

01.04.07

B756

На правах рукописи

Воронцов

Воронцов Александр Геннадьевич

**РАЗВИТИЕ МЕТОДА ЛМТО ДЛЯ РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОННОЙ
СТРУКТУРЫ РЫХЛЫХ ТОПОЛОГИЧЕСКИ
НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СИСТЕМ**

Специальность 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук *re*

Челябинск

2003

Работа выполнена на кафедре общей и теоретической физики Южно-Уральского государственного университета.

Научные руководители: член-корреспондент РАН,
доктор химических наук,
профессор Г.П. Вяткин;
доктор физико-математических наук
А.А. Мирзоев.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор В.И. Анисимов;
доктор физико-математических наук,
профессор В.Д. Бучельников.

Ведущая организация – Институт химии твердого тела УрО РАН,
г. Екатеринбург.

Защита состоится 18 февраля 2004 г., в 14 часов, на заседании диссертационного совета Д 212.298.04 при Южно-Уральском государственном университете: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ; ученый совет университета: тел. (3512) 67-91-23; факс (3512) 63-95-56.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ЮУрГУ.

Автореферат разослан «___» января 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физ.-мат. наук, профессор



Гельчинский Б.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

В последнее время существенно возрос интерес к свойствам веществ, расположение атомов в которых не является упорядоченным. Это связано с открытием все новых и новых областей их применения. Особо можно выделить топологически неупорядоченные вещества, образующие рыхлые структуры (расплавы металлов при высоких температурах, жидкости в которых происходит кластерообразование, аморфные тонкопленочные структуры и т.п.). Возможность "заглянуть" внутрь материалов и исследовать механизмы взаимодействия атомов и групп атомов в жидкой фазе, изучать процессы, происходящие при изменении термодинамических параметров системы, определять этапы возникновения упорядоченных структур дает компьютерное моделирование.

Развитие компьютерной техники оказало сильнейшее влияние на методы расчета электронной структуры. Модельные расчеты с большим количеством подгоночных параметров вытесняются методами из «первых принципов», основанными на теории функционала плотности. Для кристаллов эти методы достаточно разработаны, а в случае веществ с неупорядоченным расположением атомов объемы вычислений возрастают на столько, что традиционные зонные методы оказываются неприменимы. Отсюда возникает необходимость поиска новых путей расчета электронной структуры, позволяющих отходить от требования трансляционной симметрии и использующих последовательный подход «из первых принципов» в рамках теории функционала плотности.

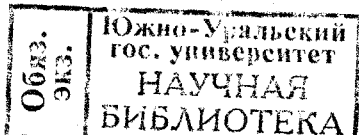
Среди методов, не использующих трансляционную симметрию, выделяется метод сильной связи (СС), основанный на идее локального взаимодействия. Для реализации этого метода необходимы данные о параметрах гамильтониана СС, определение которых долгое время проводилось эмпирически, что сильно ограничивало его применение. К методу СС снова возрос интерес с развитием метода линейных "маффин-тин" орбиталей (ЛМТО), который позволяет строить базис СС и находить параметры гамильтониана из первых принципов. Однако для использования в расчетах неупорядоченных структур, тем более, для систем, содержащих большое число атомов, зонный метод ЛМТО требует значительной модификации.

Таким образом, развитие метода ЛМТО и его использование совместно с методом СС для расчета электронной структуры топологически неупорядоченных рыхлых материалов является актуальной темой исследования.

Цель работы

Развить метод ЛМТО и разработать методику применения его совместно с методом СС для топологически неупорядоченных рыхлых структур. Для достижения цели были поставлены следующие задачи.

1. Обобщение метода ЛМТО для расчета электронной структуры и свойств топологически неупорядоченных рыхлых структур (аморфные металлы, расплавы).



2. Создание комплекса программ для реализации метода, обеспечивающего возможность вычисления электронной структуры топологически неупорядоченных систем с низкими коэффициентами заполнения.

