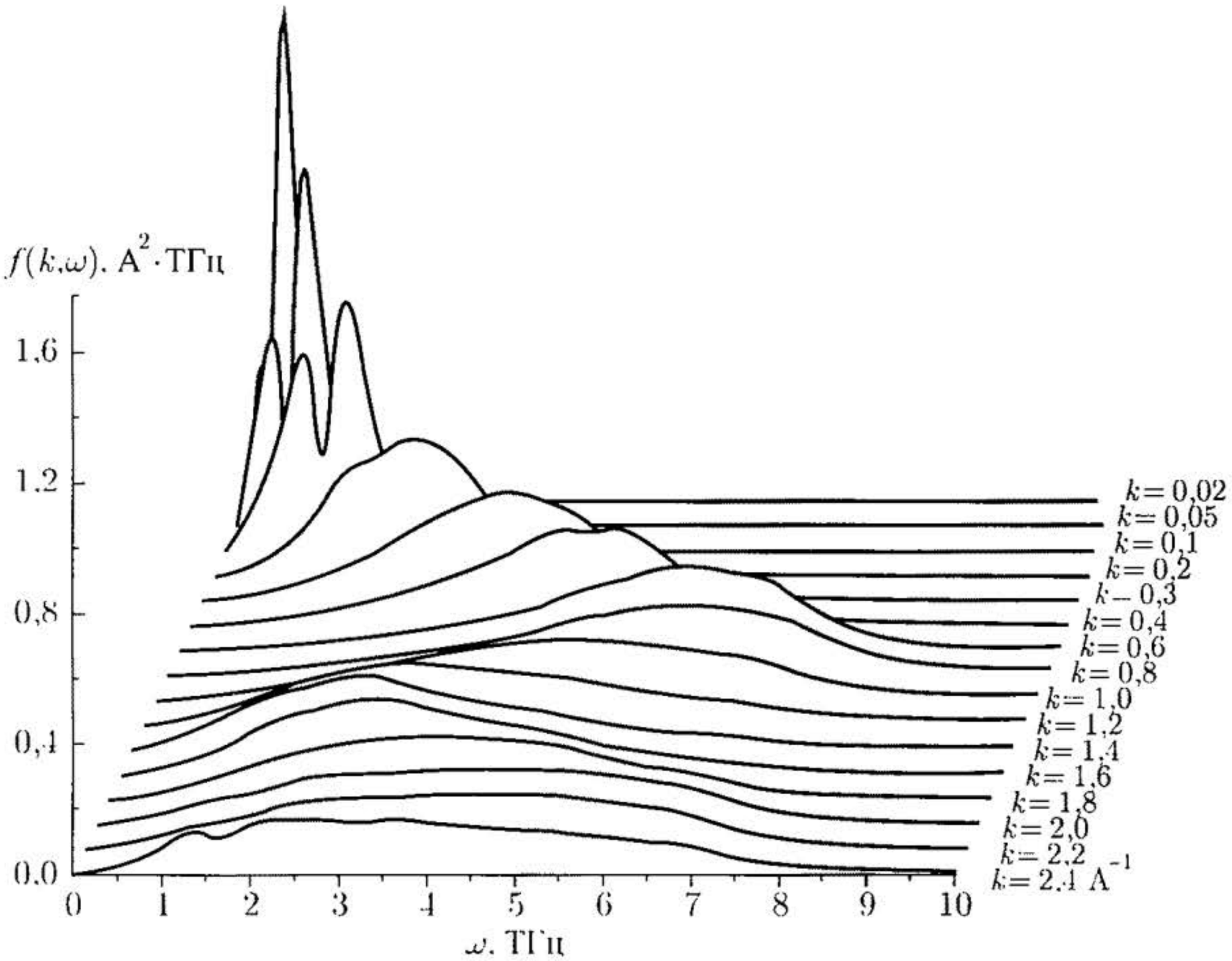


Рис. 3.9. Спектральная функция $f(k,\omega)$ продольных колебаний в жидком цезии при $T = 323$ К

На рис. 3.11 проведено сравнение полученных результатов с экспериментальными данными работы [21]. Можно отметить вполне удовлетворительную точность расчета, воспроизводящего и качественно, и количественно динамические свойства расплава в широком диапазоне частот и волновых векторов.

Хорошо видно, что при малых k спектральная функция имеет форму острого пика, центрированного вблизи определенной частоты ω_{max}. Такой вид спектральной функции позволяет говорить о существовании коллективного колебания («фонона») с частотой ω_{max}, который, однако, имеет конечное время жизни, пропорциональное обратной величине полуширины $\Delta\omega$ рассматриваемого пика. Существование достаточно хорошо определенной частоты «фонона» с данным модулем волнового вектора, позволяет использовать понятие закона дисперсии колебаний применительно к жидкому металлу, определив этот закон как зависимость $\omega_{max}(k)$. Однако, результаты расчета показывают,

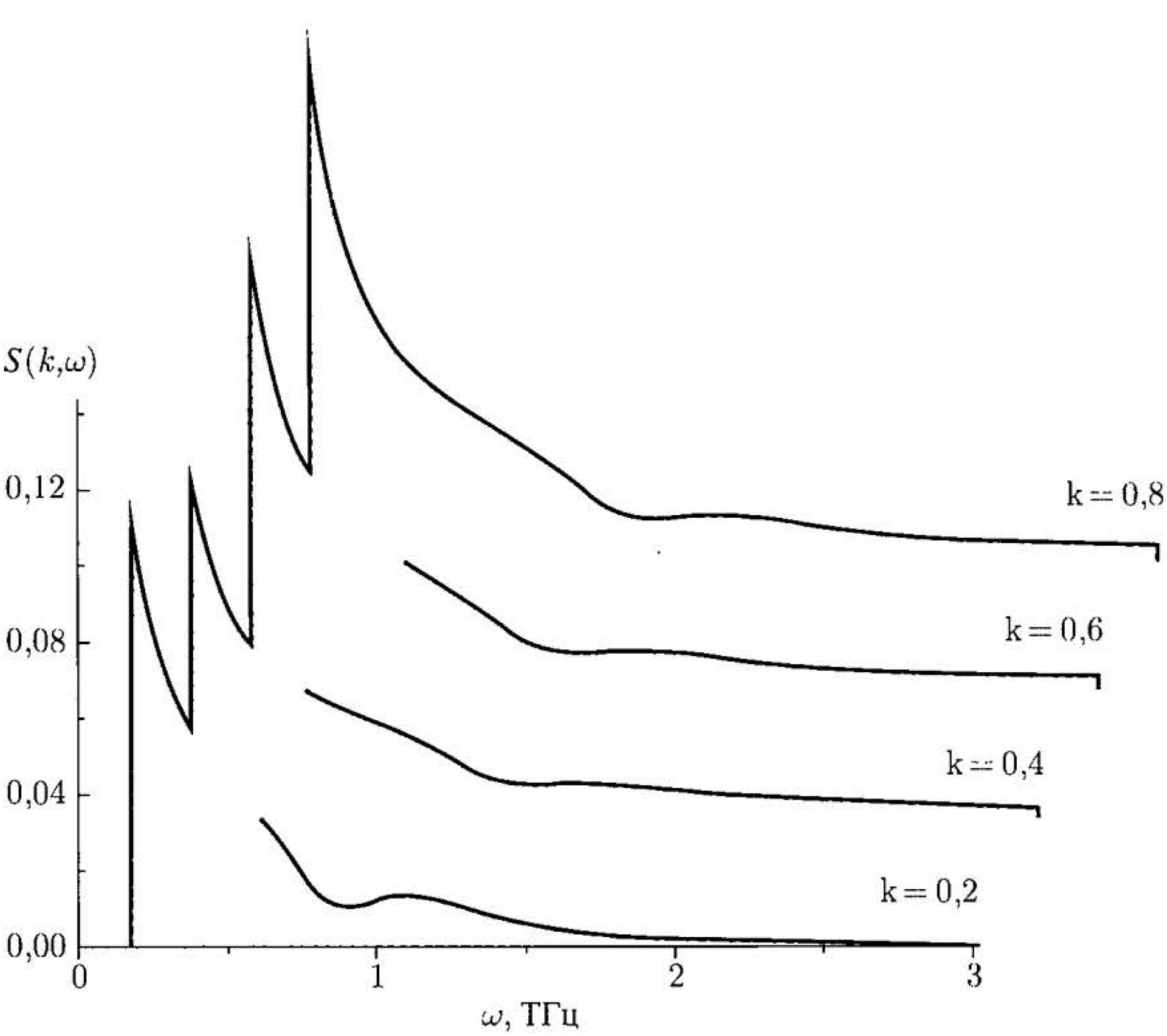


Рис. 3.10. Динамический структурный фактор расплава Cs при 323 K

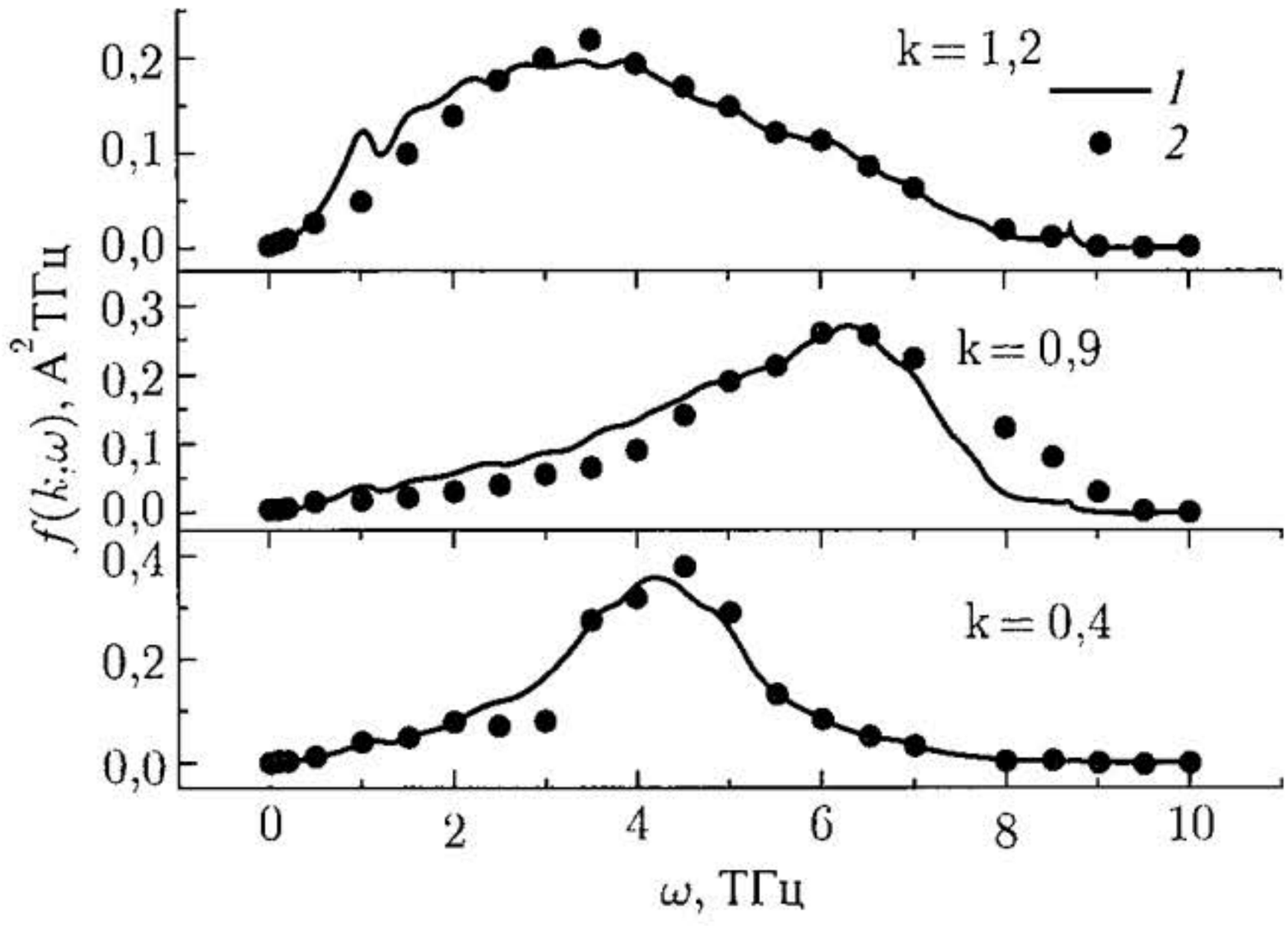


Рис. 3.11. Сравнение расчетов спектральной функции $f(k, w)$ для Cs при 323 K с экспериментом [21]: *1* — расчет, *2* — эксперимент

что пик спектральной функции сильно расплывается с ростом k и, уже при $k > 0{,}4$Å, теряет лоренцевский вид, в силу чего трактовка закона дисперсии, основанная на $\omega_{\max}$, становится неопределенной.

Очевидно, что понятие закона дисперсии в неупорядоченной среде можно трактовать лишь как зависимость некоторой «средней» частоты этого спектра от волнового вектора. В качестве таких усредненных характеристик спектра естественно выбрать частоту $\omega_{\max}$, соответствующую максимуму функции $f(k, \omega)$ для данного k, и среднюю по спектру частоту

$$\overline{\omega}(k) = \frac{\int_0^\infty \omega\, f(k,\omega)\, d\omega}{\int_0^\infty f(k,\omega)\, d\omega}. \qquad (3.51)$$

На рис. 3.12 на примере продольных колебаний приведено сравнительное поведение рассчитанных параметров спектра $\omega_{\max}$ и $\Delta\omega$ с законом дисперсии $\overline{\omega}(k)$, определенном по (3.51), а также с данными нейтронного эксперимента [21]. Кроме того, на рис. 3.13 проведено сравнение величины $\overline{\omega}(k)$ с законом дисперсии $\omega(k)$, рассчитанным нами по методу Такено и Года [8] для продольных и поперечных колебаний. Следует подчеркнуть, что

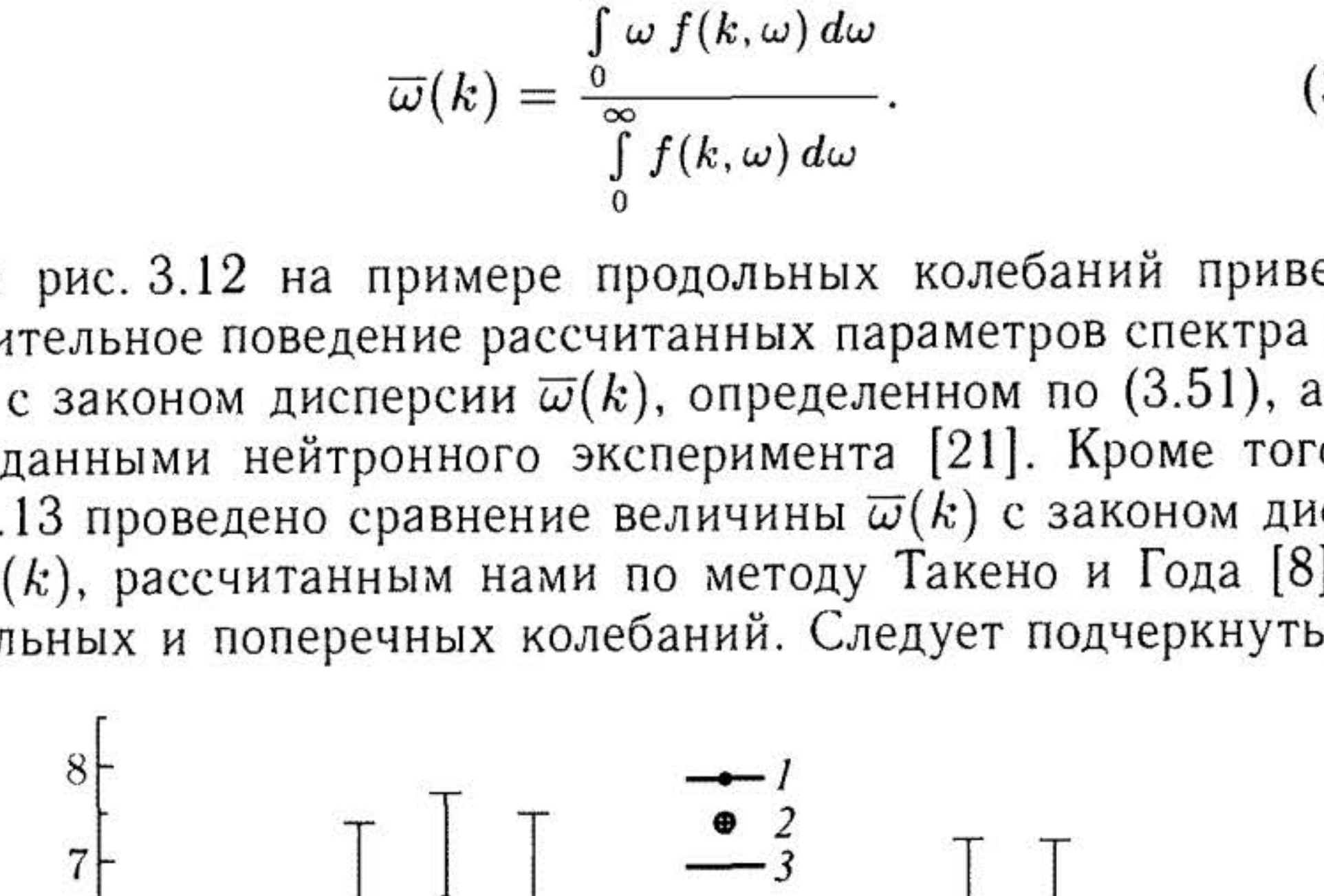


Рис. 3.12. Характер дисперсии продольных коллективных колебаний в жидком цезии при $T = 323$ К: *1* — максимумы $\omega_{\max}$ спектральной функции $f(k, w)$, черточками показана полуширина спектра $\Delta\omega$; *2* — закон дисперсии, полученный из нейтронного эксперимента [21]; *3* — $\overline{\omega}(k)$

в обоих методах расчета закона дисперсии применялись одни и те же исходные данные об атомной структуре и межионном потенциале. Из рисунков 5.4 и 5.5 видно, что закон дисперсии $\omega(k)$, получаемый в методе Такено и Года, близок к $\omega_{\max}(k)$ лишь при малых k, но практически совпадает с введенной нами средней частотой $\overline{\omega}(k)$ во всем рассчитанном диапазоне. В то же время, закон дисперсии, определяемый экспериментально, более близок к зависимости $\omega_{\max}(k)$, которую по этой причине мы и будем в дальнейшем использовать в качестве расчетного закона дисперсии.

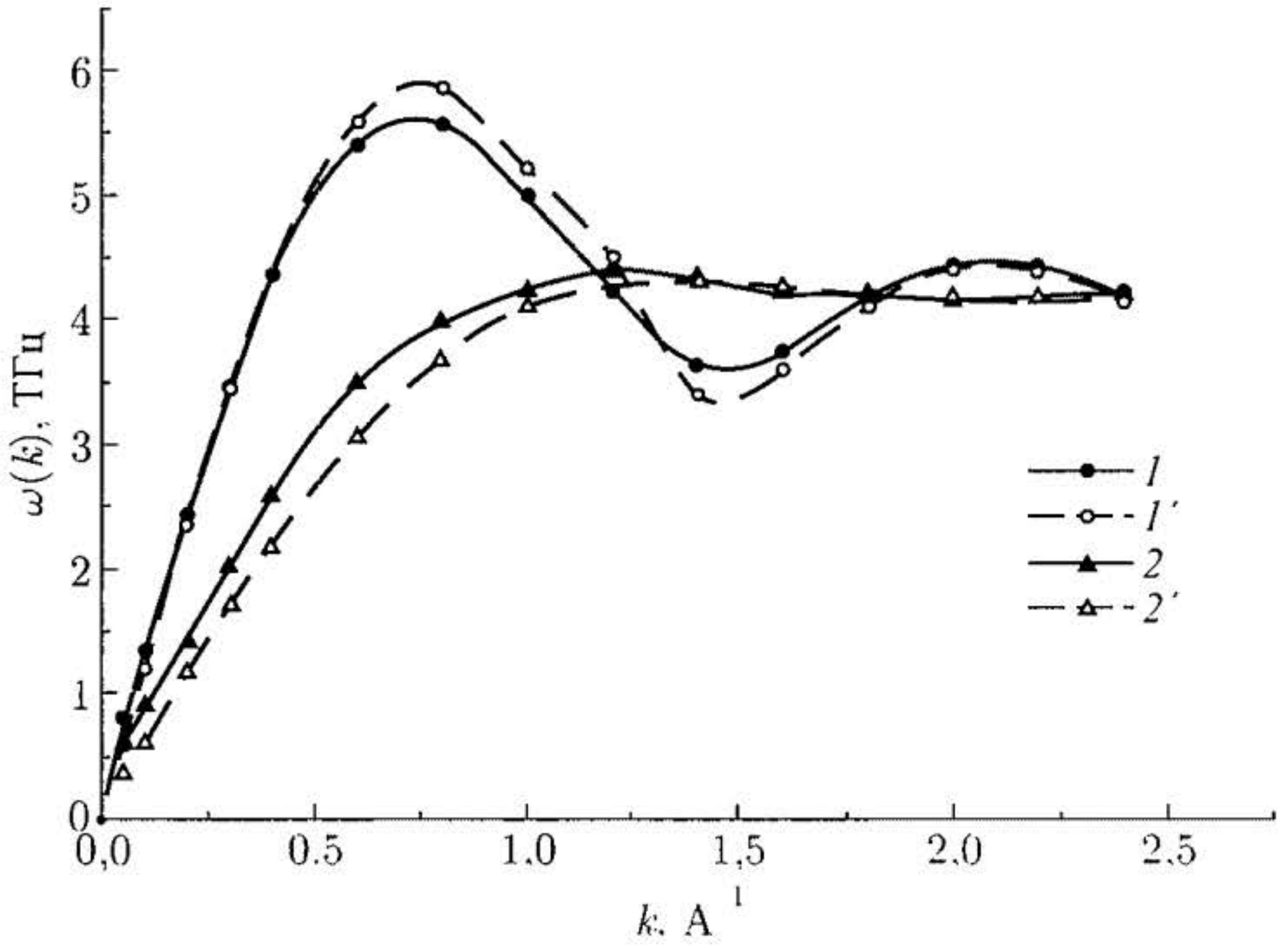


Рис. 3.13. Сравнение результатов расчета закона дисперсии $\omega(k)$ для продольных ($1'$) и поперечных ($2'$) колебаний в жидком цезии при $T = 323$ К методом [8] и среднего значения $\overline{\omega}(k)$ для тех же колебаний (1,2), полученного методом рекурсии

Как хорошо известно, в гидродинамическом пределе при $k \to 0$

$$\omega(k) = c_s \cdot k, \tag{3.52}$$

где c_s — скорость звука. Таким образом, величина скорости звука в системе может быть определена как тангенс наклона линейного участка закона дисперсии при малых k.

Однако, проведение линейной аппроксимации при малых k осложняется двумя обстоятельствами. Во-первых, в связи с ограниченностью размера рассматриваемого в методе рекурсии кластера возникает неточность результатов при малых $k \leqslant 2\pi/d$,

где d — линейный размер кластера. В нашем случае $d \approx 60$Å, и точность расчета падает при $k \leqslant 0{,}2\,\text{Å}^{-1}$, что хорошо видно на рис. 3.14, где показана зависимость $\omega_{\max}(k)$ в области малых k

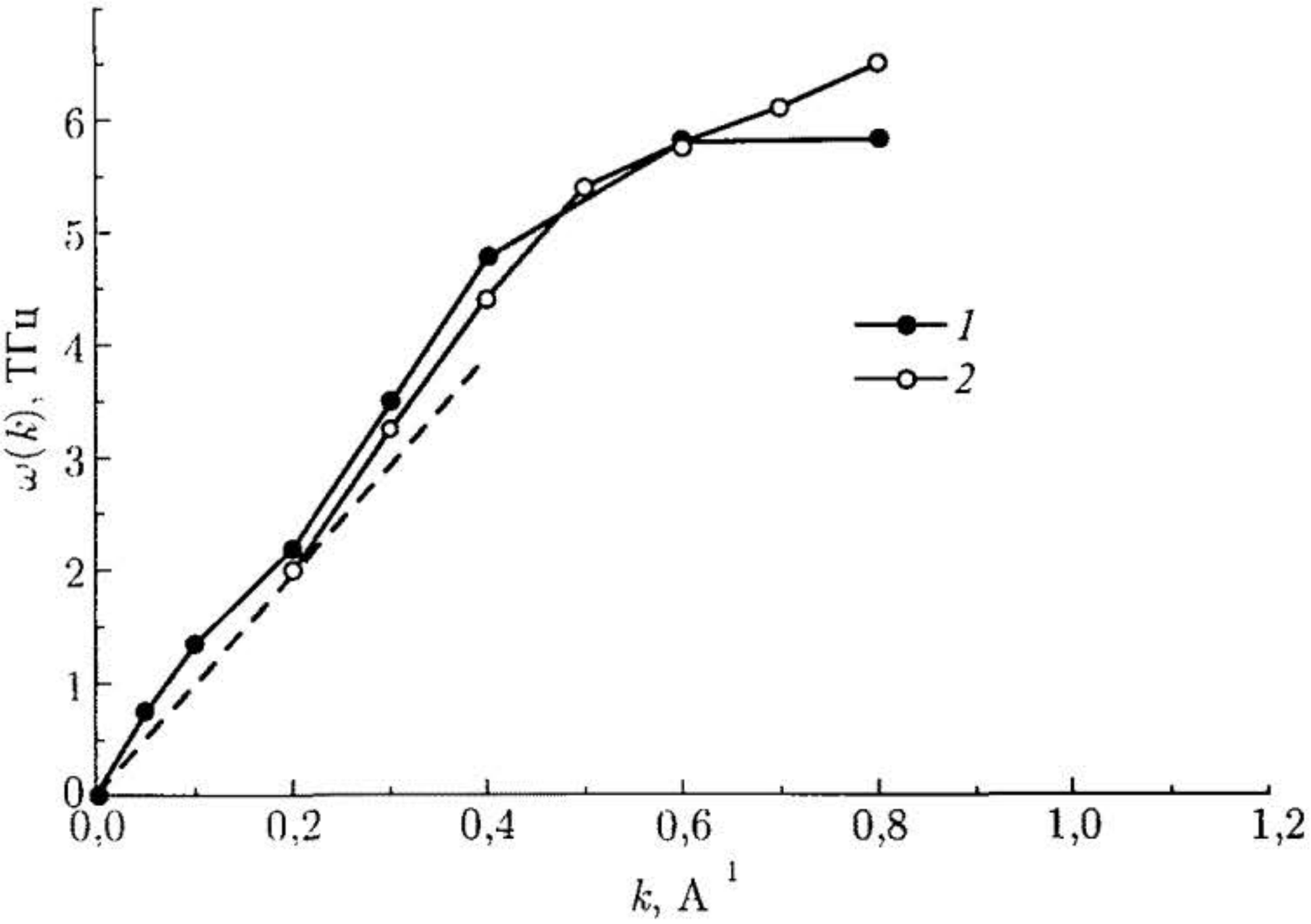


Рис. 3.14. Поведение расчетного $\omega_{\max}(k)$ (*1*) и экспериментального (*2*) законов дисперсии при $k \to 0$. Пунктиром показана касательная, соответствующая экспериментальному значению скорости звука

для жидкого цезия при 323 К и соответствующие экспериментальные данные работы [21]. Во-вторых, в связи с тем, что в жидком цезии из-за существенного влияния вязкой поперечной релаксации при $\omega < 1{,}2$ ТГц касательная к кривой $\omega(k)$ в области $k > 0{,}2\,\text{Å}^{-1}$ не совпадает с измеряемой в эксперименте низкочастотной скоростью звука c_s. Поэтому для определения величины c_s был использован метод, предложенный в работе [21]: скорость звука находится как точка пересечения с осью ординат касательной к кривой $c_l(k) = \omega_{\max}(k)/k$ при малых k. Соответствующее построение приведено на рис. 3.15.