3. Применение метода для исследования электронной структуры и свойств металлических расплавов, на примере Cs во всем диапазоне существования жидкой фазы.

Научная новизна

1. Впервые предложено развитие зонного метода ЛМТО, позволяющее находить электронное строение веществ с рыхлой топологически неупорядоченной структурой.

2. Предложена новая методика параметризации гамильтониана сильной связи из “первых принципов”, позволяющая находить электронную структуру кластеров из нескольких тысяч атомов методом ЛМТО – рекурсии.

3. Впервые произведен первопринципный расчет электронной структуры топологически неупорядоченной металлической жидкости с низким коэффициентом заполнения (на примере расплава Cs).

4. Впервые предложено использовать изменение топологии межатомного пространства для определения структурных переходов в неупорядоченных системах. Реализована методика поиска структурных переходов в жидком цезии, определен характер и температурные границы изменения в атомном строении жидкого Cs.

5. Впервые вычислена зависимость электропроводности расплава цезия от температуры во всем диапазоне существования жидкого Cs “из первых принципов” и показана возможность образования локализованных состояний.

Научная и практическая ценность

Предложенная методика позволяет “из первых принципов” проводить расчеты важнейших физических свойств неупорядоченных металлов: электропроводности, магнитной восприимчивости, плотности электронных состояний и др., что открывает дорогу к пониманию локальной внутренней структуры и механизмов взаимодействия в этих материалах.

Показано, что топология межатомного пространства оказывается более чувствительной и изменению в атомной структуре, чем известные и широко используемые методы описания атомной структуры. Это позволяет использовать предложенный метод для определения структурных переходов в топологически неупорядоченных системах и качественно прогнозировать температурную зависимость коэффициента диффузии в исследуемых материалах.

Данные о внутренней структуре расплава Cs могут быть использованы для развития представлений о роли топологического беспорядка в расплавах металлов при высоких температурах, а также механизма перехода жидкость – пар и металл – неметалл вблизи критической точки.

Основные положения, выносимые на защиту

1. При определенной модификации метод ЛМТО может быть использован для расчета электронной структуры неупорядоченных рыхлых систем, к которым относятся расплавы металлов при высоких температурах.

2. Для сохранения вычислительной эффективности метода ЛМТО в случае рыхлых неупорядоченных структур необходимо организовать эффективный систематический поиск сферических межатомных областей с помощью метода симплексов Делоне.

3. Предложенная параметризация гамильтониана ЛМТО – СС позволяет определять электронную структуру неупорядоченных систем с большим, порядка 1000, числом атомов.

4. Применение метода Делоне и развитого метода ЛМТО для одновременного изучения электронной и атомной структуры расплава Cs во всем диапазоне температур позволило: определить характер изменения атомного строения и получить картину структурного перехода; дать теоретическое обоснование температурной зависимости коэффициента диффузии; дать полуколичественное объяснение зависимости парамагнитной восприимчивости электронов от температуры; рассчитать электропроводность для различных температур и показать возможность локализации электронов, приводящей к резкому снижению электропроводности.

Апробация работы

Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на следующих конференциях и семинарах:

- 1) 11-й международной конференции по жидким и аморфным металлам "LAM-11", г. Иокогама, Япония 2001 г.
- 2) Международном семинаре «Теплофизические свойства веществ (жидкие металлы и сплавы)», г. Нальчик, 2001 г.
- 3) X Российской конференции "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов", г. Екатеринбург, 2001 г.
- 4) XXIX Международной зимней школе физиков – теоретиков «Коуровка-2002», г. Кунгур, 2002 г.
- 5) X Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ, г. Казань, 2002 г.
- 6) Российской межотраслевой конференции «Теплоперенос и свойства жидких металлов», Обнинск, 29–31 октября 2002 г.
- 7) 6-м Российском семинаре «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов», г. Курган, 21–24 октября 2002 г.
- 8) 11-й международной конференции по вычислительной физике и науке о материалах, г. Триест, Италия, 16–18 января 2003 г.