Некоторая неопределенность данного построения приводит к ошибке определения скорости звука в 10–15%, однако, может быть уменьшена при увеличении размера используемого кластера.

Аналогичным образом были рассчитаны колебательные спектры, скорость звука и динамические структурные факторы жидкого цезия при температурах 1073 и 1673 К. Характер температурной зависимости $\omega(k)$ для продольных колебаний и $S(k, \omega)$

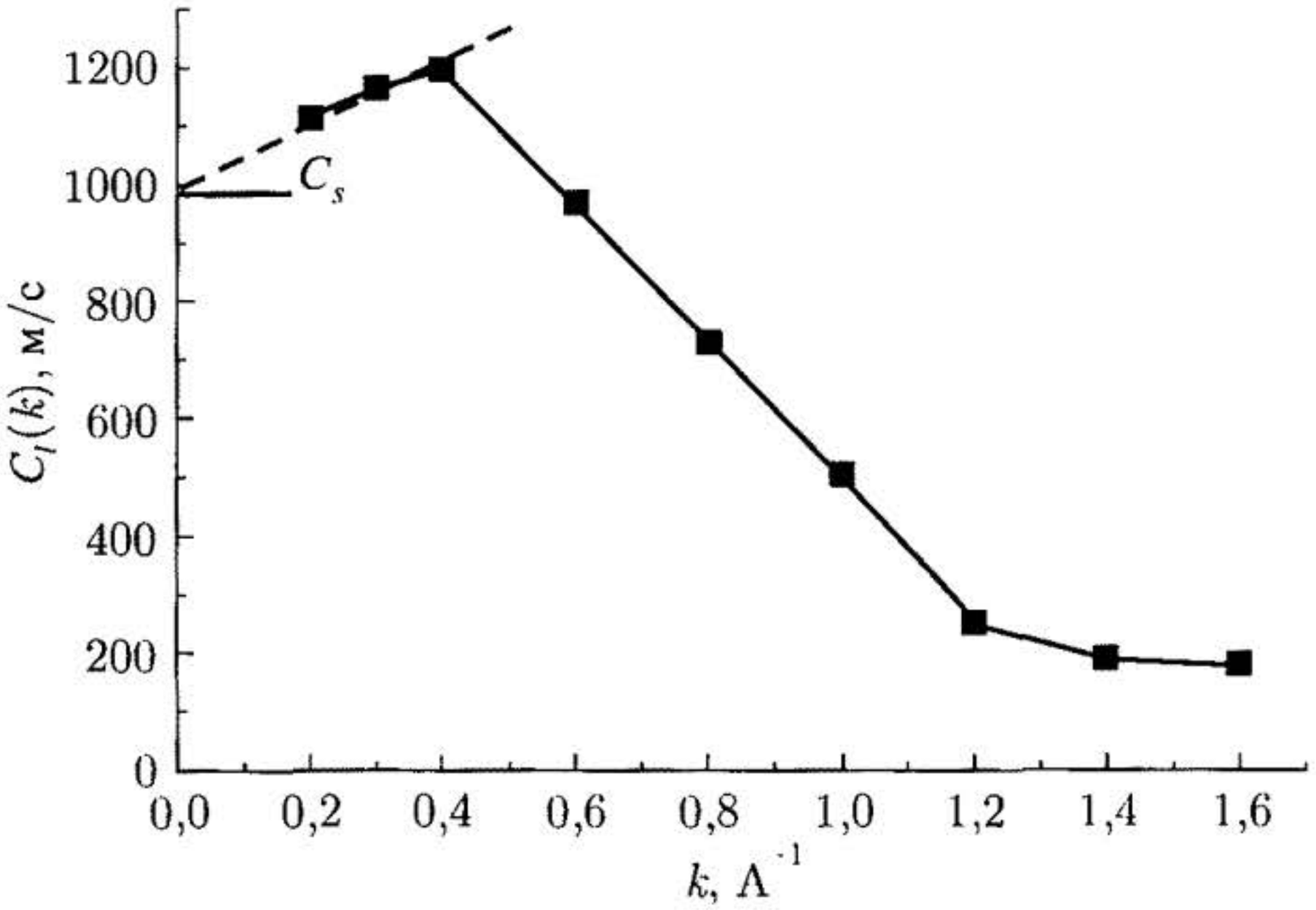


Рис. 3.15. Зависимость величины $c_l(k) = \omega_{\max}(k)/k$ от волнового вектора k для жидкого цезия при 323 К

иллюстрируется на рисунках 3.16 и 3.17, где представлены результаты расчетов для всех трех температур.

Видно, что при переходе к высоким температурам (1673 К) закон дисперсии качественно изменяется. Это может свидетель-

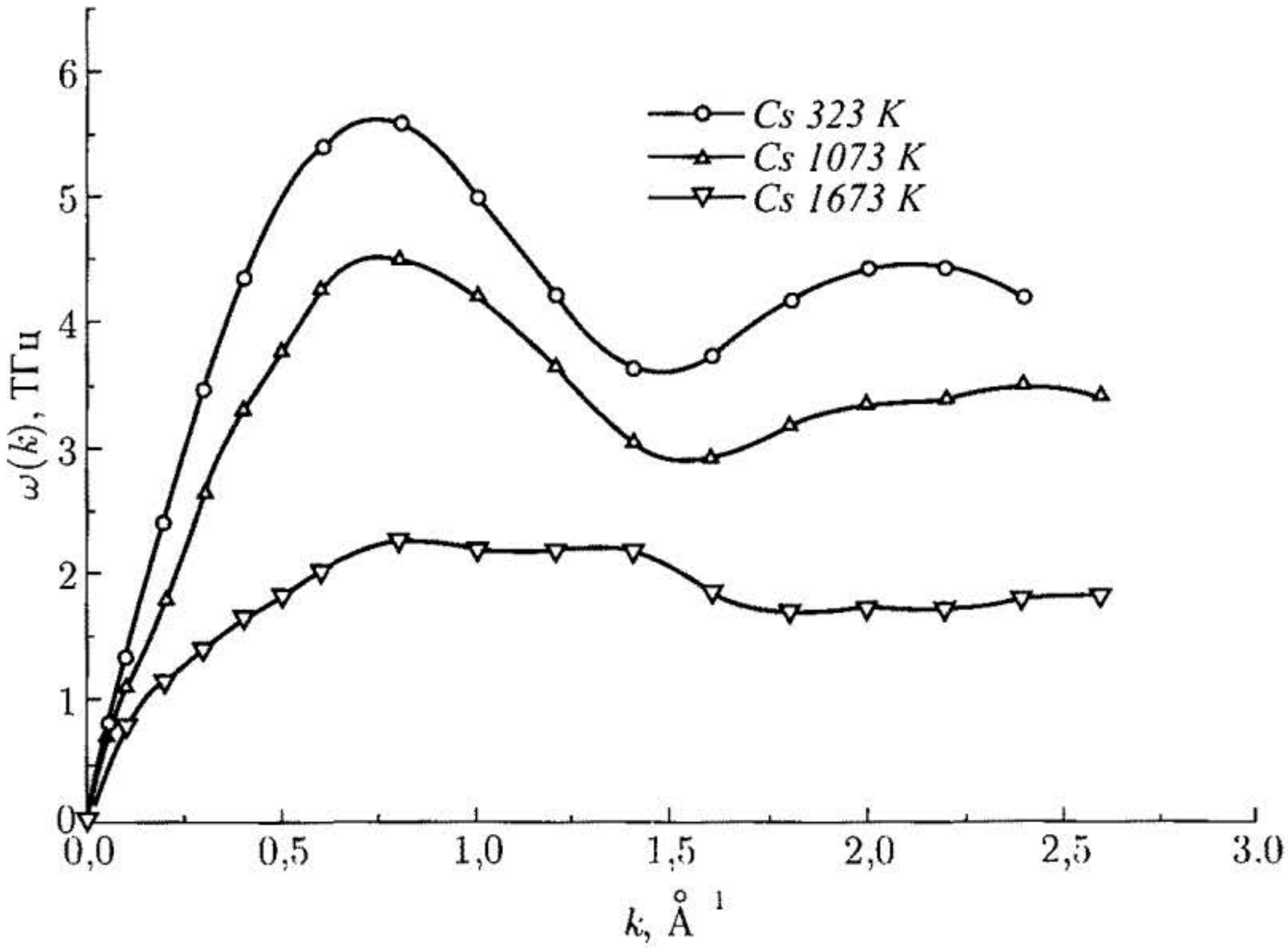


Рис. 3.16. Температурная зависимость закона дисперсии $\omega(k)$ продольных колебаний для жидкого цезия

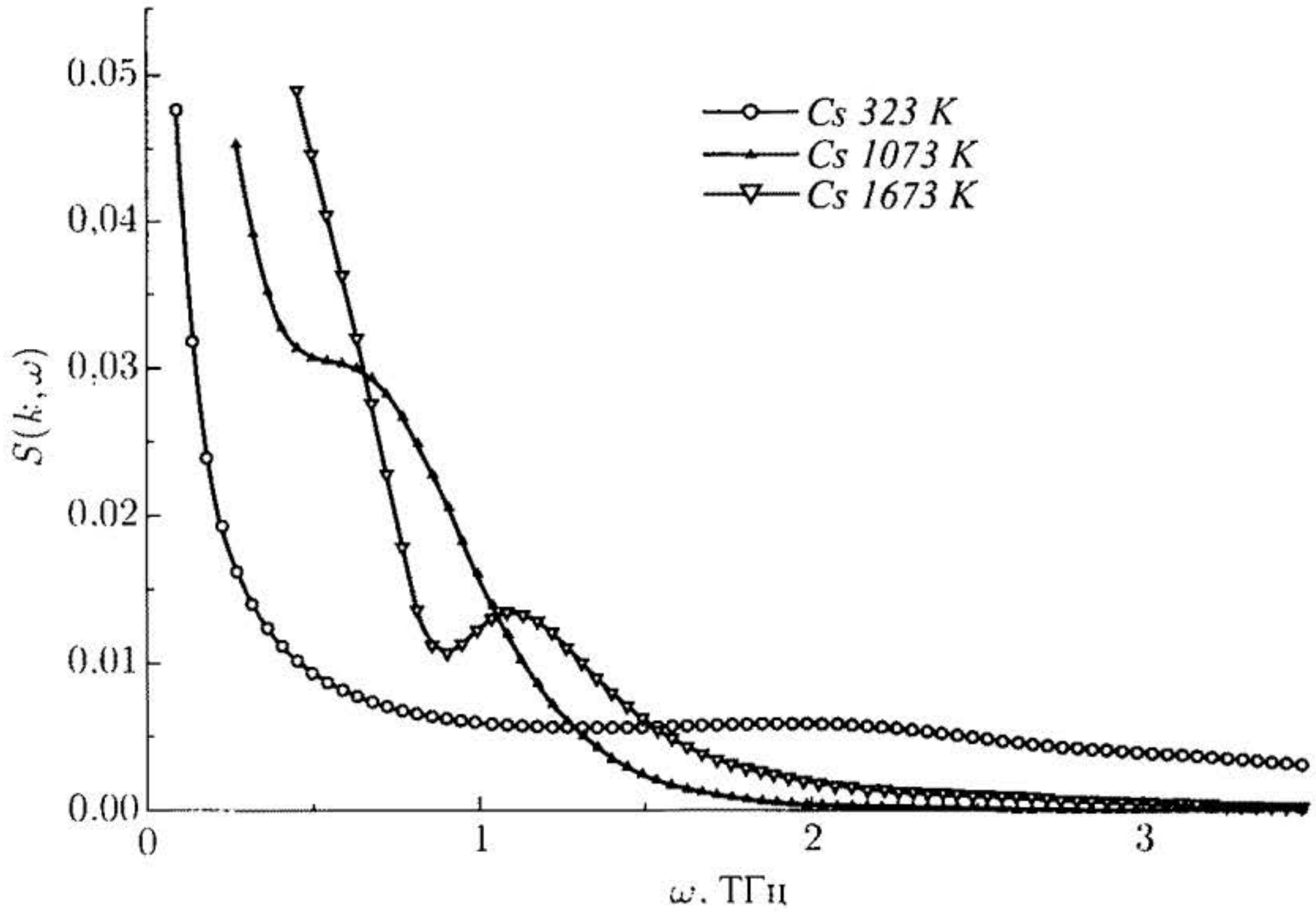


Рис. 3.17. Характер температурной зависимости динамического структурного фактора жидкого цезия при $k = 0{,}2\,\text{Å}^{-1}$

ствовать о качественной перестройке атомной структуры расплава. Например, в работе [22] интерпретировали результаты измерения электросопротивления в жидком цезии, основываясь на предположении о возникновении при высоких температурах димеров Cs_2 и молекулярных ионов Cs_2^+. Возникновение подобных структурных образований, типа сильно связанных кластеров, должно приводить к появлению особенностей в области высоких частот в спектре локальных колебаний расплава. Результаты расчета плотности локальных колебательных состояний $g(\omega)$ жидкого цезия представлены на рис. 3.18.

Вблизи температуры плавления $g(\omega)$ имеет сплошной спектр. Увеличение температуры до 1073 К приводит к растягиванию спектра и отщепления от него высокочастотного пика, соответствующего сильно локализованным колебаниям. При 1673 К область сплошного спектра $g(\omega)$ сдвинута в диапазон низких частот, а в остальной части спектра плотность состояний сильно понижена, что свидетельствует о пространственной локализации колебаний, которые проявляют себя в виде резких высокочастотных пиков. Появление такого количества локализованных состояний определенно свидетельствует о перестройке атомной структуры, связанной с появлением большого количества небольших (димеры, тетраэдры), но сильно связанных кластеров.

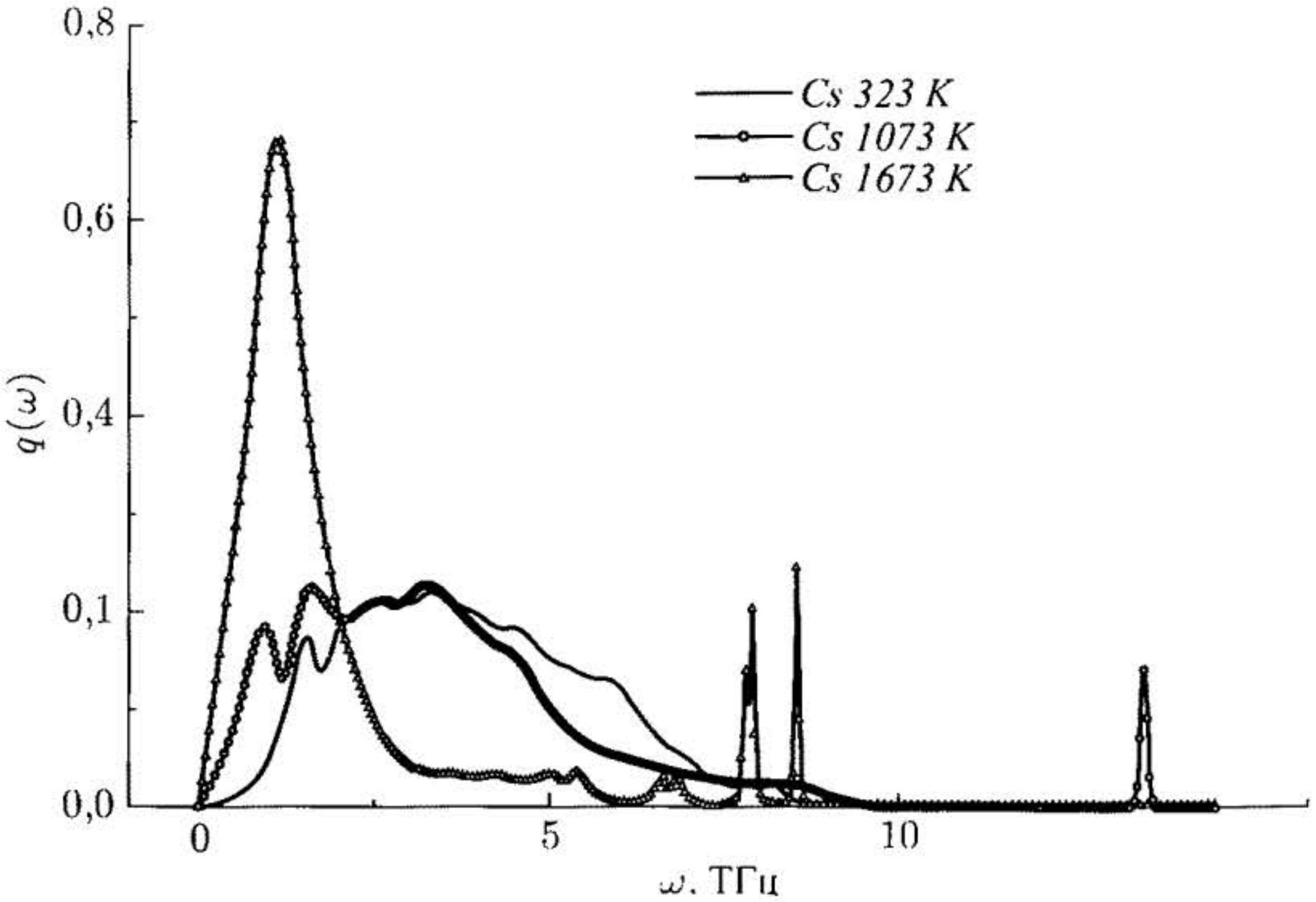


Рис. 3.18. Локальная плотность колебательных состояний в жидком цезии при различных температурах

Сопоставление расчетных и экспериментальных результатов для температурной зависимости скорости звука приведено на рис. 3.19. Видно, что результаты расчета совпадают с опытными данными при температурах вблизи точки плавления и несколько

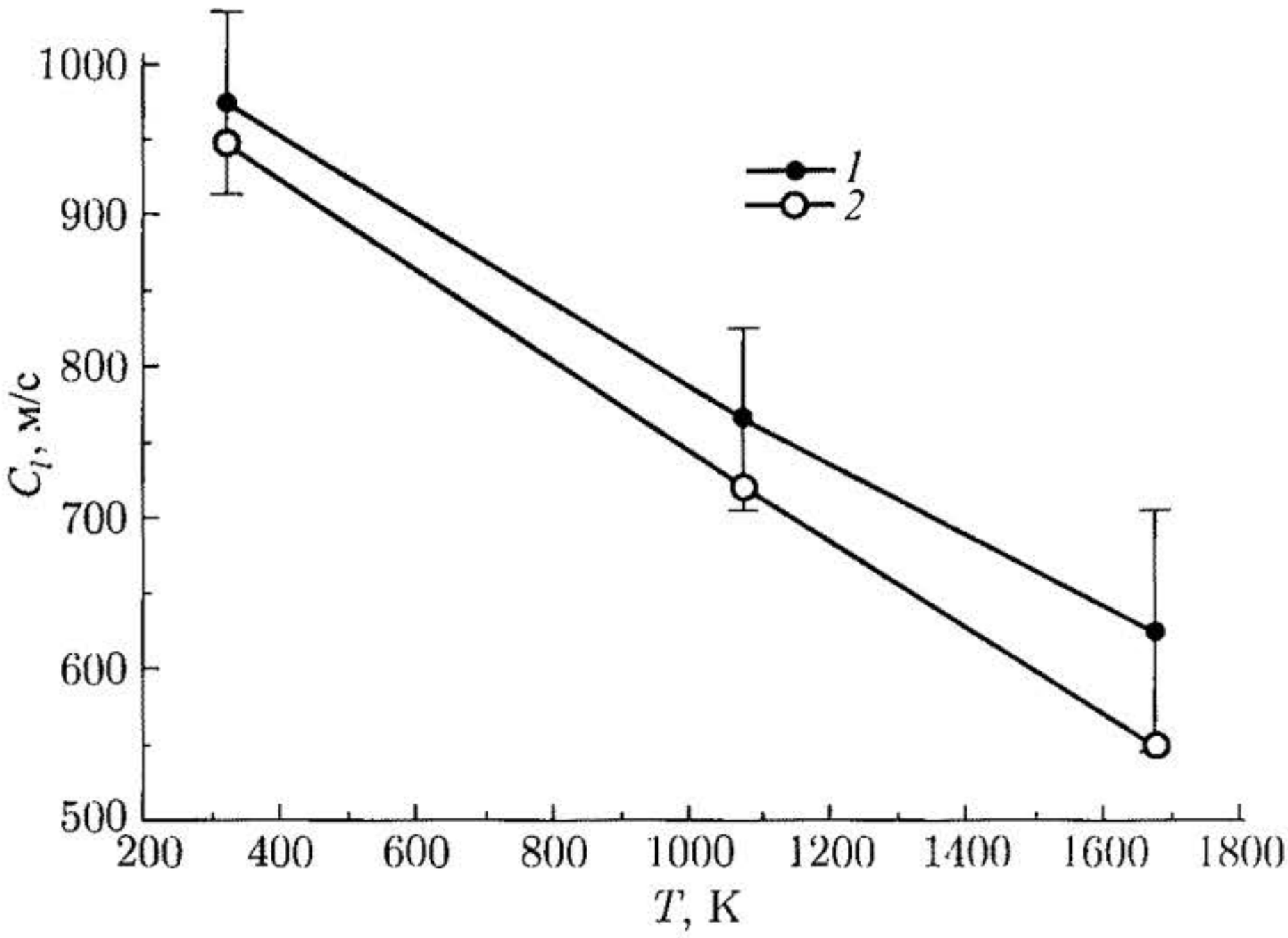


Рис. 3.19. Температурная зависимость продольной скорости звука: *1* — эксперимент [24]; *2* — расчет

расходятся с ними при возрастании температуры. Это расхождение связано с рядом факторов. Прежде всего, отметим вышеупомянутую неточность линейной аппроксимации закона дисперсии при малых k. Указанная погрешность существенно возрастает при высоких температурах, так как размер линейного участка закона дисперсии при этом значительно уменьшается (см. рис. 3.16). Кроме того, согласие расчетных и опытных данных может быть улучшено, если учесть более короткодействующий характер межионного потенциала при высоких температурах в случае учета температурного размытия функции распределения электронов проводимости [23].

Весьма важным является вопрос о влиянии на результаты расчета колебательных спектров возможных неточностей в построении межчастичного потенциала и структурных моделей. Для оценки подобных погрешностей были проведены расчеты дисперсионных кривых в жидком цезии, рассчитанных для МД и ОМК-структурных моделей при температуре плавления, где модели различаются, а также расчеты с разными межчастичными потенциалами. Полученные результаты представлены на рис. 3.20 и 3.21.