По материалам диссертации опубликовано 9 работ, список которых приводится в конце автореферата.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Диссертация изложена на 119 страницах, содержит 6 таблиц и 35 рисунков.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении обоснована актуальность темы и объекта исследования. Приведены основные цели и задачи диссертации, а так же основные вопросы, требующие решения для преодоления имеющихся трудностей. Здесь же дана краткая характеристика основных разделов диссертации.

В первой главе проведен анализ известных методов нахождения электронной структуры веществ. Особое внимание уделено возможности и эффективности применения этих методов к неупорядоченным системам.

Современные методы моделирования микроскопического строения веществ основаны на численном решении уравнения Шредингера для системы ионов и электронов. Адиабатическое приближение разделяет общую задачу на две: получение электронной структуры при фиксированном положении ионов и движение ионов под действием сил, вычисленных из электронной структуры. Методы *ab-initio* молекулярной динамики позволяют реализовать данную схему, однако моделирование движения требует гигантского объема вычислений, поэтому количество частиц модели не может превышать несколько десятков или сотен атомов.

В системах с сильной степенью беспорядка, например жидкостях, модель из нескольких десятков атомов не отражает реальные свойства. Для жидкости необходимо рассматривать системы, состоящие из нескольких тысяч атомов, которые учитывают особенности локального атомного строения и содержат достаточную статистическую информацию. Задачу определения внутреннего строения жидких металлов обычно разделяют на две независимые части: сначала по данным дифракционного эксперимента методом молекулярной динамики (МД) или обратного Монте-Карло (ОМК) строят модель расположения атомов, а затем находят электронную структуру при неподвижных атомах.

Первые расчеты жидкости проводились, подобно расчетам кристаллов, методом псевдопотенциала. Такой подход оказался оправданным для расплавов слабо взаимодействующих, непереходных металлов. При рассмотрении *d*-металлов псевдопотенциал получался сильно зависящим от внешних условий и сложным для получения, что заставляло искать альтернативные методы.

В расчетах неупорядоченных структур новую жизнь обретают методы использующие приближение СС. В неупорядоченных системах резко возрастает трудоемкость зонных методов, а метод СС может быть легко переформулирован для работы в реальном пространстве. Расчеты в прямом пространстве требуют привлечения новых способов описания электронной структуры и методов, не опирающихся на существование трансляционной симметрии. Единственный метод, определяющий электронную структуру в системе без симметрии – метод рекурсии. С его помощью можно не только определить плотность электронных состояний, но и рассчитать свойства (электропроводность, энергии связи атомов и т.д.).

Безусловно, фундаментальной проблемой при использовании метода СС является корректность параметров перекрытия для различных элементов и

веществ. Подбор этих параметров обычно очень кропотливое занятие, поэтому естественный путь развития метода СС это использование параметров, полученных методом ЛМТО [1] из первых принципов.

Эффективность метода СС определяется выбором базисных функций. Базисные функции должны быть хорошо локализованы и похожи на истинные волновые функции, чтобы получалась простая система уравнений, поэтому использование маффин-тин (МТ) орбиталей, полученных из первых принципов это естественный путь развития эмпирического метода СС, приближающий его к самым современным методам.

Во второй главе обсуждается теоретические основы метода ЛМТО и развита методика его применения для топологически неупорядоченных рыхлых систем.

Метод ЛМТО разрабатывался для зонных расчетов электронной структуры кристаллов, поэтому малое внимание уделялось применению метода к структурам с низкой степенью симметрии. Были предложены варианты обобщения метода ЛМТО для неупорядоченных плотноупакованных систем, однако для корректного описания систем с рыхлой топологически неупорядоченной структурой в рамках ЛМТО метода требуется преодоление ряда дополнительных проблем.