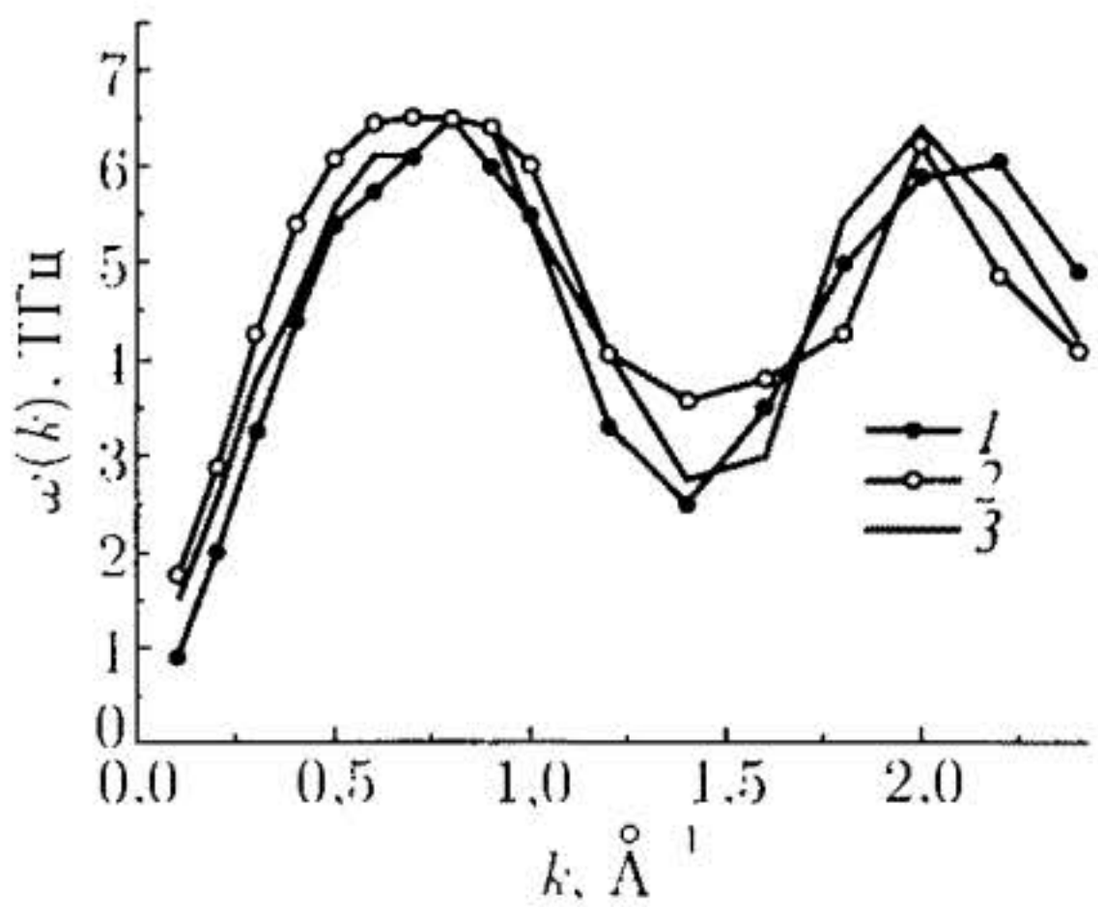


Рис. 3.20. Дисперсия коллективных колебаний в жидком цезии для температуры 323 К: *1* — эксперимент, *2* — расчет с ОМК-структурной моделью, *3* — расчет с МД-структурной моделью

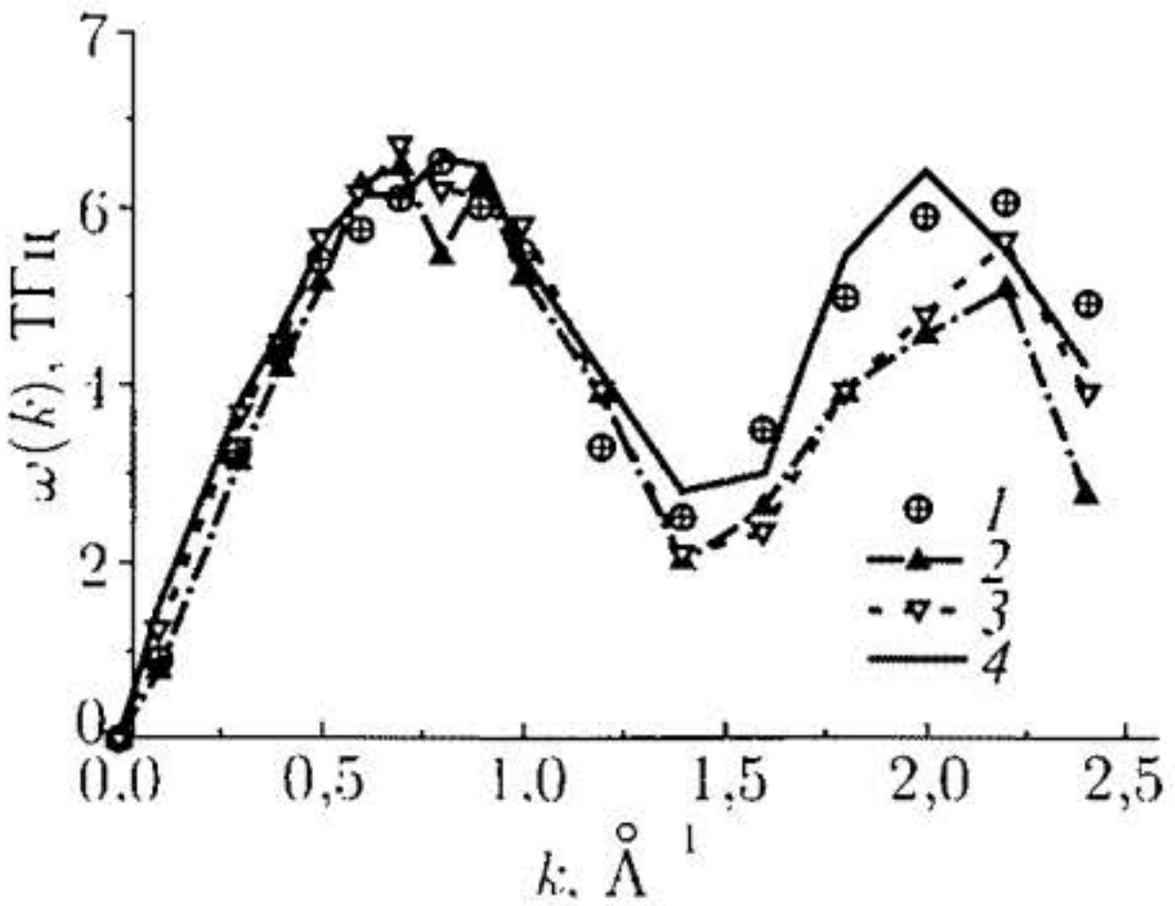


Рис. 3.21. Результаты расчетов дисперсия коллективных колебаний в жидком цезии для температуры 323 К для различных потенциалов: *1* — эксперимент [24]; *2* — потенциал Гельчинского–Юрьева [25]; *3* — потенциал Гельчинского–Юрьева с учетом обменно-корреляционных поправок в приближении Горобченко–Кона [26]; *4* — потенциал, полученный методом Реатто

Видно, что лучшее согласие с экспериментом достигается при использовании модели структуры, полученной методом молеку-

лярной динамики и при использовании потенциала, построенного методом Реатто по данным дифракционного эксперимента. Тем не менее, результаты подобного сравнения свидетельствуют о том, что даже с учетом возможных погрешностей метод рекурсии позволяет получать количественно точное описание динамических свойств расплавов.

3.3. Применение метода рекурсии для моделирования спектров эмиссии графита

Многообразие структурных форм углеродных материалов часто служит полигоном для проверки корректности новых методов расчета энергетических зон в теории твердого тела [28]. С другой стороны, широкое применение этих материалов делает необходимой разработку более доступных полуэмпирических методов зонных расчетов, характерные параметры которых могут определяться путем моделирования и сравнения с экспериментальными данными.

В данной работе мы попытались решить задачу определения параметров электронной структуры двумерного графита (графенового слоя) в методе сильной связи с помощью имеющейся экспериментальной спектроскопической информации. В качестве расчетной схемы использовался метод рекурсии, для сопоставления используются спектры ультрамягкой характеристической рентгеновской флуоресценции (CK_α-эмиссии) и рентгеновской фотоэмиссии [29] квазимонокристаллического сильно ориентированного пиролитического графита (СОПГ).

Расчет проводился для модельной плоской графеновой сетки из 1500 атомов (форма сетки близка к квадратной) с длиной стороны около 6 нм.

Рассчитывали парциальную и полную локальную плотность состояний (ЛПС) на атоме, расположенном в центре сетки. Применялся квадратурный метод обрыва цепной дроби, достаточным оказался уровень рекурсии $L = 15$. Для описания зависимости межатомных матричных элементов Слэтера–Костера от расстояния между атомами использовалась параметризация Харрисона [30]:

$$V_{ll',m} = \eta_{ll',m} \frac{7{,}62}{R^2} \text{ (эВ} \cdot \text{Å)},$$

где R — расстояние между атомами, l, m — индексы, определяющие орбитали, входящие в данный матричный элемент, $\eta_{ll',m}$ — параметры, подлежащие определению.

Для описания валентной зоны графита ограничивались учетом s- и p-атомных орбиталей. В качестве стартовых значений использовали параметры для кристаллического углерода, полученные Харрисоном путем подгонки к данным зонных расчетов. Переход от sp^3 — характера гибридизации в кристалле к sp^2-гибридизации в сетке мог существенно изменить матричные элементы η_{sp} и $\eta_{pp\sigma}$. Поэтому основное внимание было уделено определению именно этих параметров, значения которых приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Параметры модели сильной связи, используемые для описания электронного спектра углеродных структур

Параметризация	$\varepsilon_p - \varepsilon_s$, эВ	$\eta_{ss\sigma}$	η_{sp}	$\eta_{pp\sigma}$	$\eta_{pp\pi}$
Данная работа	8,97	1,35	1,65	1,80	0,75
Харрисон [30]	8,97	1,40	1,84	3,24	0,81

Результаты расчетов при данных параметрах представлены в единой энергетической шкале, начало которой совпадает с потолком валентной полосы (см. рис. 3.22). Парциальные ЛПС (кривые *2* и *3*) нормированы по высоте главных максимумов. Их реальное соотношение позволяет оценить полная ЛПС (кривая *1*): два ее максимума при энергиях связи ~ 8 и 18 эВ сформированы практически полностью соответственно состояниями p- и s-симметрии. Отметим хорошее согласие энергетического распределения полной ЛПС с результатами, полученными из первых принципов [151]. Особенность ЛПС вблизи дна валентной зоны (~ 22 эВ) не связана с энергетической структурой, а является артефактом, присущим методу расчета [19].

На рис. 3.22 приведен также CK_α-эмиссионный спектр СОПГ (кривая *4*). При CK_α-эмиссии дипольные правила отбора приводят к отражению в спектре преобладающим образом переходов из p-симметричных валентных состояний [28, 29]. Поэтому энергетическое распределение интенсивности спектров CK_α-эмиссии должно соответствовать ЛПС данной симметрии. Как видно из сравнения кривых *3* и *4* на рис. 3.22, такое соответствие действительно имеет место, причем оно заключается не только в близости энергетических положений эквивалентных элементов тонкой структуры a–d, но и их относительной интенсивности, что приводит к близкому подобию общей формы ЛПС p-симметрии и CK_α-эмиссионного спектра. На рис. 3.23 приведены также модельный и экспериментальный рентгеновские фотоэлектронные спектры (соответственно, кривые *1* и *2*).

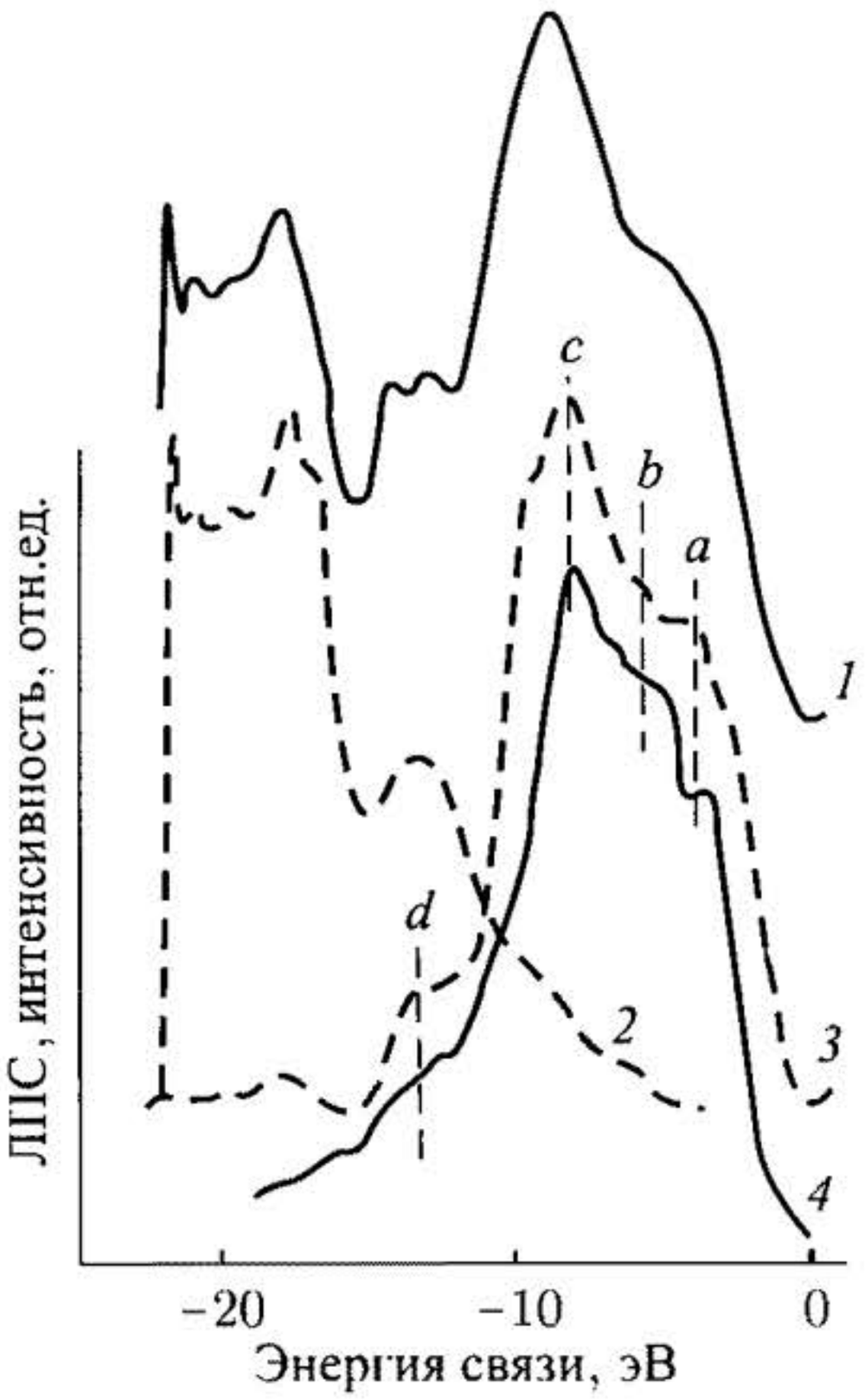


Рис. 3.22. Расчетные полная и парциальные (s и p) локальные плотности состояний (соответственно, кривые *1–3*) для центрального атома плоской графеновой сетки из 1500 атомов и экспериментальный спектр CK_α-эмиссии СОПГ [29] (кривая *4*). Вертикальные штриховые отрезки отмечают энергетическое положение элементов тонкой структуры *a–d* кривых *3* и *4*

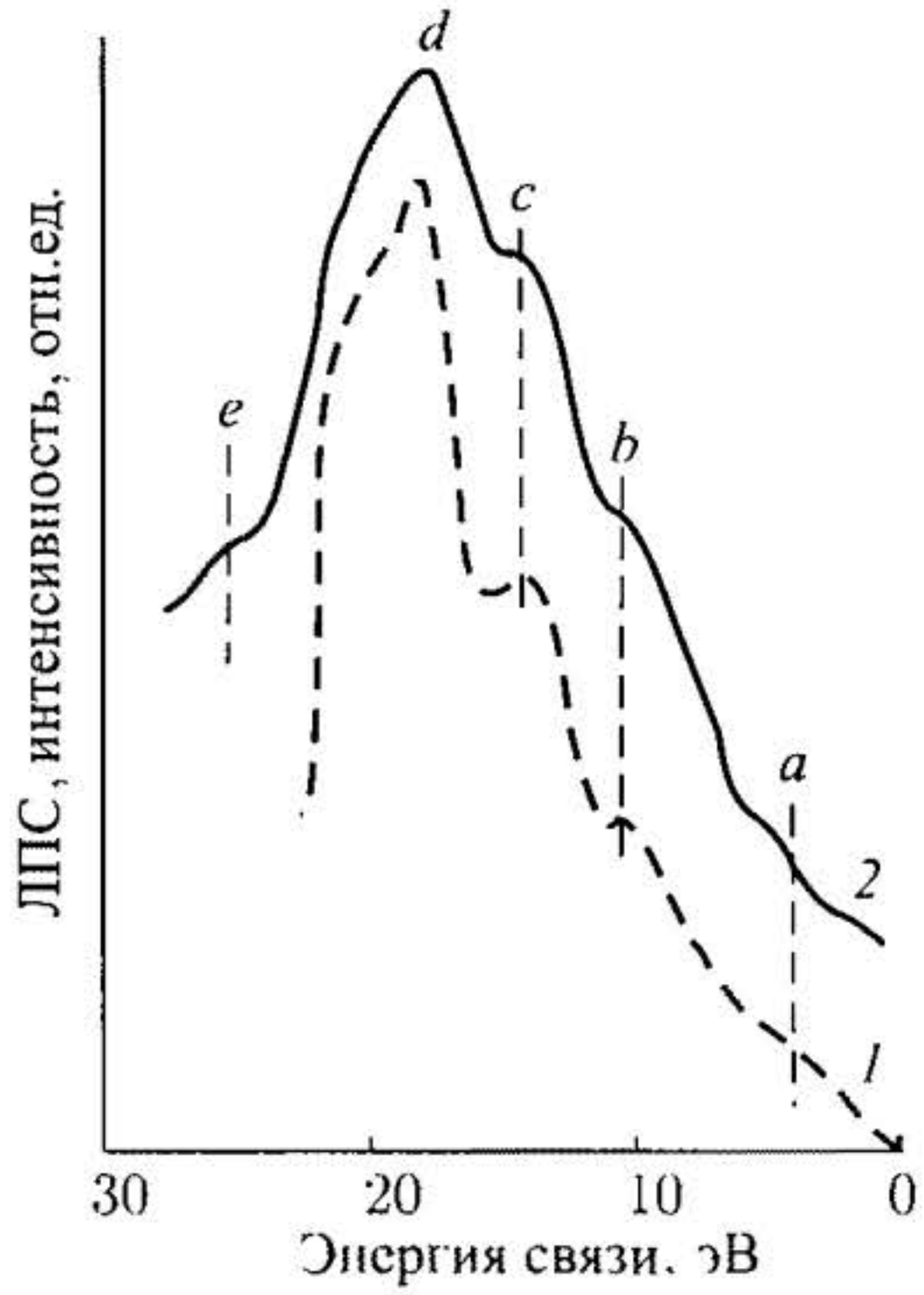


Рис. 3.23. Модельный и экспериментальный [31] спектры рентгеновской фотоэмиссии (соответственно, кривые *1*, *2*) СОПГ. Вертикальные штриховые отрезки отмечают энергетическое положение основных элементов *a–e* тонкой структуры спектров

Видно, что и в этом случае наблюдается качественное согласие модельного и экспериментального спектров по форме и энергетическим положениям главных особенностей тонкой структуры *a–d*.

3.4. Плотность электронных состояний, электронные корреляции и переход металл–неметалл в высокотемпературной околокритической области для жидкого цезия

3.4.1. Ограничение модели свободных электронов. Применимость простой общепринятой для щелочных металлов теории «свободного электронного газа» имеет ряд ограничений.

По-видимому, наиболее существенные отклонения от данной картины наблюдаются в высокотемпературной области, в окрестности кривой сосуществования жидкость–пар, поскольку теория свободных электронов не в состоянии объяснить поведение электропроводности и магнитной восприимчивости и сдвига Найта в Cs и Rb [22]. Для иллюстрации на рис. 3.24 приведены экспериментальная температурная зависимость электросопротивления Cs [24] и результаты ее расчета методом псевдопотенциала с различными аппроксимациями корреляционных эффектов [33].

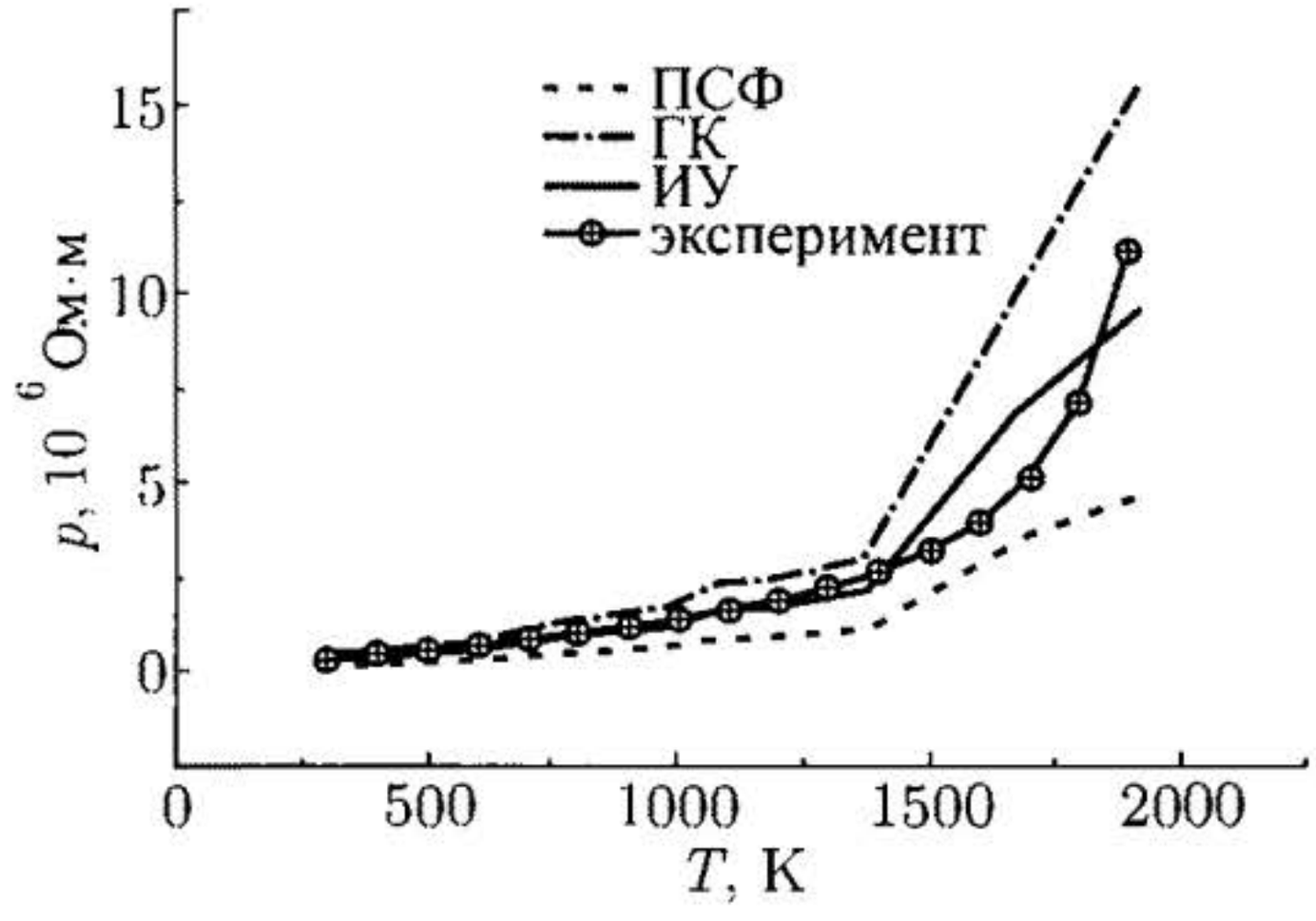


Рис. 3.24. Сравнение температурной зависимости электросопротивления расплавов Cs с результатами ее расчета методом псевдопотенциала при различных аппроксимациях корреляционных эффектов: ПСФ — приближение случайных фаз; ГК — приближение Горобченко–Кона [26]; ИУ — приближение Ичимару–Уцуми [32]

В качестве причины подобного отклонения Моттом [34] была выдвинута оригинальная идея о важности учета электронных корреляций в наполовину заполненных узких зонах проводимости. Действительно, в этом случае в основном состоянии на каждом атоме находится по одному электрону. Любое возбуждение, связанное с переносом заряда, приводит к образованию на одном узле электронных пар. Если предположить, что кулоновское отталкивание между двумя электронами, оказавшимися на одном узле, велико, то энергия таких возбуждений будет очень большой и, соответственно, вероятность их возникновения стремится к нулю. Ширина зоны проводимости, в соответствии с соотношением неопределенности, является мерой времени жизни «электронной пары» на узле. Поэтому, по мере сужения зоны проводимости возрастает эффективная величина кулоновского отталкивания пары, что уменьшает проводимость и наступает полная локализация электронов на своих узлах, т. е. происходит

переход металл–диэлектрик. Представление о сильной кулоновской корреляции позволяет качественно объяснить магнитное поведение щелочных металлов в околокритической области. Однако, Мотт отмечал, что в неупорядоченных системах переход металл–неметалл при уменьшении плотности может быть также связан с локализацией Андерсона [35], возникающей из-за роста флуктуаций значений энергии электронов на узлах. Учет эффектов корреляции в рамках теории псевдопотенциала, когда пренебрегают узельными флуктуациями, не позволяет объяснить резкое возрастание электрического сопротивления при переходе металл–неметалл (см. рис. 3.24). В работе [36] усиление локализации в расплавах цезия в высокотемпературной критической области успешно объяснялось в рамках модели перколяции. Однако, два основных положения перколяционной модели, использованной в этой работе, требуют уточнения, так как использовалась нереалистичная модель проводимости (перескока) электрона между узлами в виде ступеньки: до определенного критического расстояния между атомами проводимость считалась постоянной, а при расстоянии, большем критического, — нулевой.

В связи с этим представляется интересным на основе расчетов электронной структуры и более точного анализа структуры ближнего порядка в жидком цезии рассмотреть поведение электропроводности вблизи перехода металл–неметалл.

3.4.2. Расчет методом ЛМТО-рекурсии электронной структуры цезия в жидком состоянии. Для вычисления электронной структуры жидкого цезия использовался пакет программ, реализующий такой самосогласованный ЛМТО-рекурсионный подход. Данный пакет был разработан [37] и любезно предоставлен нам О. Ю. Концевым. В качестве исходных данных использовались экспериментальные значения структурного фактора жидкого цезия, полученные методом дифракции нейтронов [18]. Таблицы значений $S(Q)$ в диапазоне $0 < Q < 5\,\text{Å}^{-1}$ с шагом $0{,}01\,\text{Å}^{-1}$ для температуры 323 K были предоставлены нам Р. Винтером (университет Дортмунда, Германия).

Равновесная атомная структура расплава цезия для 323 K была построена методом Реатто и проанализирована методом многогранников Вороного для выделения наиболее типичных конфигурации ближайшего окружения. Размер модели — 2000 атомов в основном кубе с периодическими граничными условиями.