Вычислительная эффективность метода ЛМТО основана на использовании приближения атомных сфер (ПАС). При использовании ПАС можно не учитывать межсферную область за счет разбиения всего пространства на области перекрывающихся сферических потенциалов, что увеличивает скорость вычислений. При использовании ПАС точность вычислений определяется величиной перекрытия МТ сфер и сильно падает с его увеличением.

Именно это обстоятельство приводит к трудностям в построения адекватного МТ потенциала для систем с рыхлой структурой. Действительно, наличие пустот в атомном строении заставляет увеличивать радиусы МТ сфер, но это приводит к росту перекрытия. Сохранение ПАС возможно, если ввести в рыхлых системах так называемых пустые сферы (ПС) – МТ сферы со слабым потенциалом.

Увеличение числа пустых сфер увеличивает объем вычислений, поэтому существенно проводить определение положения ПС оптимальным образом, т.е. обходится наименьшим числом ПС для заполнения всего объема модели сферами с небольшим перекрытием.

Для исследования межатомного пространства и поиска оптимального расположения ПС впервые предложено использовать метод симплексов Делоне (СД) [2]. Метод СД заключается в разбиении пространства на тетраэдры – симплексы, в вершинах которого расположены атомные сферы (рис.1). При этом сфера, касающаяся четырех атомных сфер по определению не должна пересекаться с другими атомными сферами, иначе выбранная четверка атомов не образует симплекс Делоне. Сфера, касающаяся 4-х атомных сфер, носит название симплицальной полости (СП). Свойства построения Делоне позволяют исследовать и межатомные области сложной формы – поры (рис.2). Расстояние, которое может пройти между атомами зонд определенного радиуса определяет

радиус поры ($R_{\text{поры}}$). Размер зонда выбирается для каждой физической задачи исходя из изучаемых свойств.

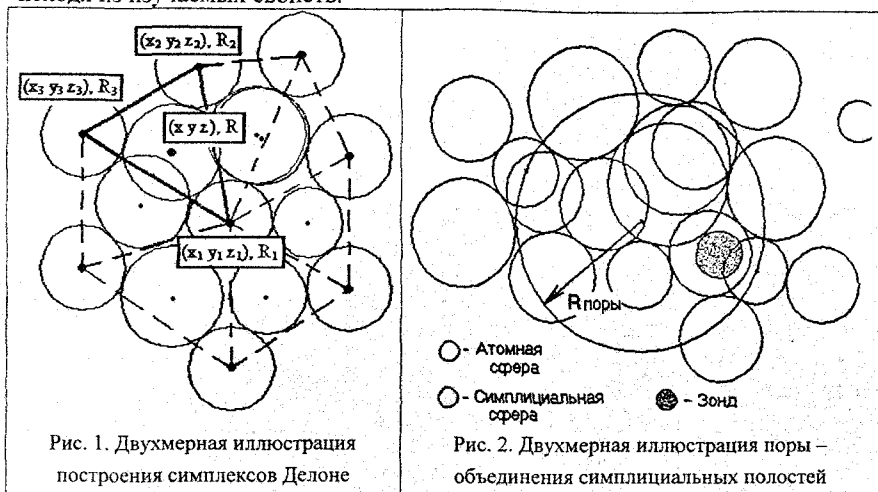


Рис. 1. Двухмерная иллюстрация построения симплексов Делоне

Рис. 2. Двухмерная иллюстрация поры – объединения симплициальных полостей

Построение Делоне и свойства СП позволяют не только исследовать геометрическое расположение атомов и межатомное пространство, но и определять оптимальное расположение ПС. Одно из свойств СП это то, что она является наибольшей пустотой сферической формы возможной в данной конфигурации. Поэтому центры СП соответствуют точкам с высокой локальной симметрией атомной структуры, т.е. СП соответствует оптимальному расположению ПС в неупорядоченной структуре. Это позволяет получить геометрическое разбиение всего пространства на зоны в которых потенциал сферически симметричен и построить МГ – ПАС потенциал, хорошо воспроизводящий истинный потенциал системы.