Результаты расчета парциальных вкладов в плотность электронных состояний (ПС) жидкого цезия представлены на рис. 3.25. Результаты расчета свидетельствуют, что плотность состояний заселенной зоны ($E - E_F < 0$) близка к параболической, что и обуславливает применимость при этой температуре модели почти свободного электронного газа. Однако, видно, что

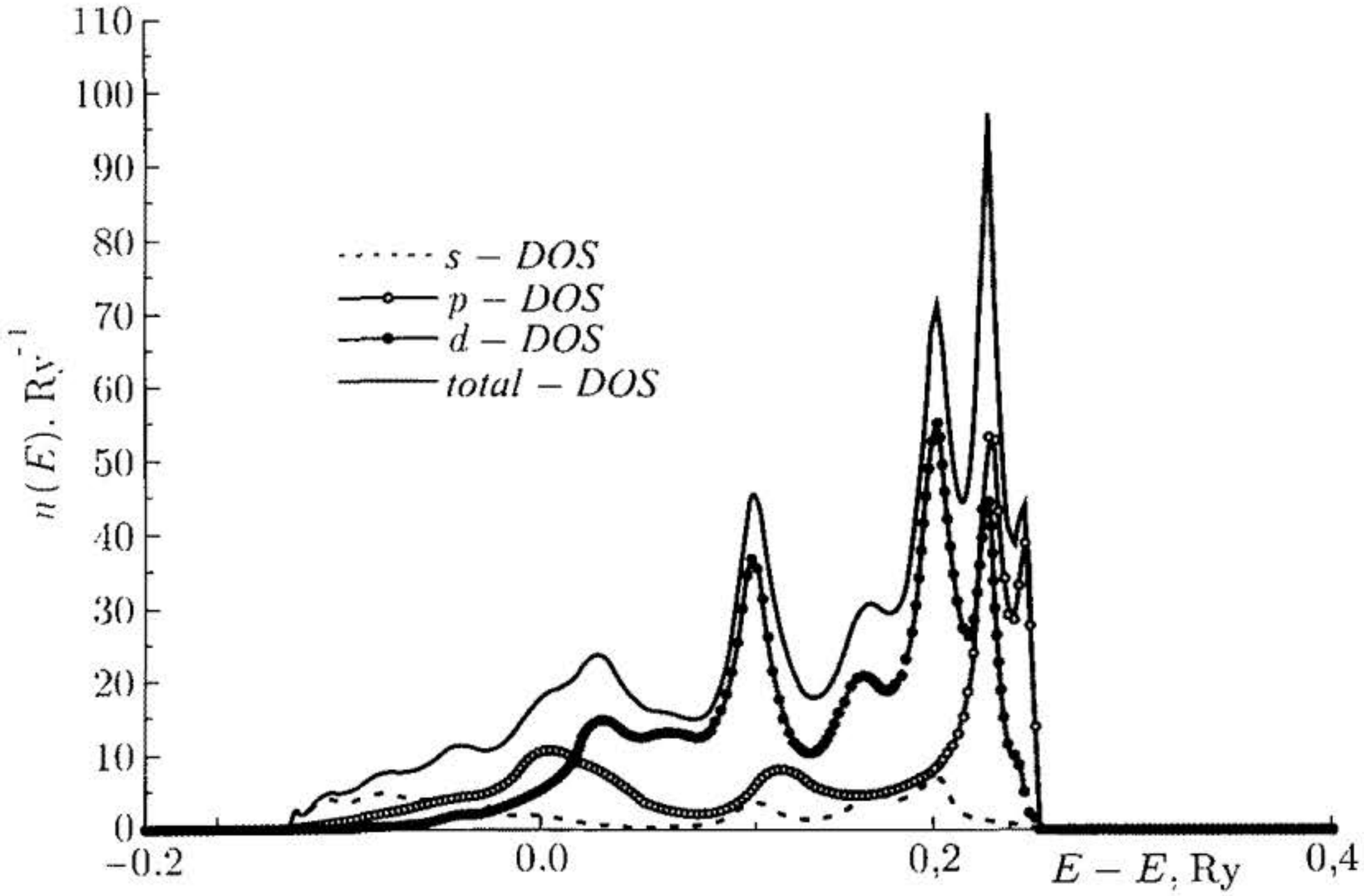


Рис. 3.25. Результаты расчетов парциальных вкладов в плотность электронных состояний жидкого цезия при 323 К

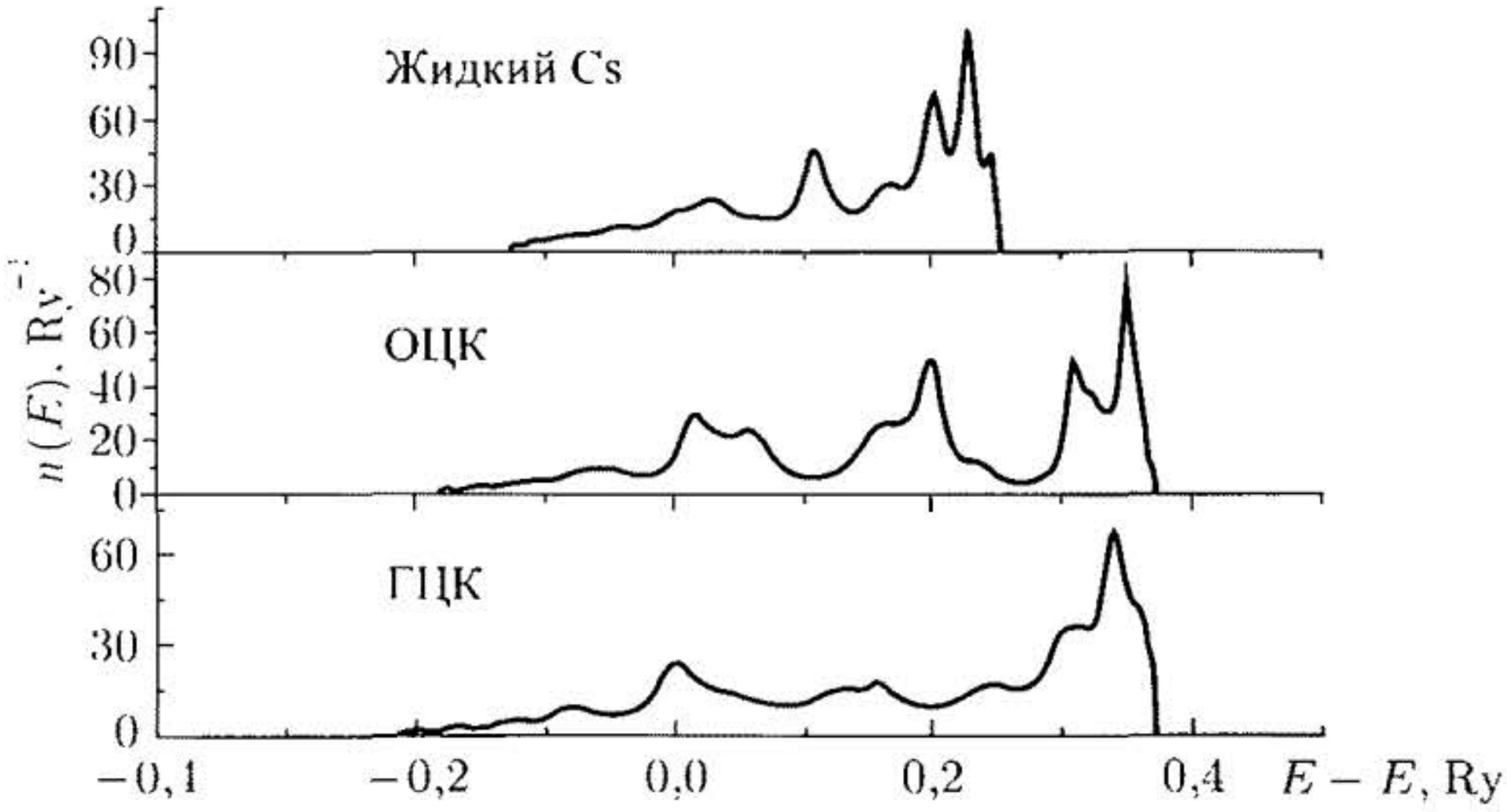


Рис. 3.26. Сравнение полной плотности состояний жидкого Cs при 323 К ($R_{VZ} = 5{,}793$ а. е.) и его кристаллических форм: ОЦК ($R_{VZ} = 5{,}656$ а. е.) и ГЦК ($R_{VZ} = 5.425$ а. е.)

парциальные вклады ведут себя более сложным образом. Для сравнения на рис. 3.26 представлены ПС для кристаллических форм Cs, полученные при помощи стандартного пакета программ для расчета электронной структуры кристаллов TB-LMTO v.-41 (Институт Макса Планка, Штутгарт, 1992 г.).

3.4.3. Температурная зависимость плотности состояний. Результаты расчетов позволяют наглядно представить зависимость матричного элемента перескока $T_{ss}(R) = H_{ss}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)$ между двумя s-орбиталями соседних атомов как функцию расстояния $R = |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$ между ними (см. рис. 3.27). Видно, что

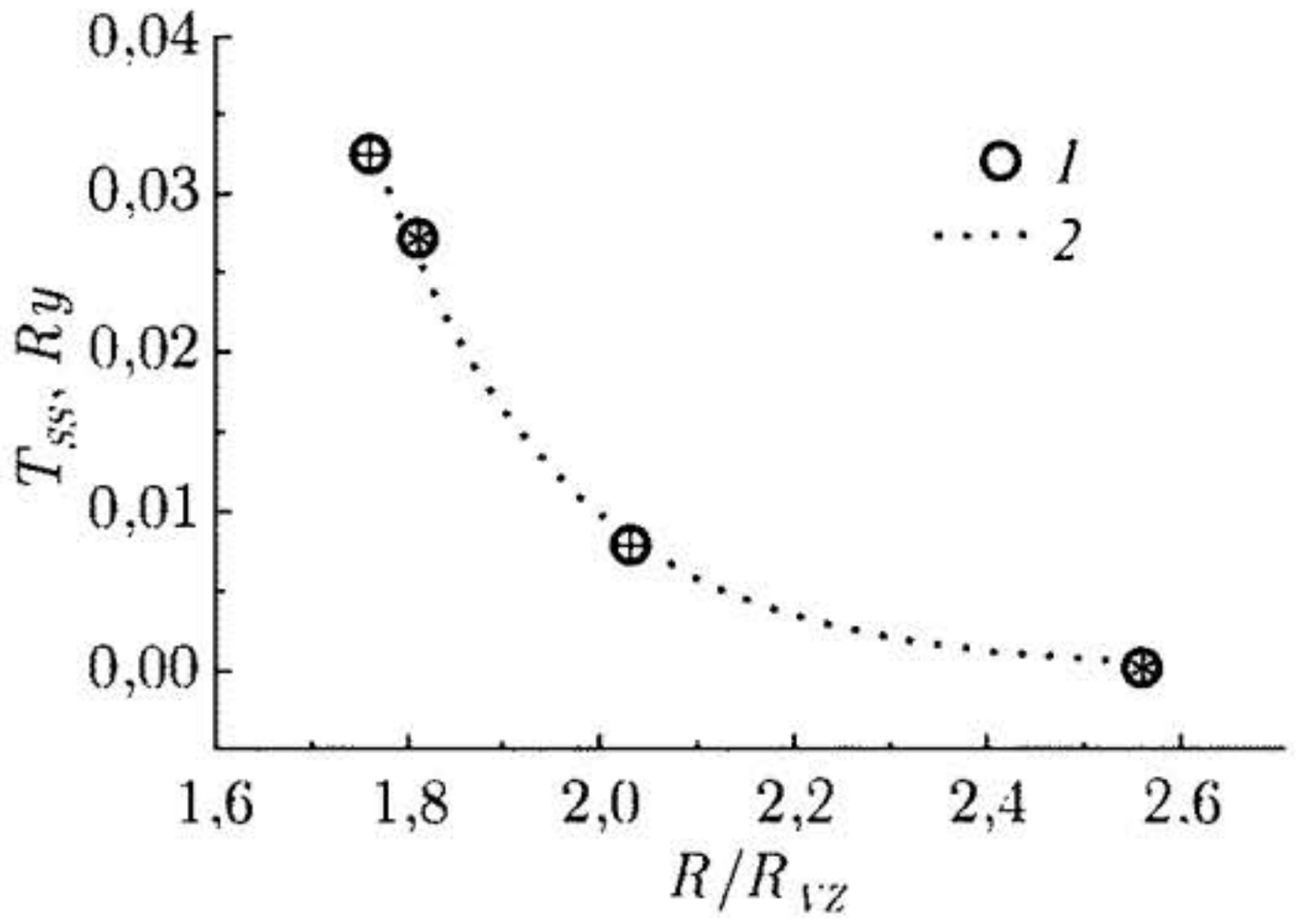


Рис. 3.27. Двухцентровые интегралы перескока как функция межатомного расстояния R в единицах радиуса Вигнера–Зейтца для ОЦК (+) и ГЦК (*) структур цезия (*1*): *2* — интерполяция $\exp(-5{,}1R/R_{VZ})$

данная зависимость может быть с хорошей точностью представлена интерполяционной функцией $\exp(-5{,}1R/R_{VZ})$. Найденная параметризация позволяет провести расчет температурной зависимости электронной структуры расплавов цезия в широком диапазоне температур прямо методом рекурсии, что существенно ускорило получение результатов. Структурные модели расплавов цезия были построены методом обратного Монте-Карло для температур 573, 773, 973, 1073, 1373, 1673, 1923 K.

Очевидно, что основной вклад в электропроводность щелочных металлов вносят s-электроны. Поэтому для упрощения проводились расчеты только s-парциальной плотности состояний. Результаты расчетов сопоставляются с температурной зависимостью электросопротивления [24] на рис. 3.28. Отчетливо наблюдается развитие псевдощели в плотности состояний вблизи энергии Ферми, что является предвестником андерсоновской локализации [35]. Таким образом, можно с уверенностью делать вывод о том, что резкое падение проводимости вблизи крити-

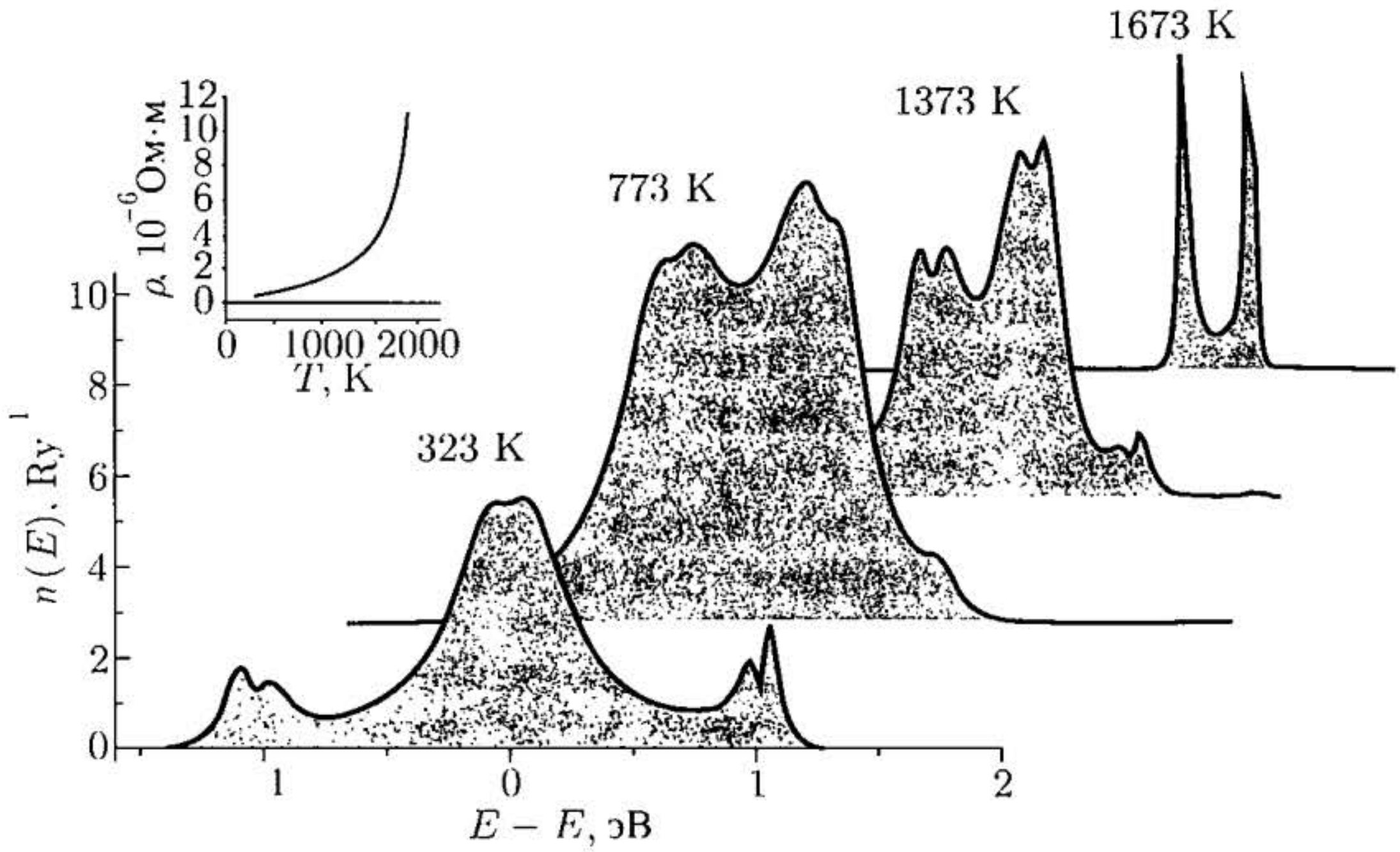


Рис. 3.28. Температурная зависимость плотности s-состояний расплавов цезия. На вставке к рисунку приведена экспериментальная температурная зависимость их электросопротивления

ческой точки в основном связано с локализацией электронных состояний. Это служит еще одним доказательством распада единой структуры расплава на отдельные кластеры, о чем свидетельствовали и расчеты фононных спектров.

3.4.4. Вычисление электропроводности жидкого цезия методом перколяции. Как уже отмечено, перколяционная модель перехода металл–неметалл в жидком цезии впервые была рассмотрена в работе [36]. Система моделируется сеткой из проводников, соединяющих узлы данной сетки (атомы), причем соединяются только те узлы, расстояние между которыми меньше определенной величины. Принималось, что проводники, образующие сетку, независимо от расстояния между узлами имеют одинаковые сопротивления. Несмотря на это, было получено удовлетворительное согласие с экспериментом. Таким образом, наблюдаемый в цезии переход металл–неметалл полностью связывался с резким уменьшением числа ближайших соседей при росте температуры до критической, полученным в [18]. Однако, проведенный более строгий анализ структуры, использующий метод многогранников Вороного, позволил уточнить параметры ближнего порядка в расплавах цезия.

Действительно, в работе [18] было показано, что положение максимумов парной корреляционной функции остается неизмен-

ным во всем температурном интервале и составляет примерно 5,5 Å. На этом основании делался вывод, что расстояние до ближайших соседей слабо меняется с температурой и составляет от 6,0 до 7,5 Å. Однако, для температур расплава выше 773 К функции $g(R)$ становятся плавными, в силу чего максимумы и минимумы функции определяются весьма условно. Поэтому можно усомниться в справедливости данного вывода и пересмотреть построение перколяционной модели.

Хорошо известно, что формула Кубо–Гринвуда при использовании базиса сильной связи приводит к следующему выражению для проводимости неупорядоченной системы [38]:

$$\sigma \propto n^2(E_F)\left\langle \sum_{nm} R_{nm}^2 t_{nm}^2 \right\rangle_{Av}, \qquad (3.53)$$

где $n(E_F)$ — плотность электронных состояний на уровне Ферми; R_{nm}, t_{nm} — расстояние и интеграл перескока между атомами n и m. Видно, что проводимость, как обычно, определяется двумя факторами — долей электронов, участвующих в электропроводности, которая пропорциональна плотности состояний на уровне Ферми $n(E_F)$, и скоростью переноса заряда с узла на узел, которая определяется расстоянием между узлами и величиной перекрытия их орбиталей. Из (3.10) следует, что в данном подходе перенос заряда формально носит диффузионный характер, и как всякий диффузионный процесс может быть описан в рамках модели перколяции по связям [39]. В данной модели принимается, что электрон может перескочить на соседний узел, лишь если расстояние до него не превосходит величину R_c, называемую «радиусом протекания». Для расчета электропроводности определенный, обычно кубический, объем исследуемой системы моделируется сеткой из проводников, соединяющих атомы (узлы сетки), причем соединяются только те атомы, расстояние до которых меньше радиуса протекания. Основное отличие используемой нами перколяционной модели состоит в том, что сопротивления проводников, соединяющих узлы, мы не считаем постоянными. Их зависимость от расстояния между узлами должна повторять аналогичную зависимость интегралов перескока, представленную на рис. 3.27.

Расчет производится следующим образом. Каждому узлу приписывается начальный потенциал. Затем потенциалы узлов пересчитываются, исходя из того соображения, что сумма входящих и выходящих токов в каждом узле должна быть равна нулю. При этом потенциал узлов прилежащих к двум противоположным

граням куба поддерживается постоянным. Последовательностью таких шагов система приводится к равновесному распределению потенциалов, критерием которого служит малое изменение суммарного тока, проходящего через систему. Равенство входящего и выходящего токов служит хорошим подтверждением успешности моделирования. Таким образом, перескок электрона моделируется током, вычисляемым как произведение проводимости между соседними атомами на разность потенциалов между ними. По мере роста плотности узлов сетки размер групп атомов, соединенных между собой связями (связанных кластеров), возрастает, и при определенном значении плотности (называемом критическим, или порогом протекания) возникает кластер, соединяющий противоположные грани куба (стягивающий кластер). В этот момент проводимость модели начинает быстро возрастать от нулевого значения, с чем и связано возникновение термина «порог протекания».

Основной результат перколяционной модели состоит в том, что критическое значение плотности n для системы из большого числа частиц $N \to \infty$ является не случайной, а достоверной величиной, которая, однако, зависит от радиуса протекания R_c. Причем оказывается, что наличие протекания определяется безразмерным параметром $B = \frac{4\pi}{3}\rho R_c^3$.

Величина B имеет смысл среднего числа связей (ближайших соседей), приходящихся на атом в системе. Критическое значение B_c, при котором возникает протекание, по современным данным равно $2{,}7 \pm 0{,}1$.

Для подтверждения применимости теории перколяции для всех структурных моделей расплавов были вычислены порог и радиус протекания по алгоритму Хошена–Копельмана [40], а также зависимость проводимости системы вблизи порога протекания от расстояния, в пределах которого узлы считаются связанными. Показано, что: а) параметр $B = 4\pi(N/V)r_c^3/3$ (N — число атомов, V — объем системы, r_c — радиус протекания) в области перехода металл–неметалл приближается к характерному для модели перколяции порогу, равному 2,7 [39]; б) зависимость проводимости от радиуса «взаимодействия» атомов является экспоненциальной с показателем, равным $0{,}8 \pm 0{,}1$, что близко к значению этого критического индекса, полученному для модели сфер [39]. Таким образом, подтверждено, что перколяционная модель применима для описания рассматриваемой задачи.

На рис. 3.29 результаты расчета электропроводности сравниваются с экспериментом [24]. Видно, что полученные данные

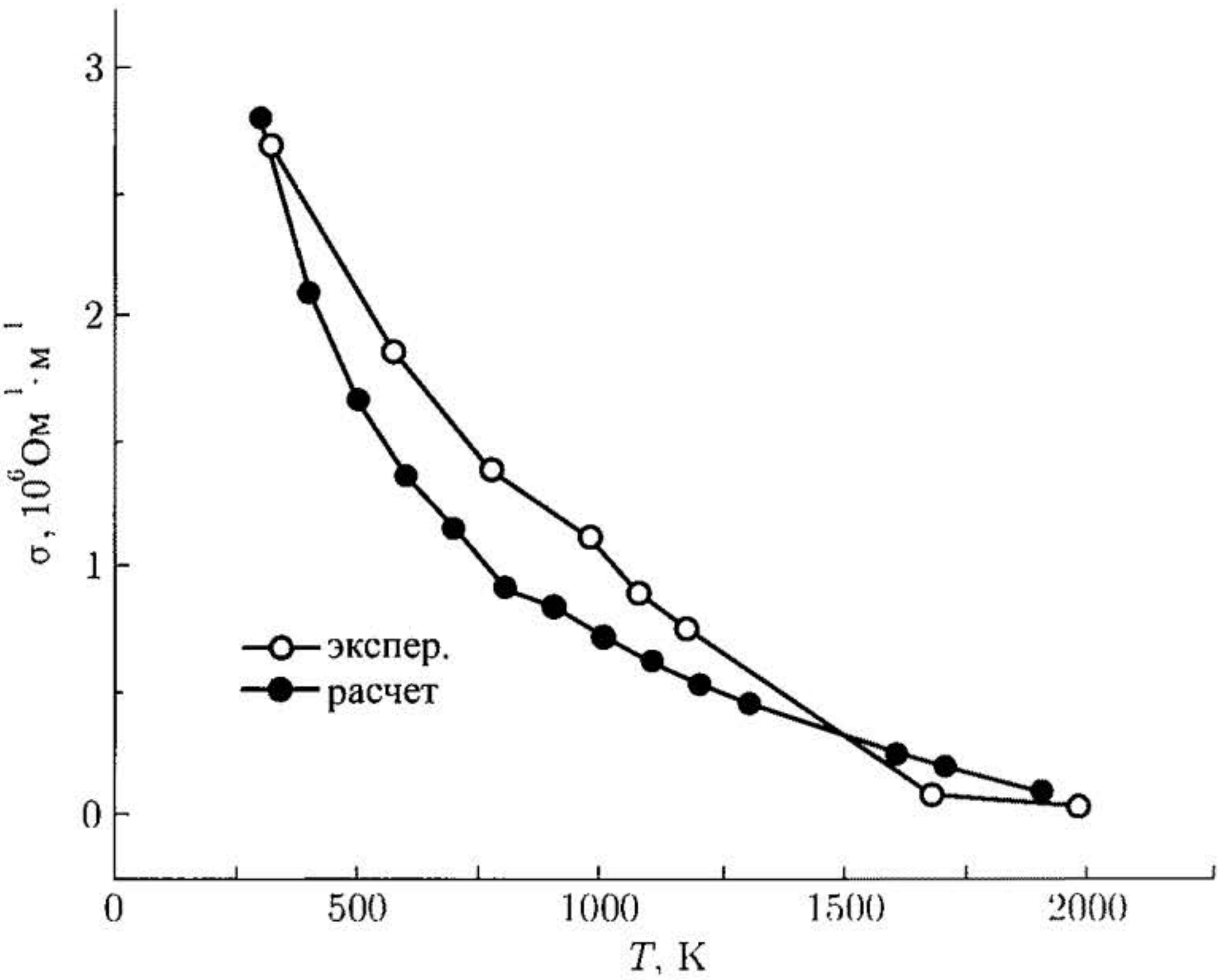


Рис. 3.29. Сравнение результатов расчета температурной зависимости электропроводности жидкого цезия с экспериментом

хорошо согласуются с наблюдаемой температурной зависимостью проводимости, значительно лучше, чем аналогичные результаты [36]. Это свидетельствует о важности проведенного уточнения перколяционной модели.

3.5. Электронная и атомная структура расплава Li–Si: совместное использование методов анализа структуры и рекурсии

3.5.1. Расплавы Цинтля. Как известно, во многих случаях существует сильная аналогия в поведении твердых и жидких сплавов. Существование хорошо определенных соединений в твердых сплавах позволяет думать, что подобные структуры могут иметь место и в жидком состоянии. Подобные системы, которые мы можем называть «компаундобразующими» жидкими сплавами (расплавы щелочных металлов с элементами III, IV, VI групп — Li–Pb, Li–Si и т. д.), были впервые рассмотрены исследовательской группой проф. Ван дер Люхта (Нидерланды) [41]. Термин «расплав-компаунд» используется для определения расплавов, в которых наблюдается острый экстремум физических свойств, рассматриваемых как функция концентрации компонен-

тов. Концентрация, при которой подобный экстремум наблюдается, может рассматриваться как «стехиометрический» состав. В отличие от твердых сплавов, изученные к данному моменту жидкие бинарные системы указывают на наличие лишь одного или двух подобных «соединений». Природа стабильности возникающих при этом структур и переходов между ними является, по сути, чистой страницей в теории жидких металлов, где можно ожидать получения новых и весьма важных не только научных, но и технологических результатов.

Как известно, причины устойчивости соединения данного состава могут быть различными — иногда она определяется геометрическими причинами (достижение плотной упаковки атомов разного размера, стереометрические особенности химической связи), иногда — особенностями электронной структуры («электронные» фазы Юм–Розери). Поэтому можно ожидать, что природа устойчивости компаундобразующих жидких сплавах может оказаться весьма сложной. В настоящее время развиты два основных подхода к теории образования соединений в расплавах. Первый из них основан на идее Мотта и Дэвиса об образовании щели или псевдощели в спектре плотности состояний вблизи энергии Ферми в неупорядоченных системах, использованной для объяснения перехода металл–неметалл [34]. Второй подход развит Гиртсма и Ван дер Люхтом [42] и основан на предположении, что рассматриваемые компаунд-расплавы ведут себя в соответствии с правилом Цинтля. Это правило утверждает, что анионы, получив дополнительный электрон от катиона щелочного металла, будут вести себя подобно нейтральным халькогенидам, в том числе будут образовывать устойчивые комплексы такой же стехиометрии и структуры ближнего порядка. При этом возникают не только одиночные ионы, образующие солеподобные структуры, но и полианионные кластеры различных составов [41].

Особое место в ряду подобных сплавов занимает система Li-Si. В этой системе зависимость свойств от концентрации имеет вид не одиночного экстремума, а широкого пика («плато»), охватывающего область концентраций от 20 до 43 атомных процента Si. Для объяснения этого «плато» было высказано предположение, что реорганизация связей между атомами Si происходит таким образом, что во всем вышеуказанном диапазоне концентраций уровень Ферми оказывается лежащим в области минимума плотности состояний [42].

На фазовой диаграмме системы Li–Si обнаруживаются 4 промежуточные фазы с составами $Li_{22}Si_5$, $Li_{13}S_4$, $Li_{14}Si_6$, $Li_{12}Si_7$.

Все эти составы находятся в диапазоне составов между 18% и 38% Si. Кристаллические структуры демонстрируют богатое разнообразие полианионов [43]. Как и можно было ожидать, число Si–Si связей, которое характеризует полианион, возрастает с убыванием содержания Li. $Li_{12}Si_7$ — имеет наиболее запутанную структуру из всех; ячейка имеет 152 атома и содержит как «ионы Цинтля» с пятичленным кольцом Si_5, так и трехконечные звезды Si_4.

Таким образом, можно ожидать, что структура ближнего порядка и электронная структура расплава Li–Si будет существенным образом изменяться в зависимости от состава. По этой причине представляется весьма интересным определить параметры этих структур независимым расчетом и тем самым проверить справедливость развитых моделей.

3.5.2. Методика изучения взаимосвязи электронной структуры и ближнего порядка в расплавах Li–Si. Для изучения связи между структурой атомного ближнего порядка (СБП) и локальной электронной структурой нами развит новый подход, основанный на совместном использовании моделирования структуры методом обратного Монте-Карло, ее анализа методом многогранников Вороного и расчетов электронной структуры методом рекурсии. Последний позволяет определить как усредненную электронную структуру неупорядоченной системы, так и ее локальные флуктуации, включая электронные характеристики атомов отдельных компонент и образуемых ими кластеров. Это особенно важно для изучения кластерообразующих систем с сильной химической связью, где, как хорошо известно, использование только полной плотности состояний (ПС) сплава совершенно недостаточно.

Равновесная атомная структура расплавов была получена методом ОМК и проанализирована методом многогранников Вороного с целью выделить наиболее типичные конфигурации ближайшего окружения для атомов каждого компонента. В качестве исходных данных нами использовались парциальные структурные факторы расплавов системы Li-Si для трех составов ($Li_{80}Si_{20}$, $Li_{65}Si_{35}$ и $Li_{57}Si_{43}$), полученные методами дифракции нейтронов и любезно предоставленные нам П. Веркерком (Нидерланды) [44].

3.5.3. Изучение атомной структуры расплавов системы Li-Si. Метод многогранников Вороного (МВ) дает достаточно полную информацию о геометрии ближнего порядка. Для определения расстояния до ближайших соседей и их числа в методе

МВ удобно использовать $G(R)$-распределение, которое совпадает с функцией $4\pi \cdot N/V \cdot g(R) \cdot R^2$ (здесь N/V — атомная плотность, имеющая размерность ($м^{-1}$), $g(R)$ — безразмерная парная корреляционная функция) в пределах многогранника Вороного, и устремляется к нулю за его пределами, поскольку учитывает только атомы-соседи, образующие полиэдр Вороного. На рис. 3.30 и рис. 3.32 представлены функции G_{Li}, G_{LiLi} и G_{Si}, G_{SiSi} для различных составов расплавов системы Li–Si.

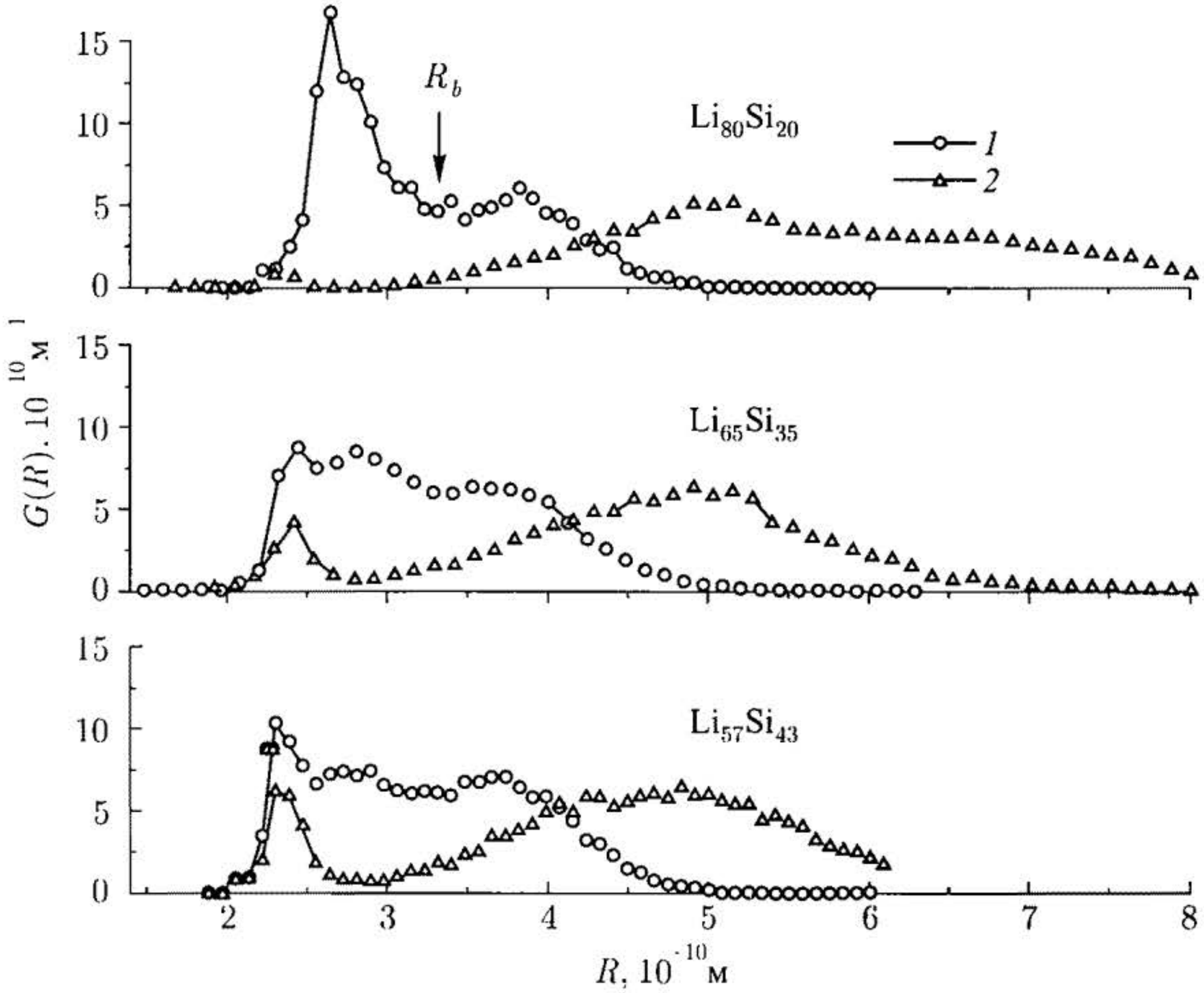


Рис. 3.30. Распределение ближайших соседей вокруг атомов Si в расплавах Li–Si: *1* — распределение с учетом атомов обоих компонентов; *2* — распределение с учетом в качества соседей только атомов Si

Из рис. 3.30 следует, что в расплавах системы Li–Si из полного окружения атома кремния (состоящего примерно из 14–15 атомов) можно достаточно уверенно выделить атомы первой и второй координационных сфер (граничный радиус R_b). Граница разделения определяется резкой сменой состава окружения (минимум — на кривой *1* и начало роста — на кривой *2*). Для всех изучаемых расплавов мы принимали $R_b = 3{,}3$ Å, что соответствует сумме ионных радиусов атомов Li и Si. Это позволяет

провести оценку числа соседей разных сортов в первой координационной сфере путем интегрирования (граничный радиус R_b). Граница разделения определяется резкой сменой состава окружения (минимум — на кривой *1* и начало роста — на кривой *2*). Для всех изучаемых расплавов мы принимали $R_b = 3{,}3$ Å, что соответствует сумме ионных радиусов атомов Li и Si. Это позволяет провести оценку числа соседей разных сортов в первой координационной сфере путем интегрирования соответствующей функции $G(R)$ до $R = R_b$. Так, например, число атомов обоих компонентов в первой координационной сфере для всех сплавов оказалось равным $Z \approx 8$.

С ростом концентрации лития в расплаве Li–Si окружение атома кремния резко меняется: убывает число ближайших соседей — атомов Si, и, напротив, возрастает число атомов Li. Так, в ряду $Li_{57}Si_{43} \rightarrow Li_{65}Si_{35} \rightarrow Li_{80}Si_{20}$ из ближайших соседей ($Z = 8$) атома Si количество соседей того же сорта изменяется как 2,5 (3,5) → 1,88 (2,8) → 0,27 (1,6). В скобках приведены для сравнения значения среднего числа соседей — атомов Si для со-

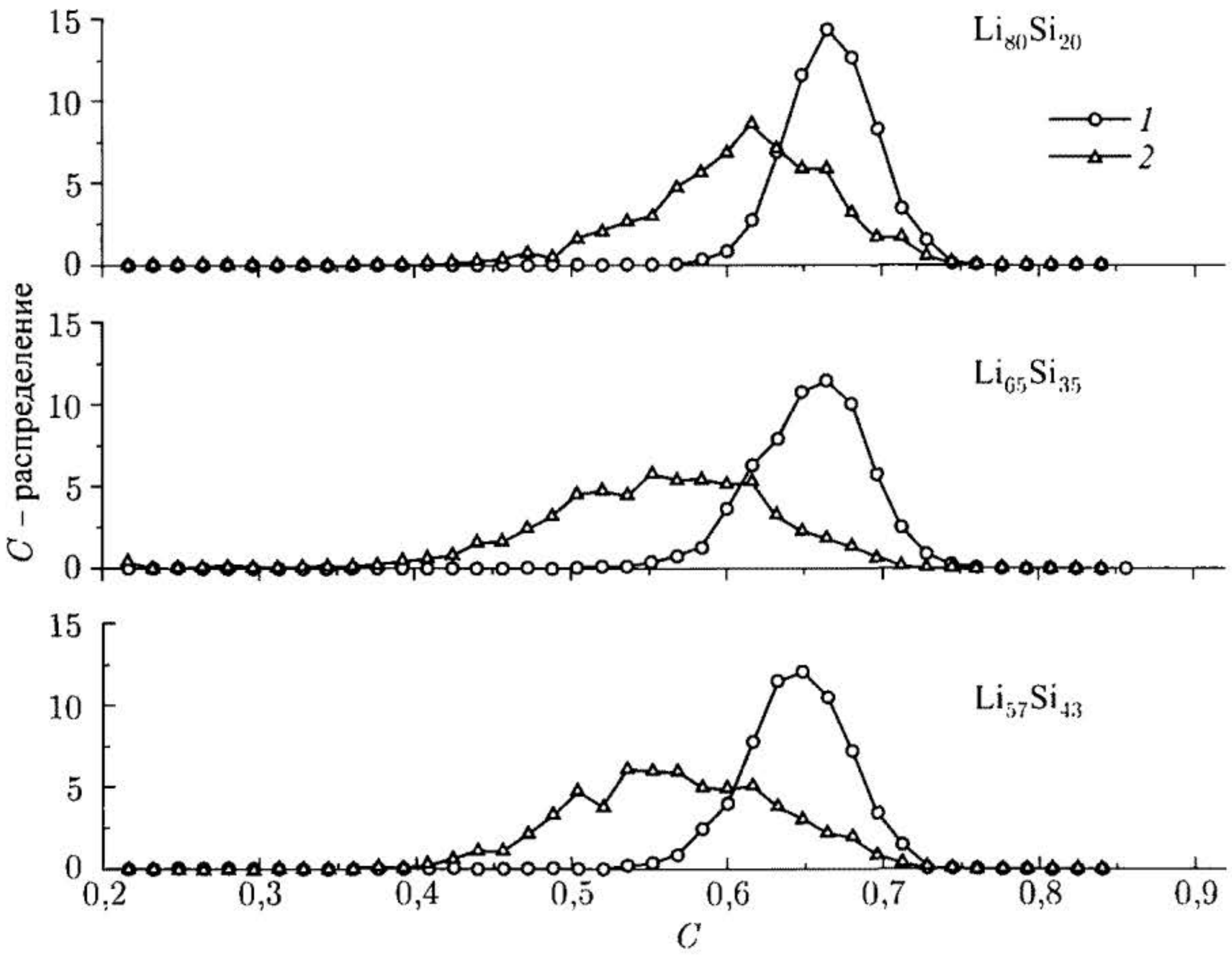


Рис. 3.31. С-распределение МВ вокруг атомов Si в расплавах Li–Si: *1* — с учетом в качестве соседей атомов обоих компонентов; *2* — с учетом в качестве соседей только атомов Si

вершенно неупорядоченного расплава, полученные нами из простого соотношения $X_{Si}\,Z$, где X_{Si} — молярная концентрация, Z — координационное число. Значительное различие этих двух последовательностей однозначно свидетельствует о наличии сильного взаимодействия между компонентами, а также о том, что природа этого взаимодействия существенно меняется при изменении содержания лития от 57% до 80%. Действительно, в расплаве $Li_{80}Si_{20}$ атом кремния окружен исключительно атомами лития, причем все восемь атомов ближайшего окружения находятся примерно на одном расстоянии (от 2,4 до 3,0 Å). Это напоминает ОЦК-ячейку, где атом Si является центральным.

Это представление согласуется с распределением коэффициента сферичности полиэдров Вороного (C-распределение), приведенное на рис. 3.31, где также представлены по два вида кривых распределения для трех составов изучаемой системы. Для первого полиэдры строились с учетом всех атомов системы (кривая *1*), для второго (кривая *2*) атомы другого компонента не учи-

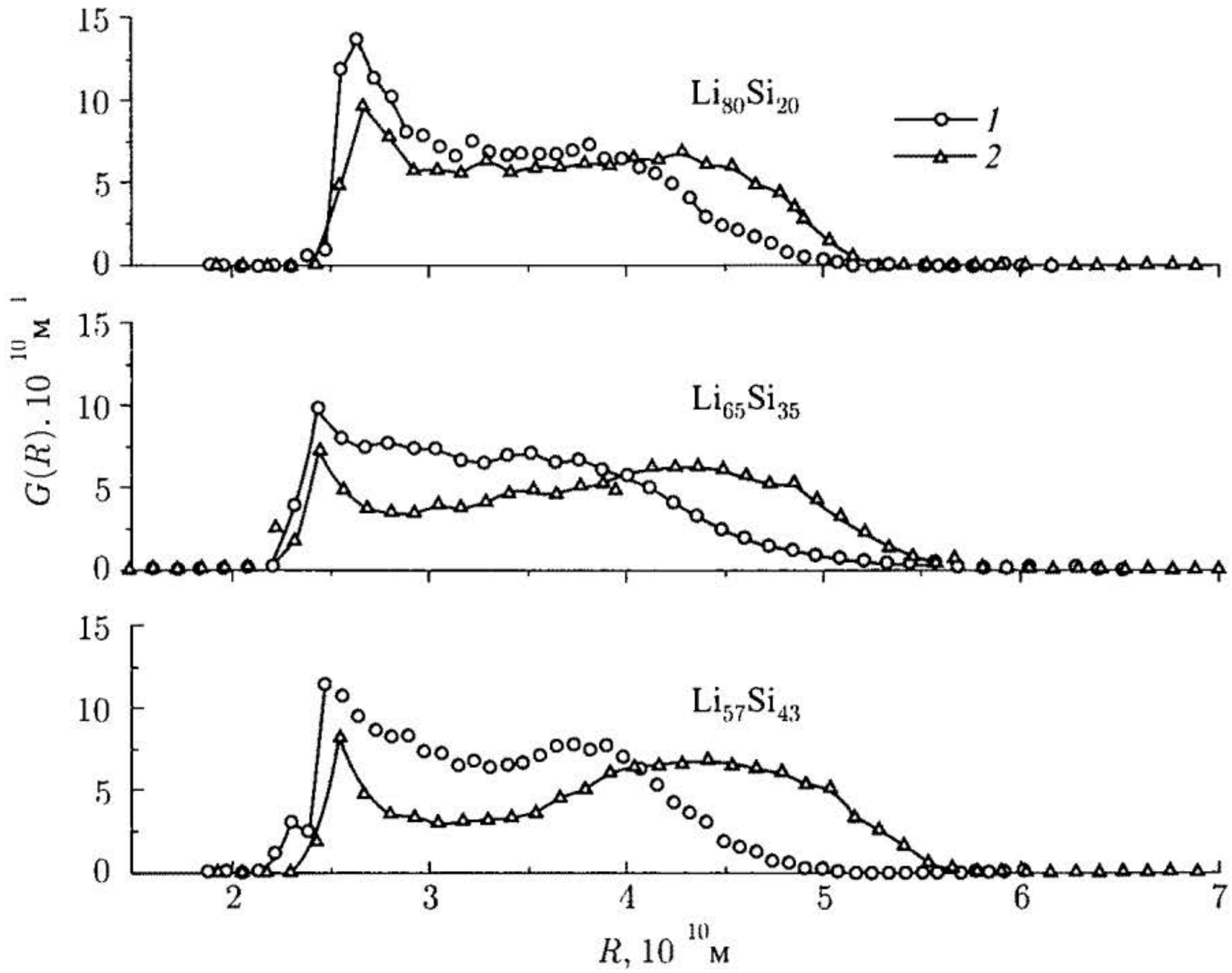


Рис. 3.32. Распределение ближайших соседей вокруг атомов Li в расплавах Li–Si: *1* — распределение с учетом обоих компонентов; *2* — распределение с учетом в качестве соседей только атомов Li

тывались, и полиэдры строились для ближайшего окружения из атомов того же сорта, что и центральный. Видно, что для состава $Li_{80}Si_{20}$ коэффициент сферичности окружения близок к значению $C = 0{,}61$, характерному для октаэдра — полиэдра Вороного для ОЦК-ячейки. В этом случае характер взаимодействия, безусловно, связан с переносом заряда от атомов Li к атомам Si, однако, скорее всего не сводится к чисто ионной связи и образованию комплексов $Li_4^{+1}Si^{-4}$, поскольку координационное число довольно высоко. Для расплава $Li_{65}Si_{35}$ напрашивается модель цепочки, образуемой комплексами $Li_2^{+1}Si^{-2}$. Действительно, в ближайшем окружении атома Si такой цепочечной структуры будет именно 2 атома кремния (точнее, чуть меньше двух из-за концевых эффектов) и 6 атомов лития (два — собственное окружение и четыре — окружение двух соседей). Большее, чем 2, число соседей — атомов Si для состава $Li_{57}Si_{43}$ — можно объяснить тем, что линейные цепочки комплексов $Li_2^{+1}Si^{-2}$ в этом расплаве свернуты в клубок и сшиваются между собой атомами Si . При этом

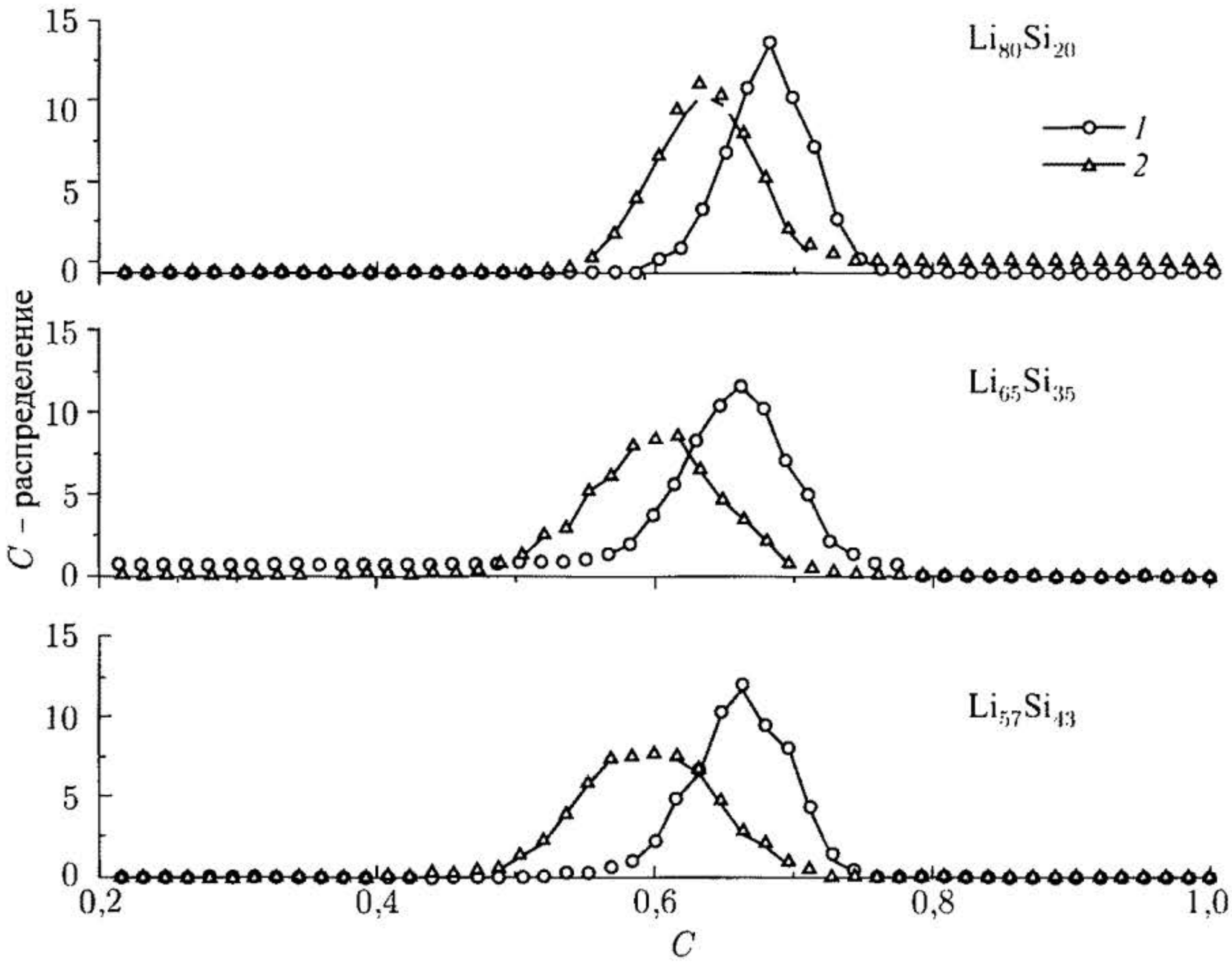


Рис. 3.33. С-распределение МВ вокруг атомов Li в расплавах Li–Si: *1* — с учетом в качестве соседей атомов обоих компонентов; *2* — с учетом в качестве соседей только атомов Li

атомы кремния образуют сетчатую структуру с координацией 2 и 3. Такая картина вполне согласуется с имеющимися моделями структуры кристаллических фаз системы Li–Si и результатами «ab initio»-моделирования расплава $Li_{12}Si_7$ [45]. Аналогичные распределения, характеризующие окружение атомов Li, приведены на рисунках 3.32 и 3.33. Они также согласуются с предложенной схемой. Расположение атомов Li в расплавах $Li_{57}Si_{43}$ и $Li_{65}Si_{35}$ менее симметрично, в расплаве $Li_{80}Si_{20}$ сферичность окружения атомов лития и кремния практически совпадают.

3.5.4. Электронная структура расплавов системы Li–Si. Следуя работе [46], мы ограничили расчеты в методе рекурсии рамками Li-2s- и Si-3p-орбиталей. При проведении расчетов нами была использована параметризация Харрисона [30]:

$$\eta_{ss\sigma} = -1{,}40, \quad \eta_{sp\sigma} = 1{,}84, \quad \eta_{pp\sigma} = 3{,}24, \quad \eta_{pp\pi} = -0{,}81.$$

Одним из наиболее важных параметров в методе рекурсии является расстояние до ближайших соседей. Как правило, он играет роль подгоночного параметра. В данной работе для его строгого определения мы используем результаты анализа структуры методом многогранников Вороного.

На рис. 3.34 представлена полная плотность состояний для расплавов $Li_{80}Si_{20}$ и $Li_{65}Si_{35}$, полученная методом рекурсии. Плотность состояний нормализована на число состояний, приходящихся на формульную единицу Li_4Si (14 состояний, из них 6 ниже уровня E_F) — для первого сплава и Li_2Si (10 состояний, 6 заполненных) — для второго. Основные характеристики электронного спектра и структуры ближнего порядка расплавов, полученные в результате расчетов, собраны в табл. 3.2 ($n(E)$ — плотность состояний, Q — суммарный заряд, связанный с атомом данного компонента, $\overline{n}$ — среднее число ближайших соседей в сплаве, n_{456} — характерный статистический параметр многогранников Вороного исследуемой структуры, величина которого указывает на степень упорядочение в системе).

Проведенные нами расчеты электронной и атомной структур позволяет сделать следующие выводы.

Плотность состояний сплавов Li–Si имеет s–p-гибридизированный вид. Уровень Ферми для обоих составов сплава расположен в области минимума ПС s–p-зоны. Низкая плотность состояний вблизи уровня Ферми должна приводить к большой величине электросопротивления, что действительно наблюдается на опыте [43].

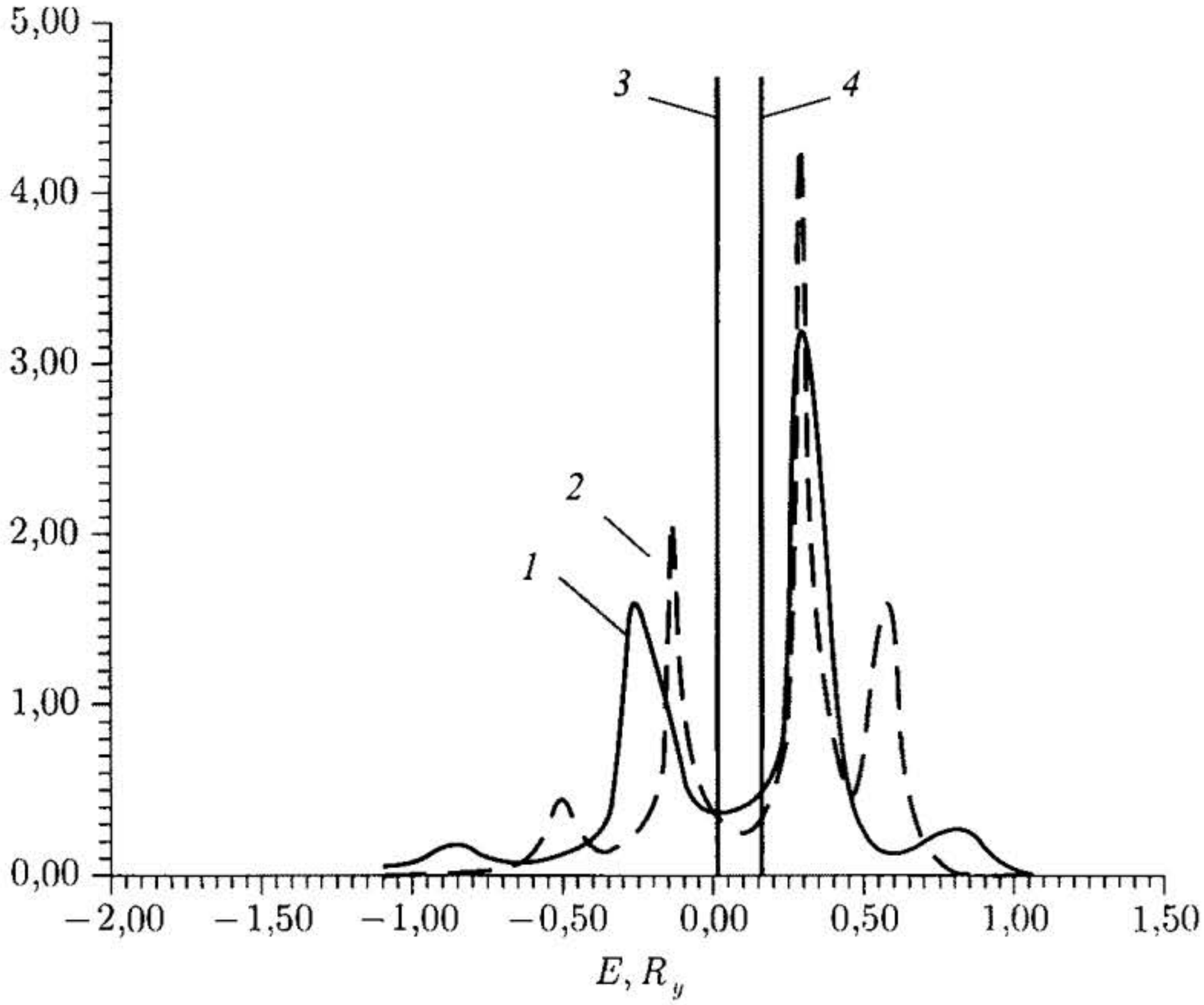


Рис. 3.34. Полная плотность состояний расплавов системы Li–Si, рассчитанная методом рекурсии (обрыв на 22 шаге для квадратурного метода Гаусса, $a_0 - 0$): *1* — $Li_{65}Si_{35}$; *2* — $Li_{80}Si_{20}$; *3* — уровень Ферми для $Li_{65}Si_{35}$; *4* — уровень Ферми для $Li_{80}Si_{20}$

Таблица 3.2

Характеристики электронной структуры и структуры ближнего порядка в расплавах Li–Si

Состав ат. % Li	E_f, Ry	$n(E_f)$	$n_{Li}(E_f)$	$n_{Si}(E_f)$	Q_{Li}	Q_{Si}	$\overline{n}$	n_{456}
65	0,05	0,41	0,31	0,1	0,7	2,6	11,36	0,32
80	0,18	0,52	0,20	0,32	0,75	3,0	11,88	0,43

В $Li_{80}Si_{20}$ уровень E_f несколько сдвинут в сторону p-зоны Si. Это связано с существенным переносом заряда от большого количества атомов Li к атомам Si (в пустую p-зону) в силу большой разницы в электроотрицательности компонент. Опустошение s-зоны лития, полученное в нашем расчете, полностью согласуется с экспериментальными данными по сдвигу Найта для ^{7}Li [43].

В сплаве $Li_{80}Si_{20}$ перенос заряда на атом Si значительно выше, чем для второго состава. Вследствие этого усиливается упорядочение атомной структуры по типу кластерообразова-

ния с преимущественным взаимодействием разноименных компонент.

Результаты работы свидетельствуют, что совместное использование методов компьютерного моделирования структуры и метода рекурсии позволяет получать информацию об электронной и атомной структурах в расплавах, согласующуюся с опытными данными, исследовать изменение и корреляцию этих структур в зависимости от температуры и химического состава расплава.

Таким образом, можно констатировать, что использование компьютерного моделирования структуры на основе данных дифракционного эксперимента в сочетании с методом рекурсии позволяет осуществить прогнозирование свойств топологически неупорядоченных систем, включая жидкие металлы, бинарные расплавы и низкоразмерные системы.

Литература к гл. 3

1. *Heine V.* Electronic Structure from the Point of View of the Local Atomic Environment // Solid State Physics, — V 35. — P. 1–128.
2. *Haydock R.* The recursive solution of the Shrodinger equation // Solid State Physics, 1980. — V. 35. — P. 215–293.
3. *Andersen O. K., Jepsen O.* Explicit, first priciples tight-binding theory // Phys. Rev. Lett. 1984. — V. 53, № 27. — P. 2571–2574.
4. *Nex C. M.* The recursion method: processing the continued fraction / Comp. Phys. Comm. 1984. — V. 34. — P. 101–122.
5. *Гуревич И. И., Тарасов Л. В.* Физика нейтронов низких энергий. — М.: Наука, 1965. — 607 с.
6. Теория и свойства неупорядоченных материалов // Сб. статей / Под ред. *В. Л. Бонч-Бруевича.* — М.: Мир, 1977. — 294 с.
7. *Ведяев А. В. и др.* Фазовые переходы и электронная структура сплавов. — М.: Изд-во МГУ, 1986. — 166 с.
8. *Takeno S., Goda M.* A theory of phonons in amorphous solids and its implications to collective motion in simple liquids // Progr. Theor. Phys. 1971. — V. 45, № 2. — P.331–352.
9. *Марч Н. Х., Тоси М.* Движение атомов в жидкости. — М.: Металлургия, 1980. — 306 с.
10. *Марадудин А., Монтролл Э., Вейсс Дж.* Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении. — М.: Мир, 1965. — 384. с.
11. *Эренрайх Г., Шварц Л.* Электронная структура сплавов. — М.: Мир, 1979. — 320 с.
12. *Ашкрофт Н., Мермин Н.* Физика твердого тела. — М.: Мир, 1979. — Т. 1. — 309 с.
13. *Юрьев А. А., Гельчинский Б. Р., Ухов В. Ф.* Численная оценка свойств, связанных с динамикой атомов в жидких металлах // Металлофизика, 1982. — Т. 4, № 4.
14. *Hafner J.* Structure and vibrational dynamics of the metallic glass $Ca_{70}Mg_{30}$ // Phys. Rev. 1983. — V. 27, № 2. — P. 678–695.

15. *Hafner J., Krajci M.* Structure and vibrational dynamics of the metallic glass $Ca_{70}Mg_{30}$ // J. Phys.: Condens. Matter, 1994. — V. 6, № 25. — P. 4631–4654.
16. *Хафнер Ю.* Теория структуры, стабильности и динамических свойств стекол, образованных простыми металлами. Металлические стекла: Ионная структура, электронный перенос и кристаллизация. -- М.: Мир, 1983. — С. 141–206.
17. *Car R., Parrinello M.* Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory // Phys. Rev. Lett. 1985. — V. 55, № 22. — P. 2471–2475.
18. *Winter R., Hensel F., Bodensteiner T., Glaser W.* The static structure factor of Cesium over the whole liquid range up to the critical point // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1987. V. 91. — P. 1327–1330.
19. *Мирзоев А.А., Гельчинский Б.Р. Бушуев А.С.* Некоторые возможности метода рекурсии для изучения электронных и фононных спектров конденсированных сред // Высокотемпературные расплавы. 1997, № 1. — С. 17–25.
20. *Hafner J., Punz G.* Local Environtment fluctuations and vibrational spectra in substitutionally disordered alloys // Phys. Rev. B. — V. 30, № 12. — P.7336–7339.
21. *Morkel Chr., Bodensteiner T.* Shear relaxation in simple liquid // J. Phys.: Condens.Matter, 1990. — V 2. — P. SA251-SA256.
22. *Redmer R., Reinholz H., Winter R., Noll F., Hensel F.* The electrical conductivity of expanded liquid caesium // J. Phys.: Cond.Matter. 1992. — V. 4, № 12. — P. 1659–1669.
23. *Марч Н.Г.* Жидкие металлы. — М.: «Металлургия», 1972. — 122 с.
24. *Быстров П.И., Каган Д.Н., Кречетова, Шпильрайн Э.Э.* Жидкометаллические теплоносители для тепловых труб и энергетических установок. — М.: «Наука», 1988. — 263 с.
25. *Юрьев А.А., Гельчинский Б.Р., Ухов В.Ф.* Численная оценка свойств, связанных с динамикой атомов в жидких металлах // Металлофизика, 1982. — Т. 4, № 4. — С. 663–665.
26. *Горобченко В.Д., Кон В.Г.* Самосогласованный учет обменно- корреляционных эффектов в электронном газе // ЖЭТФ, 1981. — Т. 80, № 2. — С. 755–766.
27. *Белащенко Д.К.* Компьютерное моделирование жидких и аморфных веществ: Научное издание. — М.: МИСиС, 2005. — 408 с.
28. *Байтингер Е.М.* Электронная структура конденсированного углерода. — Свердловск: УРГУ, 1988. — 152 с.
29. *Вяткин Г.П., Байтингер Е.М., Песин Л.А.* Определение характера гибридизации валентных состояний углерода спектроскопическими методами. — Челябинск: ЧГТУ, 1996. — 103 с.
30. *Харрисон У.* Электронная структура и свойства твердых тел, в 2-х томах. — М.: Мир, 1983.
31. *Willis R.F., Fitton B.* Painter Secondary-electron emission spectroskopy and the observation of high-energy exited states in graphite // Phys. Rev. B. 1974. — V. 9, № 4. — P. 1926–1937.
32. *Ichimary S., Utsumi K.* Analytic expression for the dielectric screening function of strongly coupled electron liquids at metallic and lower densities // Phys. Rev. 1981. — V. 24, № 12. — P. 7385–7388.

33. *Ухов В. Ф., Ватолин Н. А., Гельчинский Б. Р., Бескачко В. П., Есин О. А.* Межчастичное взаимодействие в жидких металлах. — М.: Наука, 1979. — 195 с.
34. *Мотт Н. Ф.* Переходы металл-изолятор. — М.:Наука, 1979. — 300 с.
35. *Займан Дж.* Модели беспорядка. — М.: Мир, 1982. — 591 с.
36. *Nield V. M., Howe M. A., McGreevy R. L.* The metal-non-metal transition in expanded caesium // J. Phys.: Condens. Matter, 1991. — V. 3, № 38. — P. 7519–7525.
37. *Концевой О. Ю., Мрясов О. Н., Лихтенштейн А. И., Губанов В. А.* Параметризация из первых принципов модели сильной связи для расчетов электронной структуры в реальном пространстве // ФТТ. 1992. — Т. 34, № 1. — С. 293–303.
38. *Ballentine L. E., Hammerberg J. E.* Computition of electrical conductivity and thermoelectric power in strong-scattering disordered metals // Can. J. Phys. 1984. – V. 62, № 7. – P. 692–713.
39. *Эфрос А. Л.* Физика и геометрия беспорядка. — М.: «Наука», 1982. — 175 с.
40. *Гулд В., Тобочник Я.* Компьютерное моделирование в физике. — М.: Мир, 1986. — Т. 1. — 340 с.
41. *Van der Lugt W.* Polyanions in liquid ionic alloys: A decade of research // J. Phys.: Condens. Matter, 1996. — V. 8, № 34. — P. 6115–6138.
42. *Geertsma W.* The stability of solid and liquid compounds with strong anion–anion interactions // J. Phys.: Condens. Matter, 1990. — V. 2, № 42. — P. 8517–8524.
43. *Meijer J. A.* Zintl ions and the Metal–Nonmetal Transition in liquid Alloys. Thesis (1988), Groningen.
44. *De Jong P. H. K., Verkerk P., de Graaf L. A., Howells W. S., Van der Lugt W.* Neutron-diffraction study of liquid Li_xSi_{1-x} alloys where $x = 0{,}80$, 0,65 and 0,57 // J. Phys.: Condens. Matter, 1995. — V. 7, № 3. — P. 499–516.
45. *de Wijs G. A.* First-principles molecular-dynamics simulations of the some ionic liquid alloys. Thesis. 1995. Groningen.
46. *Geertsma W., Van der Lugt W.* Electronic structure and charge-transfer-indused cluster formation in alkali-group-IV alloys // J. Phys. F: Met.Phys. 1984. — V. 14. — P. 1833–1845.
47. *Meijer J. A.* Zintl ions and the Metal–Nonmetal Transition in liquid Alloys. Thesis (1988), Groningen.

Глава 4

РАСЧЕТ ПЛОТНОСТИ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ И МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ФУНКЦИИ ГРИНА

4.1. Метод функции Грина жидкого металла в приближении коллективных переменных

Основная задача при расчете электронной структуры жидких металлов состоит в нахождении функции Грина (ФГ), усредненной по конфигурациям неупорядоченной решетки, которая связана с плотностью состояний неупорядоченной среды соотношением [1]:

$$n(E) = -\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}[\mathrm{Sp}(G(E))].$$

Для проведения усреднения необходимо задать вероятности всех возможных атомных конфигураций жидкого металла, что требует знания всех n-частичных функции распределения атомов. Основной характеристикой ближнего порядка в расположении атомов жидкого металла является парная корреляционная функция $g(R)$ и связанный с ней структурный фактор жидкости $S(q)$, который может быть найден из дифракционных экспериментов.

Большинство из предложенных к настоящему моменту методов нахождения усредненной функции Грина близки по духу приближению когерентного потенциала [1], и основаны на расцеплении функции Грина более высокого порядка. Однако, формально-математический характер делаемых при этом приближений не позволяет проанализировать и сделать приемлемой точность получаемых результатов. В связи с этим определенный интерес представляет развитый в [2] альтернативный подход, основанный на методе коллективных переменных. Этот метод, давно и достаточно успешно используемый в теории жидкого состояния [3], также позволяет свести многочастичные корреляции к двухчастичным, однако делаемые при этом приближения вполне контролируемы. Возникающая при этом диаграммная

техника приводит к стандартным фейнмановским рядам, допускающим самосогласованное решение.

4.1.1. Основные уравнения метода. В гл. 1 мы подробно обсудили одноэлектронный гамильтониан $\widehat{H}$ и основные приближения модели сильной связи. Определим резольвентный оператор Грина $\widehat{G}(z)$ соотношением

$$(z - \widehat{H})\widehat{G}(z) = 1.$$

В базисе сильной связи, образованном хорошо локализованными узельными функциями $\phi_{i\alpha}(\mathbf{r}) \equiv \phi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$, где $\mathbf{R}_i$ — координата i-го узла, данное уравнение принимает вид

$$\sum_{l\gamma} (z\delta_{\alpha\gamma}\delta_{il} - H_{\alpha\gamma}(il))\, G_{\gamma\beta}(lj) = \delta_{\alpha\beta}\delta_{ij}, \qquad (4.1)$$

где введены матрица интеграла перехода

$$H_{\alpha\gamma}(il) \equiv \langle \phi_{i\alpha} |\, \widehat{H}\, | \phi_{l\gamma} \rangle ,$$

и, аналогичным образом, матричная функция Грина $G_{gb}(lj)$. При этом для простоты мы считали базисные функции ортогональными, т. е. $\langle \phi_i |\, \phi_j \rangle = \delta_{ij}$. Отметим, что если $\langle \phi_i |\, \phi_j \rangle = S_{ij}$, то после переопределения $H_{ij} = \langle \phi_i |\, H\, | \phi_j \rangle - z(S_{ij} - \delta_{ij})$ весь формализм остается в силе. Матричный характер интегралов перехода и функции Грина, связанный с орбитальными индексами α, β, не влияет на дальнейшие выкладки, однако сильно усложняет обозначения, поэтому в дальнейшем мы будем эти индексы опускать.

Удобно явно выделить диагональные и недиагональные элементы матрицы перехода. Обозначим $H(ii) = E_0$ и переопределим матрицу интегралов перехода по соотношению

$$H'_{il} = H(il) - E_0\delta_{il} = H'(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j). \qquad (4.2)$$

Последнее равенство соответствует использованию двухцентрового приближения, характерного для метода сильной связи. Заметим также, что в силу изотропности жидкого металла $H'(\mathbf{R}) \equiv H'(R)$.

Теперь уравнение (4.1) принимает вид

$$(z - E_0)G_{ij}(z) = \delta_{ij} + \sum_l H'(\mathbf{R}_{il})G_{lj}, \qquad (4.3)$$

и задача состоит в отыскании решения этого уравнения $\langle G_{ii} \rangle$, усредненного по всем возможным конфигурациям ионов,

описываемых многочастичной функцией плотности вероятности $f(\mathbf{R}_1 \ldots \mathbf{R}_N)$, где мы ввели обозначение

$$\langle \ldots \rangle = \int \prod_{i=1}^{N} d\mathbf{R}_i f(\mathbf{R}_1 \ldots \mathbf{R}_N)(\ldots). \tag{4.4}$$

Знание усредненной функции Грина позволяет определить плотность электронных состояний в исследуемой системе

$$N(E) = -\frac{1}{\pi N} \operatorname{Im} \left\langle \operatorname{Sp} \hat{G}(E + i0) \right\rangle = -\frac{1}{\pi N} \operatorname{Im} \left\langle \sum_i G_{ii}(E + i0) \right\rangle. \tag{4.5}$$

Определим Фурье-преобразования:

$$G_{jj'}(z) = \sum_{\mathbf{k}_1} \sum_{\mathbf{k}_2} \exp(i\mathbf{k}_1 \mathbf{R}_j - i\mathbf{k}_2 \mathbf{R}'_j) G_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2}, \tag{4.6}$$

$$H'(R) = N^{-1} \sum_{\mathbf{k}} H'(k) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}), \tag{4.7}$$

и введем в рассмотрение коллективные координаты, описывающие ионную подсистему жидкого металла в k-пространстве:

$$\rho(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_i \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_i). \tag{4.8}$$

Тогда уравнение (4.3) можно записать в виде

$$(z - E_0) G_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2}(z) = \delta_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} + \sum_{\mathbf{k}_3} H'(k_1) \rho(\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_1) G_{\mathbf{k}_3 \mathbf{k}_2}. \tag{4.9}$$

Удобно ввести флуктуацию коллективной координаты

$$\delta\rho(\mathbf{k}) = \rho(\mathbf{k}) - \langle \rho(\mathbf{k}) \rangle = \rho(\mathbf{k}) - \delta_{k,0},$$

где учтено, что $\langle \rho(\mathbf{k}) \rangle = \delta_{k,0}$. Определяя «затравочную» функцию Грина

$$G_k^{(0)}(z) = \left[z - E_0 - H'(k) \right]^{-1},$$

перепишем (4.9) в виде

$$G_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2}(z) = \delta_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} G_{k_1}^{(0)} + G_{k_1}^{(0)} \sum_{\mathbf{k}_3} H'(k_1) \rho(\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_1) G_{\mathbf{k}_3 \mathbf{k}_2}.$$

Решая данное уравнение итерациями, найдем

$$G_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2}(z) = \delta_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} G_{k_1}^{(0)} + H'(k_1) G_{k_1}^{(0)} \rho(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1) G_{k_2}^{(0)} + \\ + \sum_{\mathbf{k}_3} H'(k_1) G_{k_1}^{(0)} \rho(\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_1) H'(k_3) G_{k_3}^{(0)} \rho(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3) G_{k_2}^{(0)} + \ldots . \tag{4.10}$$

При усреднении этого выражения по ионным конфигурациям используем следующие соображения. В приближении случайных фаз [4] коллективные координаты удовлетворяют уравнениям движения независимых осцилляторов:

$$\delta\ddot{\rho}(\mathbf{k}) + \omega^2(k)\delta\rho(\mathbf{k}) = 0. \tag{4.11}$$

Следовательно, гамильтониан ионной системы в коллективных переменных есть гамильтониан системы осцилляторов и равновесная функция распределения $w(\{\delta\rho(\mathbf{k})\})$ является гауссовой:

$$w(\{\delta\rho(\vec{k})\} = \prod_{\mathbf{k}} \left(2\pi \left\langle |\delta\rho(\mathbf{k})|^2 \right\rangle\right)^{-1/2} \exp\left[-\frac{1}{2}\frac{|\delta\rho(\mathbf{k})|^2}{\left\langle |\delta\rho(\mathbf{k})|^2 \right\rangle}\right]. \tag{4.12}$$

Известно, однако, что в реальных жидких металлах коллективные колебания являются быстро затухающим колебаниями даже при небольших значениях волнового вектора. В работах С. П. Довгопола [5, 6] показано, что для жидких металлов это можно учесть феноменологически, добавляя в правую часть уравнения (4.11) систематический член $-\gamma(\mathbf{k})\delta\dot{\rho}(\mathbf{k})$ и случайную силу $\mathbf{F}(t)$, и трактуя его как уравнение Ланжевена случайного осциллятора с трением. Хорошо известно [7], что и в этом случае равновесное распределение остается гауссовым. Поэтому мы можем принять распределение (4.12) в качестве хорошей физической модели. Параметр этого распределения прямо связан со структурным фактором $S(k)$ жидкого металла [1]:

$$\left\langle |\delta\rho(\mathbf{k})|^2 \right\rangle = N^{-1}S(k).$$

Как видно из (4.10), усреднение бесконечного ряда для $G_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2}$ сводится к вычислению моментов вида $\langle\delta\rho(\mathbf{k}_1)\rho(\mathbf{k}_2)\ldots\rho(\mathbf{k}_n)\rangle$. Для распределения (4.12) моменты с нечетным n исчезают, а при четных n справедлив аналог теоремы Вика:

$$\langle\delta\rho(\mathbf{k}_1)\rho(\mathbf{k}_2)\ldots\rho(\mathbf{k}_{2n})\rangle = \sum_P \langle\delta\rho(\mathbf{k}_{i_1})\rho(\mathbf{k}_{j_1})\rangle \ldots \langle\delta\rho(\mathbf{k}_{i_n})\rho(\mathbf{k}_{j_n})\rangle, \tag{4.13}$$

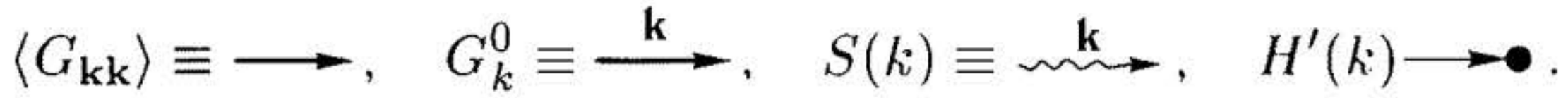
где суммирование проводится по всем $(2n)!/(2^n n!)$ способам разбиения чисел $1\ldots 2n$ на n различных неупорядоченных пар $(i_1 j_1)\ldots(i_n j_n)$. Учитывая, что

$$\langle\delta\rho(\mathbf{k}_1)\rho(\mathbf{k}_2)\rangle = \delta_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2}\left\langle |\delta\rho(\mathbf{k})|^2 \right\rangle,$$

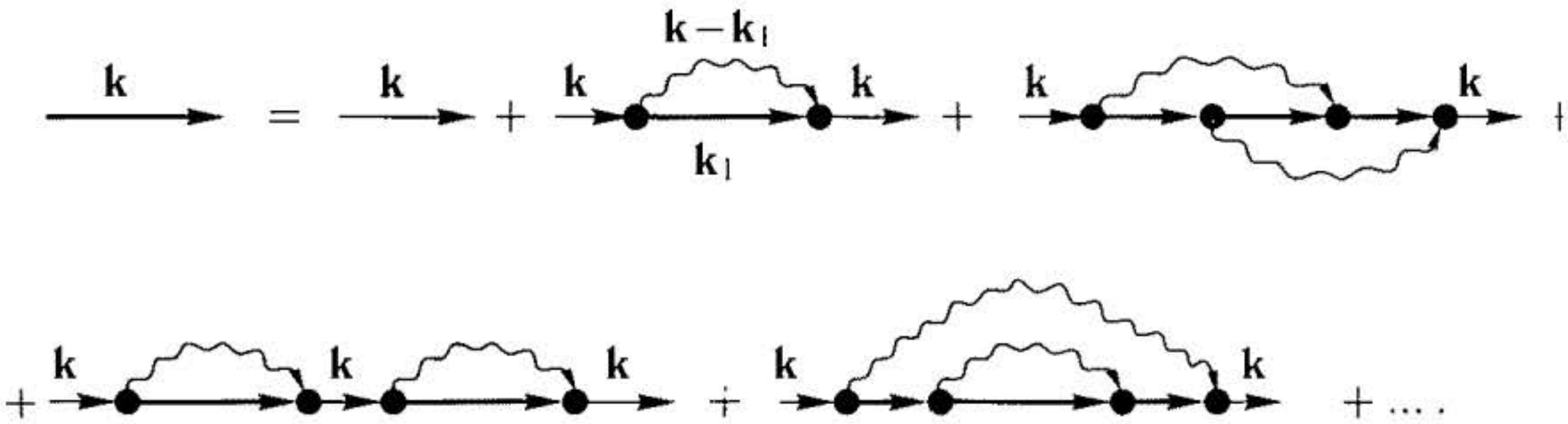
а также (4.13), получаем правило усреднения:

$$\langle \delta\rho(\mathbf{k}_1)\rho(\mathbf{k}_2)\ldots\rho(\mathbf{k}_{2n})\rangle = \\ = N^{-n}\sum_P \delta_{\mathbf{k}_{i_1},-\mathbf{k}_{j_1}}\ldots\delta_{\mathbf{k}_{i_n},-\mathbf{k}_{j_n}} S(k_{i_1})\ldots S(k_{i_n}). \quad (4.14)$$

Усредненный ряд (4.10) удобно представить графически, вводя следующие элементы диаграмм:



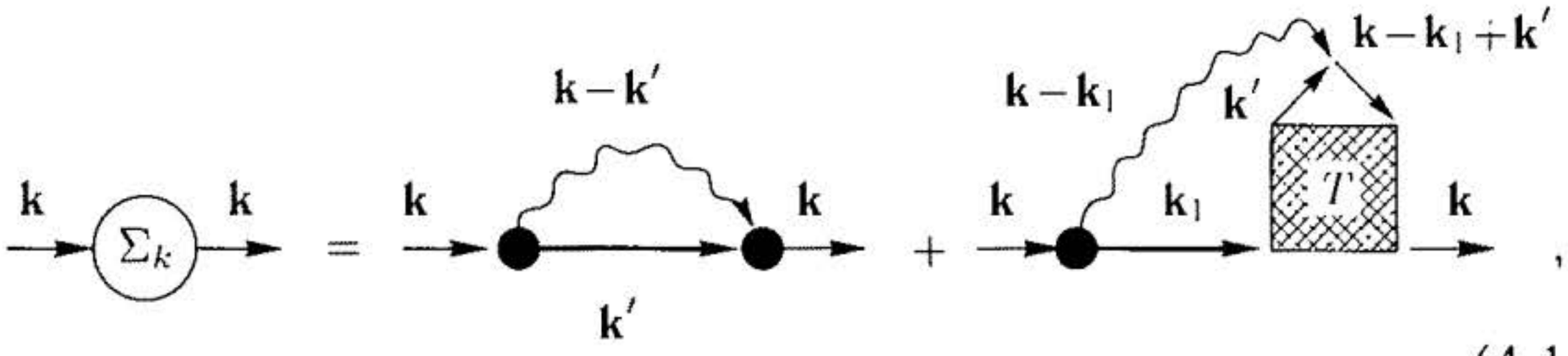
Тогда, полагая в (4.10) $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}$, получим диаграммный ряд (по промежуточным переменным проводится суммирование):



Ряд имеет стандартную структуру фейнмановского разложения для одноэлектронной функции Грина [8]. Определяя обычным образом собственно-энергетическую часть $\Sigma_k(z)$:

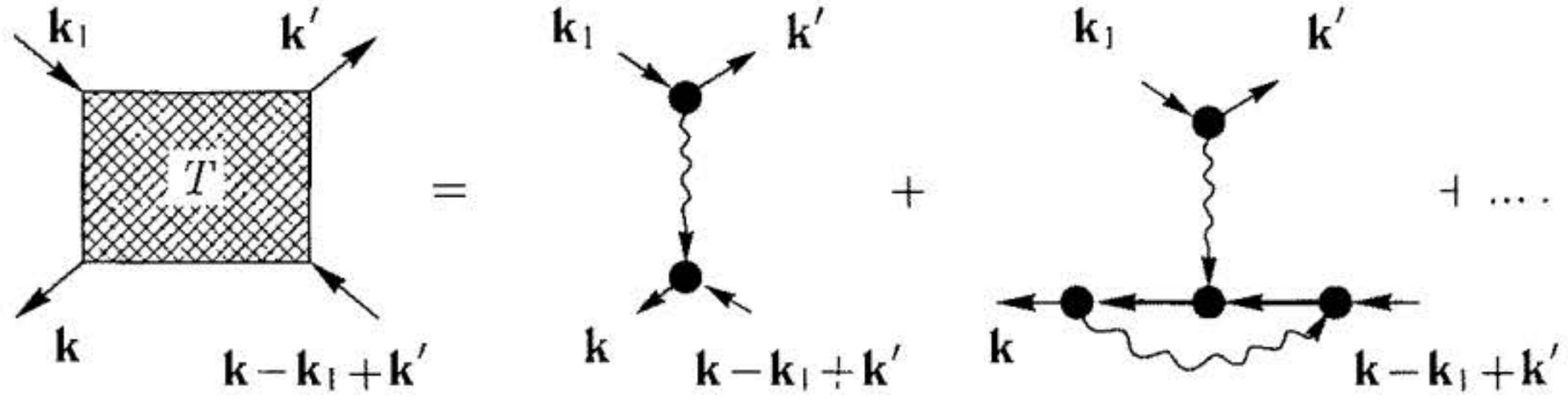
$$\langle G_k(z)\rangle = \left[z - E_0 - H'(k) - \Sigma_k(z)\right]^{-1}, \quad (4.15)$$

находим для функции Грина выражение



(4.16)

где амплитуда двухчастичного рассеяния определяется разложением (неприводимые диаграммы без собственно-энергетических вставок):



Используя обычное приближение «некоррелированных квазичастиц», в котором пренебрегается амплитудой двухчастичного рассеяния, оставим в (4.16) лишь первую диаграмму. Тогда получим самосогласованное уравнение для собственно-энергетической части, которое является основным уравнением предлагаемого метода:

$$\Sigma_k(z) = \frac{\Omega}{N(2\pi)^3} H'(k) \int \frac{H'(k')S(|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|)}{z - E_0 - H'(k') - \Sigma'_k(z)}\, d\mathbf{k}', \qquad (4.17)$$

где, как обычно, суммирование по $\mathbf{k}$ заменено интегрированием по правилу $\sum_{\mathbf{k}} \ldots = \Omega/(2\pi)^3 \int \ldots d\mathbf{k}$, а Ω — объем рассматриваемой системы.

При наличии нескольких вырожденных орбиталей на узле, как в случае d-металлов, уравнение (4.15) приобретает матричный вид:

$$\langle \overline{G}_k(z) \rangle = \left[(z - F_0)\overline{I} - \overline{H'}(k) - \overline{\Sigma}_k(z) \right]^{-1}, \qquad (4.18)$$

здесь

$$\overline{\Sigma}_k(z) = \frac{\Omega}{N(2\pi)^3} \overline{H'}(k) \int \overline{H'}(k') S(|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|) \left\langle \overline{G}'_k(z) \right\rangle d\mathbf{k}',$$

где $\langle \overline{G}_k \rangle$ — усредненный по конфигурациям ионов металла фурье-образ матрицы $\overline{G}(ij) \equiv G_{\alpha\beta}(ij)$, $\overline{H}(k)$ — фурье-образ матрицы $\overline{H}'(ij) \equiv H'_{\alpha\beta}(ij)$, а $\overline{I}$ — единичная матрица. На основе данных уравнений в работе [9] был проведен оценочный расчет плотности состояний жидкого железа, использующий параметризацию Слэтера и Костера для интегралов перехода и модельные зависимости этих интегралов от расстояния между атомными узлами. Были получены качественно правильные результаты, свидетельствующие о том, что d-зона жидкого железа состоит из трех подзон с существенно различными ширинами.

Можно ожидать, что данный метод способен обеспечивать и достаточную количественную точность результатов расчета. Однако, проверить это путем сравнения с экспериментальными данными довольно сложно, поскольку точность результатов определяется не только самим методом, но и точностью задания параметров $H(k)$, которые для жидких металлов пока не установлены с достаточной достоверностью. По этой причине проще всего оценить точность метода путем сравнения результатов расчета электронной структуры с аналогичными результатами

численного моделирования методом рекурсии для одних и тех же параметров гамильтониана сильной связи.

4.1.2. Расчет плотности состояний. Заметим, что в уравнении (4.17) от угловых переменных зависит только структурный фактор, поэтому оно допускает интегрирование по угловым переменным. Вводя новую функцию

$$U(k, k') = \frac{1}{k \cdot k'} \int_{|k-k'|}^{k+k'} y \cdot S(y)\, dy,$$

получаем расчетное уравнение

$$\Sigma(k, E) = \frac{\Omega}{N(2\pi)^3} \int \frac{2\pi (k')^2 H(k) \cdot H(k') \cdot U(k, k')}{E - H(k') - \Sigma(k', E) + i\varepsilon}\, dk'. \qquad (4.19)$$

В силу того, что Σ является комплексной величиной, уравнение (4.19) представляет собой связанную систему уравнений для ее мнимой и действительной части. Для каждого из значений энергии выбранного диапазона данная система уравнений решалась методом Эйткена–Стеффенсена [10].

Расчет был проведен для валентной s-зоны жидкого цезия при температуре 323 K, для которого структурный фактор и парная корреляционная функция достаточно точно и подробно известны [11]. В общем случае прямым способом определения параметров гамильтониана сильной связи является использование какого-либо метода квантовой теории металлов, например, метода СС–ЛМТО, но для простоты нами была использована известная параметризация В. Харрисона [12]:

$$\eta_{ss\sigma} = -1{,}40.$$

Точность при решении системы определялась по разности двух последовательных приближений в каждой точке разбиения. Функция $\Sigma(k, E)$ считалась найденной, если эта разность не превышала 0,01 эВ ($\sim$1 %). Интегралы вдали от особой точки, находились по формуле трапеций, что так же давало ошибку порядка 1 %.

Для анализа эффективности рассматриваемого метода плотность состояний жидкого цезия была рассчитана также численно методом рекурсии с теми же самыми параметрами гамильтониана сильной связи. Атомная структура жидкого цезия моделировалась на основе одних и тех же экспериментальных данных [11] методами обратного Монте-Карло (ОМК) и методом молекулярной динамики (МД). Результаты проделанных

расчетов представлены на рис. 4.1. Видно, что рассматриваемый метод функции Грина позволяет достаточно точно определить положение и ширину зоны, а также правильно передает ход кривой плотности состояний. Наилучшее согласие достигается

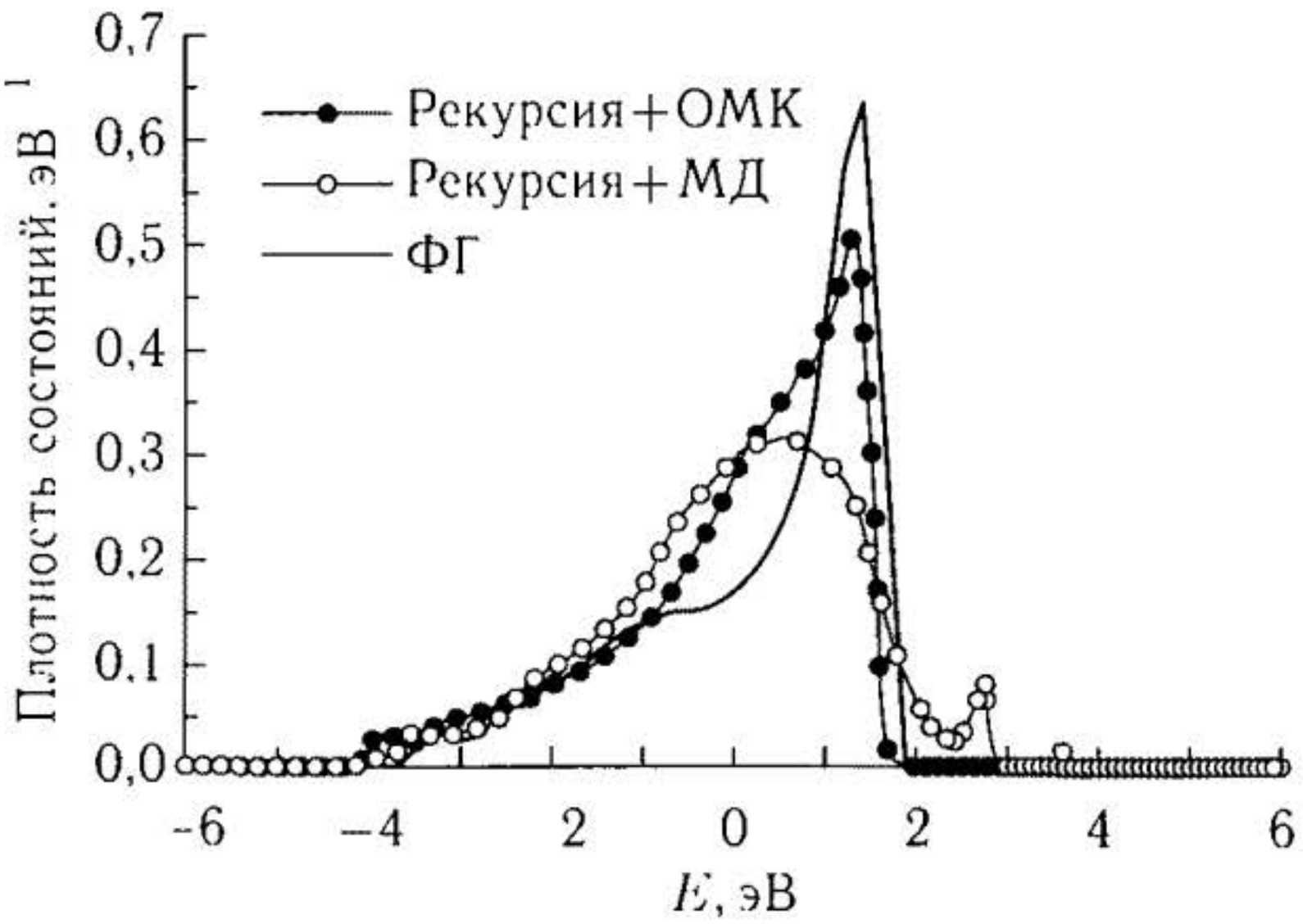


Рис. 4.1. Плотность электронных состояний жидкого цезия при температуре 323 К для различных вариантов расчета: *1* — метод рекурсии, ОМК; *2* — метод рекурсии, МД; *3* — метод функций Грина

между кривыми *1* и *3*. Поскольку все расчеты проводились при одних и тех же параметрах, то, по-видимому, это свидетельствует о том, что усредненная атомная конфигурация жидкого металла, задаваемая приближением коллективных переменных, ближе к конфигурации, получаемой в методе обратного Монте-Карло, чем в методе молекулярной динамики. В нашей работе [22] был обоснован вывод о меньшей структурированности (или большей «хаотичности») атомной конфигурации для ОМК-модели. Таким образом, мы получаем косвенное указание на то, что использование метода коллективных переменных может приводить к завышению хаотичности структуры жидкого металла.

4.2. Применение функций Грина для описания парамагнитной восприимчивости жидких щелочных металлов вблизи перехода металл–неметалл в модели Хаббарда

Сужение зоны проводимости щелочных металлов при уменьшении плотности вблизи критической точки должно приводить к тому, что отношение ширины зоны Δ к энергии кулоновского отталкивания электронов на одном узле U становится малой

величиной. Как известно, именно малость этого отношения для большинства переходных металлов обуславливает сложность их магнитных свойств. Весь спектр этих свойств не может быть полностью объяснен ни в рамках теории локальных атомных моментов, ни в рамках теории коллективизированных электронов, поэтому в настоящее время для описания магнитных свойств таких систем широко используется модель Хаббарда [13], объединяющая в какой-то мере оба этих подхода.

Представляет интерес использование данной модели для анализа магнитной восприимчивости жидких щелочных металлов в области перехода металл–неметалл. Переходу металл–неметалл соответствует область значений параметров модели

$$k_B T \ll \Delta \ll U, \tag{4.20}$$

поэтому естественно попытаться получить решение в виде ряда по степеням малого параметра Δ/U. Данный предел, соответствующий режиму сильных корреляций в системе, интенсивно исследовался в последние годы в связи с проблемами высокотемпературной сверхпроводимости. Несмотря на большое количество опубликованных работ, исчерпывающий обзор которых дан в [14], описание перехода от коллективизированного к локализованному магнетизму при изменении степени заполнения зоны остается пока нерешенной проблемой. Расчеты парамагнитной восприимчивости, сделанные в работах этого направления, позволили добиться определенных успехов. Так, в работе [15] с использованием довольно сложного расцепления цепочки уравнений для функции Грина зоны, заполненной точно наполовину, в пределе $U \gg \Delta$ была получена восприимчивость типа Кюри ($\chi = C/T$). Аналогичный, но более точный результат, был получен при помощи диаграммной техники для операторов Хаббарда [16]. Однако, в соответствии с теорией кинетического обмена [17] в случае заполнения зоны точно наполовину, температурная зависимость восприимчивости должна иметь вид закона Кюри–Вейсса:

$$\chi(T) = \frac{C}{T + \Theta}, \quad \Theta \approx \frac{T_{ij}^2}{U},$$

где T_{ij} — интеграл межузельного перескока для ближайших соседей. Указанное несоответствие и различие получаемых результатов заставляет искать новые подходы к решению проблемы. В связи с этим представляется интересным получить выражение для парамагнитной восприимчивости для наполовину заполненной зоны прямым вычислением, используя, однако, не обычные

методы теории возмущения, а более удобный метод корреляционных функций Церковникова [18]. Такое вычисление позволяет связать параметры восприимчивости с характеристиками жидкого металла и провести сравнение с экспериментальными результатами на примере перехода металл–неметалл в жидком цезии.

4.2.1. Электронный спектр в модели Хаббарда. Для применения метода Церковникова [18], разобьем гамильтониан Хаббарда

$$H = \sum_{ij\sigma} T_{ij} d^{+}_{i\sigma} d_{j\sigma} + \sum_{i\sigma} (E_d + \frac{U}{2} n_{i-\sigma}) \qquad (4.21)$$

на невозмущенный гамильтониан H_0 и возмущение V, в качестве которого выберем оператор кинетической энергии электронов

$$V = \sum_{ij\sigma} T_{ij} d^{+}_{i\sigma} d_{j\sigma}.$$

Введем операторы $A^{\eta}_{i\sigma} = d_{i\sigma} X^{\eta}_{i-\sigma}$, где $\eta = \pm$, $X^{+}_{i\sigma} = n_{i\sigma}$ и $X_{i\sigma} = (1 - n_{i\sigma})$, для которых выполняются соотношения

$$[A^{\eta}_{i\sigma}, H_0] = \omega_{\eta} A_{i\sigma}, \qquad (4.22)$$

где $w_{+} = E_d + U$ и $w_{-} = E_d$.

Тогда, согласно [18], для антикоммутаторных функций Грина $\left\langle\left\langle A^{\eta}_{j\sigma}(t) \middle| A^{\eta +}_{i\sigma} \right\rangle\right\rangle$ можно записать следующее выражение:

$$G_{\eta}(t) = \left\langle\left\langle A^{\eta}_{j\sigma}(t) \middle| A^{\eta +}_{i\sigma} \right\rangle\right\rangle_{H} = -i\theta(t) \left\langle X^{\eta}_{i-\sigma} \right\rangle_{H} \exp(-iE_{\eta} t), \qquad (4.23)$$

где $\langle \ldots \rangle_H$ обозначает усреднение с полным гамильтонианом H, θ(t) — обычная ступенчатая функция, а величины E_η определяются соотношением

$$E_{\eta} = \omega_{\eta} + \frac{\langle [J^{\eta}_{i\sigma}, A^{\eta}_{i\sigma}]_{+} \rangle_{H}}{\left\langle [A^{\eta}_{i\sigma}, A^{\eta +}_{i\sigma}]_{+} \right\rangle_{H}} - i \int_{0}^{t} d\tau \left(1 - \frac{t}{\tau}\right) \times$$

$$\times \left\{ \frac{\left\langle [J^{\eta}_{i\sigma}(\tau), J^{\eta +}_{i\sigma}]_{+} \right\rangle_{H}}{\left\langle [A^{\eta}_{i\sigma}(\tau), A^{\eta +}_{i\sigma}]_{+} \right\rangle_{H}} - \frac{\langle [J^{\eta}_{i\sigma}(\tau), A^{\eta +}_{i\sigma}] [A^{\eta}_{i\sigma}(\tau), J^{\eta +}_{i\sigma}] \rangle_{H}}{\left(\langle [A^{\eta}_{i\sigma}(\tau), J^{\eta +}_{i\sigma}] \rangle_{H}\right)^{2}} \right\}. \qquad (4.24)$$

В этом выражении операторы $J^{\eta}_{i\sigma}$ определены следующим образом:

$$J^{\eta}_{i\sigma} = [A^{\eta}_{i\sigma}, V] = \sum_{j \neq i} T_{ij} (X_{i-\sigma} d_{j\sigma} + d_{j-\sigma} d^{+}_{i-\sigma} d_{i\sigma} + d^{+}_{j-\sigma} d_{i-\sigma} d_{i\sigma}).$$

Чтобы получить выражение для E_η с точностью до второго порядка по (T_{ij}/U), достаточно проводить вычисление временной зависимости и усреднение в (4.24) с гамильтонианом H_0, поскольку операторы $J^\eta_{i\sigma}$ имеют первый порядок по возмущению. В этом приближении, учитывая, что усреднение на каждом узле проводится независимо (так, что отличными от нуля будут лишь члены, содержащие четные степени матричных элементов T_{ij}) и $A_{i\sigma}(t) = A_{i\sigma}\exp(-i\omega_\eta t)$, получаем следующий результат:

$$E_\eta = \omega_\eta + \frac{\left\langle \left[J^\eta_{i\sigma}, A^\eta_{i\sigma}\right]_+ \right\rangle_H}{\left\langle \left[A^\eta_{i\sigma}, A^{\eta\,+}_{i\sigma}\right]_+ \right\rangle_H} - i\int_0^t d\tau \left(1 - \frac{t}{\tau}\right) \times$$

$$\times \left\{ \frac{\left\langle \left[J^\eta_{i\sigma}(\tau), J^{\eta\,+}_{i\sigma}\right]_+ \right\rangle_H}{\left\langle \left[A^\eta_{i\sigma}(\tau), A^{\eta\,+}_{i\sigma}\right]_+ \right\rangle_H} - \frac{\left\langle \left[J^\eta_{i\sigma}(\tau), A^{\eta+}_{i\sigma}\right] \left[A^\eta_{i\sigma}(\tau), J^{\eta\,+}_{i\sigma}\right] \right\rangle_H}{\left(\left\langle \left[A^\eta_{i\sigma}(\tau), J^{\eta\,+}_{i\sigma}\right] \right\rangle_H\right)^2} \right\}. \tag{4.25}$$

Отметим, что наличие в (4.25) члена $(n_{i-\sigma} - n_{j\,\cdot\sigma})(n_{i\sigma} - n_{j\sigma})^2$ позволяет рассмотреть влияние магнитного упорядочения на ширину зоны Хаббарда. Однако, поскольку нас интересует парамагнитная область, будем рассматривать пространственно-однородное парамагнитное решение

$$\begin{gathered} \langle n_{i\sigma}\rangle \equiv \langle n_\sigma\rangle = \langle n_{-\sigma}\rangle = n/2; \\ \left\langle X^{+}_{i\sigma}\right\rangle = \langle n_\sigma\rangle, \quad \left\langle X^{-}_{i\sigma}\right\rangle = (1 - \langle n_\sigma\rangle). \end{gathered} \tag{4.26}$$

Тогда из (4.25) и (4.26) получаем

$$E_\eta = \omega_\eta - i\Delta_2 \int_0^t d\tau \left(1 - \tfrac{t}{\tau}\right) \left[1 + 2\left\langle X^{-\eta}_{-\sigma}\right\rangle e^{i\eta U t}\right]. \tag{4.27}$$

Как известно, обычное приближение массового оператора, в котором можно выделить энергию и затухание элементарных возбуждений, соответствует переходу к пределу $t \to \infty$. Однако, из (4.27) видно, что при $t \to \infty$ величины E_η расходятся. Это связано с тем, что вычисленная с гамильтонианом H_0 зависимость коррелятора $\left\langle \left[J_\eta(\tau), J^+_\eta\right]_+ \right\rangle_{H_0}$ от времени оказывается незатухающей. На самом же деле коррелятор должен затухать с некоторой постоянной времени $\tau_c \ll t$, и тогда устраняются трудности, связанные с переходом к пределу. Для получения

требуемой временной зависимости необходимо улучшить используемое приближение и рассчитать временную зависимость корелятора также с точностью до второго порядка по возмущению. Для этого применим метод Церковникова к расчету временной зависимости члена

$$\frac{\left\langle \left[J_{i\sigma}^{\eta}(\tau), J_{i\sigma}^{\eta +} \right]_{+} \right\rangle_{H_0}}{\left\langle \left[A_{i\sigma}^{\eta}(\tau), A_{i\sigma}^{\eta +} \right]_{+} \right\rangle_{H_0}}.$$

Опуская громоздкие, но несложные вычисления, приведем окончательный результат:

$$\frac{\left\langle \left[J_{i\sigma}^{\eta}(\tau), J_{i\sigma}^{\eta +} \right]_{+} \right\rangle_{H_0}}{\left\langle \left[A_{i\sigma}^{\eta}(\tau), A_{i\sigma}^{\eta +} \right]_{+} \right\rangle_{H_0}} = \Delta_2 \exp\left(-\frac{\Delta_4 t^2}{8\Delta_2}\right) \left[1 + 2 \left\langle X_{-\sigma}^{-\eta} \right\rangle \exp(-iUt) \right]. \tag{4.28}$$

Здесь введены обозначения:

$$\Delta_2 = \sum_j T_{ij} T_{ji}, \quad \Delta_4 = \sum_{jj'j''} T_{ij} T_{jj'} T_{j'j''} T_{j''i}, \tag{4.29}$$

и мы опустили в (4.28) сдвиг частоты $\sim (1/U)$, поскольку этот сдвиг даст в конечном результате малый вклад $\sim (T_{ij}/U)^2$. Кроме того, предполагая в дальнейшем рассматривать область вблизи половинного заполнения ($n = 1$), мы рассчитали в (4.28) показатели экспонент при $n = 1$, пренебрегая слабой зависимостью этих величин от степени заполнения зоны.

Теперь при наличии фактора обрезания $\exp(-\Delta_4 t^2/8\Delta_2)$ мы можем положить верхний предел при интегрировании по t в (4.27) равным бесконечности. Ограничиваясь членами первого порядка по (T_{ij}/U), получим следующее выражение для комплексных энергий возбуждения

$$E_\eta = \omega_\eta + 2\Delta_2 \frac{\langle X_{-\sigma}^{-\eta} \rangle}{U} - i\Delta_2 \sqrt{\frac{\pi \Delta_2}{\Delta_4}}. \tag{4.30}$$

Используя полученные результаты для энергий, нетрудно записать соответствующие выражения для спектральной плотности $I_\sigma^\eta(\omega)$ корреляторов $\left\langle A_{j\sigma}^{\eta +} A_{j\sigma}^{\eta} \right\rangle$:

$$I_\sigma^\eta(\omega) = \frac{\langle X_{-\sigma} \rangle}{\pi} \frac{1}{\left(\omega - \omega_\eta - 2\Delta_2 \eta (X_{-\sigma}^{-\eta}/U)\right)^2 + \Delta^2}, \tag{4.31}$$

где $\Delta = \Delta_2 \sqrt{(\pi \Delta_2 / 2\Delta_4)}$.

Учитывая, что $\sum_{\eta} \left\langle A_{i\sigma}^{\eta+} A_{i\sigma}^{\eta} \right\rangle = \langle n_{i\sigma} \rangle$, получаем самосогласованное уравнение ($f(\omega)$ — функция Ферми–Дирака):

$$\langle n_\sigma \rangle = \frac{1}{\pi} \int d\omega\, f(\omega) \left[\frac{\langle n_{-\sigma} \rangle}{(\omega - \omega_\eta - 2\Delta_2(1 - \langle n_{-\sigma} \rangle)/U)^2 + \Delta^2} + \right.$$

$$\left. + \frac{1 - \langle n_{-\sigma} \rangle}{(\omega - \omega_\eta + 2\Delta_2(\langle n_{-\sigma} \rangle/U))^2 + \Delta^2} \right].$$

Отсюда видно, что плотность электронных состояний системы $\rho_\sigma(E)$ определяется выражением

$$\rho_\sigma(E) = \frac{1}{\pi} \left[\frac{\langle n_{-\sigma} \rangle}{(E - E_d - U - 2\Delta_2(1 - \langle n_\sigma \rangle)/U)^2 + \Delta^2} + \right.$$

$$\left. + \frac{1 - \langle n_\sigma \rangle}{(E - E_d + 2\Delta_2(\langle n_{-\sigma} \rangle/U))^2 + \Delta^2} \right], \quad (4.32)$$

т. е. состоит из двух подполос: верхней, центрированной около энергии $E_d + U$, и нижней, центрированной вблизи E_d. Отметим, что в соответствии с (4.31) интеграл по верхней подполосе дает среднее значение коррелятора $\langle n_\sigma n_{-\sigma} \rangle$. Полученное решение воспроизводит все характерные черты спектра модели Хаббарда, установленные в других работах, но в отличие от них содержит частотный сдвиг $\sim (T_{ij}/U)\langle n_{-\sigma} \rangle$, что, как будет показано ниже, приводит к правильному описанию парамагнитных свойств системы.

4.2.2. Парамагнитная восприимчивость в модели Хаббарда. Рассмотрим предварительно атомный предел модели ($T_{ij} \to 0$). Как известно [19], в этом случае метод функций Грина позволяет получить точное решение:

$$\langle n_{i\sigma} n_{i-\sigma} \rangle = \langle n_{i-\sigma} \rangle \int dE\, f(E) \delta(E - E_d - U),$$
$$\langle n_{i\sigma}(1 - n_{i-\sigma}) \rangle = (1 - \langle n_{i-\sigma} \rangle) \int dE\, f(E) \delta(E - E_d). \quad (4.33)$$

Соответственно, уравнение самосогласования имеет вид:

$$\langle n_{i\sigma} \rangle = \langle n_{i-\sigma} \rangle f(E - E_d - U) + (1 - \langle n_{i-\sigma} \rangle) f(E_d) \quad (4.34)$$

где $f(E)$ — функция Ферми–Дирака.

Легко записать решение уравнения (4.34) для парамагнитной системы:

$$\langle n_{i\sigma} \rangle = \langle n_{i-\sigma} \rangle = \frac{f(E_d)}{1 - f(E - E_d - U) + f(E_d)} \quad (4.35)$$

В случае наполовину заполненной зоны $\langle n_{i\sigma}\rangle = \langle n_{i-\sigma}\rangle = 1/2$, а химпотенциал μ равен $E_d + U/2$. Несмотря на то, что в среднем по системе атомов $\langle n_\sigma\rangle = \langle n_{-\sigma}\rangle$, средний квадрат момента на узле отличен от нуля:

$$\left\langle m^2\right\rangle = \left\langle (n_{i\sigma} - n_{i-\sigma})^2\right\rangle = (\langle n_{i\sigma} + n_{i-\sigma}\rangle - 2\langle n_{i\sigma} n_{i-\sigma}\rangle) = \\ = 1 - f(E_d + U) \approx 1. \quad (4.36)$$

Этот результат нетрудно понять: мы имеем дело с двумя возможными конфигурациями атома, отличающимися направлением электронного спина. Эти конфигурации вырождены по энергии, что и приводит при термодинамическом усреднении к равенству средних чисел заполнения, хотя момент на узле остается отличным от нуля. Отметим, что выражения (4.33) и (4.34) полученные в духе зонной теории, позволяют описать атомные конфигурации. При этом атом рассматривается, как открытая система, обменивающаяся электронами с окружением. Этот обмен регулируется величиной химпотенциала, а заполнение одноэлектронных состояний описывается статистикой Ферми–Дирака. При этом, поскольку среднее число частиц в рассматриваемой системе (атоме) ~ 1, то величина флуктуации средних значений оказывается большой. Например, дисперсия числа электронов с данной проекцией спина в атоме:

$$\left\langle (\delta n_{i\sigma})^2\right\rangle^{1/2} = \left\langle (n_{i\sigma} - \langle n_{i\sigma}\rangle)^2\right\rangle^{1/2} = (\langle n_{i\sigma}\rangle - \langle n_{i\sigma}\rangle^2)^{1/2} = \frac{1}{2}.$$

Таким образом, хотя среднее значение $\langle n_{i\sigma}\rangle = 1/2$, число электронов может принимать значения 0 и 1 в полном соответствии с атомными конфигурациями.

При включении магнитного поля H, как следует из (4.35), изменение чисел заполнения равно

$$\langle \delta n_\sigma\rangle = \frac{\sigma \mu_B H}{kT}\left\{\frac{g(E_d)(1 - \langle n_{\ \sigma}\rangle) + g(E_d + U)\langle n_{-\sigma}\rangle}{1 - f(E - E_d - U) + f(E_d)}\right\}, \quad (4.37)$$

где $g(E) = -kT\,\dfrac{d}{dE} f(E)$.

Уравнение (4.36) содержит в духе зонной теории фактор $(\mu_Б H/kT)$, который умножается на множитель $g(E)$, вырезающий малую долю электронов вблизи поверхности Ферми. Однако, имеется и особенность — фактор флуктуации $(1 + f(E_d + U) - f(E_d))^{-1}$. Этот фактор отражает возможность конфи-

гурационных магнитных возбуждений в атоме. Действительно, согласно (4.34)

$$1 + f(E_d + U) - f(E_d) = 1 + \frac{\langle n_\sigma n_{-\sigma}\rangle}{\langle n_{-\sigma}\rangle} - \frac{\langle n_\sigma(1 - n_{-\sigma})\rangle}{\langle 1 - \langle n_{-\sigma}\rangle\rangle} = \\ = 1 + \frac{\langle (n_\sigma - \langle n_\sigma\rangle)(n_{-\sigma} - \langle n_{-\sigma}\rangle)\rangle}{\left\langle (n_{\ \sigma} - \langle n_{\ \sigma}\rangle)^2 \right\rangle}.$$

Видно, что указанный фактор связан с флуктуациями переориентации атомного момента и расходится при $T = 0$.

Учитывая (4.36), перепишем (4.34) в виде

$$\frac{1}{2}\left\langle m^2 \right\rangle = (1 - \langle n_\sigma\rangle) f(E_d) = (1 - f(E_d + U))\langle n_\sigma\rangle . \qquad (4.38)$$

Используя это соотношение, а также тождество $g(E) = f(E)(1 - f(E))$, преобразуем (4.37) к виду

$$\langle \delta n_{i\sigma}\rangle = \frac{1}{2}\frac{\sigma \mu_B H \left\langle m^2 \right\rangle}{kT}, \qquad (4.39)$$

откуда немедленно следует выражение для магнитной восприимчивости

$$\chi = \frac{\mu_B^2 H \left\langle m^2 \right\rangle}{kT}. \qquad (4.40)$$

Таким образом, в атомном пределе при любых числах заполнения восприимчивость подчиняется закону Кюри.

Рассмотрим теперь случай узкой, но все-таки конечной ширины зоны, используя полученный выше результат. Дельта-функции в (4.33) заменятся теперь, согласно (4.32), на нормированные лоренцевские функции и можно записать аналог уравнения (4.34):

$$\langle n_{i\sigma}\rangle = \langle n_{i-\sigma}\rangle F_1^\sigma + (1 - \langle n_{i-\sigma}\rangle) F_2^\sigma , \qquad (4.41)$$

где введены обозначения:

$$F_{1,2}^\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} dE\, f(E) g_{1,2}^\sigma(E),$$

$$g_1^\sigma(E) = \frac{1/\pi}{(E - E_d - U - 2\Delta_2(1 - \langle n_{-\sigma}\rangle)/U)^2 + \Delta^2}, \qquad (4.42)$$

$$g_2^\sigma(E) = \frac{1/\pi}{(E - E_d - 2\Delta_2 \langle n_{-\sigma}\rangle /U)^2 + \Delta^2}.$$

Для парамагнитного случая из (4.41) получаем уравнение

$$\langle n\rangle = \langle n_\sigma\rangle = \langle n_{-\sigma}\rangle = \frac{F_2}{1 - F_1 + F_2}, \qquad (4.43)$$

определяющее химпотенциал системы μ. Из (4.43) следует также

$$\frac{d\langle n_\sigma\rangle}{dH} = \mu_B \left\{ \frac{G_2(1-\langle n_{-\sigma}\rangle) + G_1\langle n_{-\sigma}\rangle}{(1-F_2+F_1) + \frac{2\Delta_2}{U}(G_2(1-\langle n_{-\sigma}\rangle) + G_1\langle n_{-\sigma}\rangle)} \right\}, \tag{4.44}$$

где

$$G_{1.2} = \int_{-\infty}^{\infty} dE\, f(E)\, \frac{d}{dE}\, g_{1,2}(E).$$

Данное выражение можно преобразовать к виду:

$$k_B T G_{1,2} = F_{1,2}(1-F_{1,2}) + R_{1,2},$$

где

$$R_{1,2} = F_{1,2} - \int_{-\infty}^{\infty} dE\, f^2(E) g_{1,2}(E). \tag{4.45}$$

Из (4.41) следует, что по-прежнему выполняется соотношение аналогичное (4.38)

$$(1-F_1)\langle n_\sigma\rangle = F_2(1-\langle n_\sigma\rangle) = \frac{1}{2}\left\langle m^2\right\rangle \tag{4.46}$$

и можно переписать (4.44) в виде

$$\frac{d\langle n_+\rangle}{dH} = \mu_B \frac{\frac{1}{2}\langle m^2\rangle + \delta}{k_B T + \frac{2\Delta_2}{U}\left(\frac{1}{2}\langle m^2\rangle + \delta\right)}, \tag{4.47}$$

где зонная добавка δ определяется выражением

$$\delta = \frac{R_2(1-\langle n_{-\sigma}\rangle) + R_1\langle n_{-\sigma}\rangle}{1-F_2+F_1}.$$

Такое представление удобно, когда $\delta \ll \langle m^2\rangle$. Это условие выполняется в случае сильной кулоновской корреляции $(U/T_{ij}) \gg \gg 1$ для зоны заполненной точно наполовину. В этом случае уровень Ферми $E_f = E_d + U/2$, $\langle n\rangle = 1/2$, и с точностью до малой величины $\varepsilon = \exp(-U/2k_BT)$ получаем

$$\delta \approx \frac{1}{2}\varepsilon \ll 1.$$

Следовательно, в соответствии с (4.47), в случае зоны, заполненной точно наполовину, восприимчивость системы будет описываться законом Кюри–Вейсса

$$\chi = \frac{\mu_B^2\langle m^2\rangle}{kT+\Theta}, \tag{4.48}$$

где

$$\Theta = \frac{\Delta_2}{U} \left\langle m^2 \right\rangle . \tag{4.49}$$

В остальных случаях, когда зонная поправка δ не мала, удобнее пользоваться выражением (4.47), которое приводит к независящей от температуры корреляционно-усиленной восприимчивости Паули

$$\chi = \frac{\mu_B^2 \rho(E_F)}{(1 - F_2 + F_1)}, \tag{4.50}$$

где $\rho(E_F)$ — плотность электронных состояний системы, а $[1 - F_1 + F_2]^{-1}$ — фактор корреляционного усиления.

4.2.3. Расчет магнитной восприимчивости жидкого цезия. Для щелочных металлов с наполовину заполненной s-зоной, $\langle m^2 \rangle = 1$ (в магнетонах Бора), и в соответствии с (2.48) имеем:

$$\Theta = \chi^{-1} - \frac{k_B T}{\mu_B^2} = \frac{\Delta_2}{\mu_B^2 U} \tag{4.51}$$

Как известно [20], величина Δ_2 связана со среднеквадратичной шириной зоны Δ соотношением $\Delta_2 = \Delta^2$.

Методом рекурсии был проведен расчет валентной s-зоны жидкого цезия при температурах 323, 573, 773, 973, 1073, 1173, 1373, 1673 К. Атомная структура жидкого цезия моделировалась на основе экспериментальных данных [11] методами обратного Монте-Карло. Для определения параметров гамильтониана сильной связи методом CC–ЛМТО был проведен расчет s-зоны ГЦК- и ОЦК- металлического цезия в твердой фазе. Полученные значения ширины зоны проводимости при разных температурах позволили определить температурную зависимость параметра Θ по соотношению (31). На рис. 4.2 расчетные значения сравниваются с величиной температуры Кюри, определенной по измерениям магнитной восприимчивости [21].

К сожалению, не существует надежных оценок величины энергии кулоновского отталкивания электронов на одном узле U. Поэтому значение $U = 4{,}7$ эВ было выбрано так, чтобы добиться согласия с экспериментом при температуре плавления. Выбранное значение представляется вполне разумным, поскольку $U \approx e^2/R_{VZ} = 4{,}5$ эВ. Результаты расчета неплохо согласуются с экспериментом.

Таким образом, впервые удалось с достаточной точностью объяснить поведение магнитных свойств расплава цезия в области перехода металл-неметалл. Это подтверждает справедливость используемых приближений и позволяет считать предла-

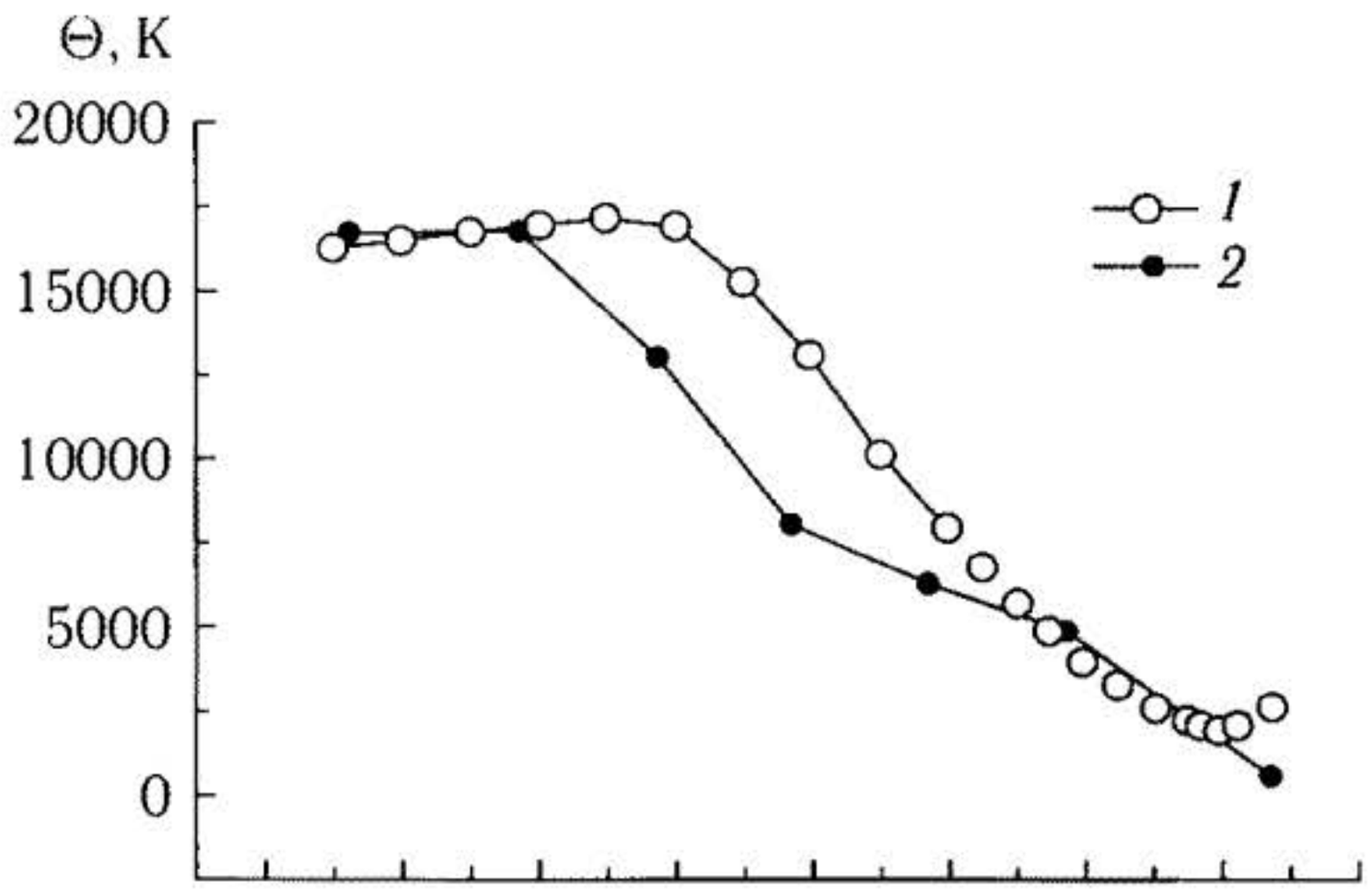


Рис. 4.2. Температурная зависимость температуры Кюри Θ: *1* — по экспериментальным данным [21], *2* — расчет по (4.51) для $U = 4{,}7$ эВ

гаемый метод перспективным для описания магнитных свойств металлов с узкими зонами.

Литература к гл. 4

1. *Займан Дж.* Модели беспорядка. — М.: Мир, 1982. — 591 с.
2. *Мирзоев А. А., Довгопол С. П.* Модель сильной связи для жидких металлов // Укр. физ. журнал. 1979. — Т. 25, № 4. — С. 584–590.
3. *Марч Н. Х., Тоси М.* Движение атомов в жидкости. — М.: Металлургия, 1980. — 306 с.
4. *Бом Д.* Общая теория коллективных переменных. — М.: Мир, 1964. — 152 с.
5. *Довгопол С. П., Крохин А. Л., Мирзоев А. А.* Кинетика коллективных координат и магнитная релаксация в жидких металлах / Механизмы релаксационных явлений в твердых телах: Сб.трудов. — Воронеж, 1981. — С. 11–14.
6. *Dovgopol S. P., Tutynina O. I.* Collective coordinates kinetics and dynamic structural factor in classical liquids // High temp. mater. proc. 1995. — V. 14, № 4. — P. 273–284.
7. *Чандрасекар С.* Статистические проблемы в физике и астрономии. — М.: Иностранная литература, 1947. — 168 с.
8. *Абрикосов А. А., Горьков Л. П., Дзялошинский И. Е.* Методы квантовой теории поля в статистической физике. — М.: Физматгиз, 1963. — 443 с.
9. *Мирзоев А. А., Довгопол С. П.* Расчет плотности состояний 3d зоны жидкого железа методом сильной связи // Сб. «Физико-химические исследования металлургических процессов». — Свердловск, 1988. — С. 24–26.
10. *Верлань А. С., Сизиков В. С.* Интегральные уравнения: методы, алгоритмы, программы. Справочное пособие // Киев: Наукова думка, 1986. — 542 с.

11. *Winter R., Hensel F., Bodensteiner T., Glaser W.* The static structure factor of Cesium over the whole liquid range up to the critical point // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1987. — V. 91. — P. 1327–1330.
12. *Харрисон У.* Электронная структура и свойства твердых тел, в 2-х томах. — М.: Мир, 1983.
13. *Hubbard J.* Electron correlations in narrow energy bands. I. // Proc. Roy. Soc. A. 1963. — V. 276. — P. 238–248.
14. *Изюмов Ю.И.* Модель Хаббарда в режиме сильных корреляций // УФН. 1995. — Т. 165, № 4. — С. 403–426.
15. *Повзнер А.А., Абельский Ш.И., Зиличихис А.Л.* Магнитная восприимчивость парамагнетика в модели узкой зоны // ФТТ, 1980. — Т.22, № 7. — С.1929–1935.
16. *Izyumov Yu.A., Letfulov B.M.* A diagram technique for Hubbard operators: the magnetic phase diagram in the (t–J)-model // J. Phys. Condens. Matter, 1990. — V. 2, № 45. — P. 8905–8923.
17. *Кузьмин Е.В., Петраковский Г.А., Завадский Э.А.* Физика магнитоупорядоченных веществ. — Новосибирск: Наука, 1976. — 287 с.
18. *Церковников Ю.А.* О расцеплении цепочек уравнений для двухвременных функций Грина // ТМФ, 1971. — Т. 7, № 2. — С. 250–261.
19. *Кондорский Е.И.* Зонная теория магнетизма. Ч. 2. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1977. — 140 с.
20. *Heine V.* Electronic Structure from the Point of View of the Local Atomic Environment // Solid State Physics, — V. 35. — P. 1–128.
21. *Freyland W.* Magnetic susceptibility of metallic and nonmetallic expanded fluid cesium // Phys. Rev. B. — V. 20, № 12. — P. 5104–5110.
22. *Gelchinski B.R., Mirzoev A.A., Belaschenko D.K., Winter R.* Use of the Voronoi polyhedra method for analyzing short-range-order of liquid cesium and its reproducibility in reverse Monte Carlo modeling // Journ. of Non-Crystalline Solids, 1999. — № 250–252. — P. 40–44.