Для расчета электронной структуры системы состоящей из большого числа атомов необходимо преодоление еще одной трудности. Проведение полностью самосогласованных расчетов возможно только для небольшого числа атомов, поэтому встает задача распространения самосогласованного ЛМТО гамильтониана небольшой системы на большую систему без дополнительного самосогласования. Для этого проводится самосогласованный расчет в суперячейке из 50 – 100 атомов, а затем выделяется зависимость параметров самосогласованного ЛМТО гамильтониана СС от локального окружения атома, которая используется в методе рекурсии [3].

Метод рекурсии работает с гамильтонианами СС и находит для них плотности электронных состояний, энергий связи и т.д. В этом методе вклады в волновую функцию от орбиталей разных атомов учитываются в соответствии со степенью удаленности атома от точки расчета электронной плотности, что позволяет регулировать масштаб зоны, дающей вклад в электронные состояния.

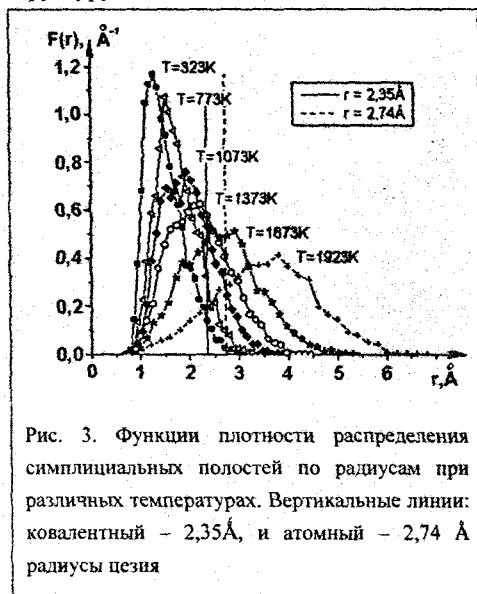
Именно это определяет его эффективность и делает его незаменимым инструментом при работе с полностью неупорядоченными системами.

В третьей главе приведены результаты применения развитой в работе методики применения метода ЛМТО к расчету электронной структуры рыхлых топологически неупорядоченных систем на примере расплава Cs.

Модели структуры, содержащие 1000 атомов, были получены методом ОМК [4] для всех температур существования жидкой фазы цезия на основе структурного фактора (СФ), полученного из дифракционного эксперимента [5].

Исследование геометрического расположения атомов и межатомного пространства в модели проводилось методом симплексов Делоне.

Из рис.3 можно заключить, что в диапазоне температур 323 К ... 773 К пустоты в расплаве Cs практически не превышают размеров атома Cs и являются "вкраплениями" в плотной структуре расплава. При повышении температуры до 1073 К – 1373 К число СП с большим радиусом плавно повышается, а при высоких температурах ($T > 1373$ К) в межатомном пространстве появляются протяженные пустоты превосходящие размер атома Cs, возникают локальные неоднородности, т.е. при температурах более 1373 К цезий образует рыхлую структуру.



После анализа структуры определялось положение пустых сфер для построения МТ потенциала. В качестве ПС выбирались симплициальные полости максимального радиуса, что позволило определить оптимальное положение и размер ПС в структуре.

Сначала для расчета электронной структуры расплава использовался метод ЛМТО для суперячейки. Выбиралась суперячейка из 50 атомов Cs, с функцией радиального распределения близкой к экспериментальной, для которой был проведен полностью самосогласованный расчет электронной структуры. Сравнение (рис. 4) плотности электронных состояний (ПЭС) для ОЦК Cs,

данных работы [6] для $T=303$ К и наших результатов показывает сохранение общей формы ПЭС при плавлении, а так же сглаживание резких пиков на ней.

При увеличении температуры ширина валентной зоны заметно уменьшается. В диапазоне температур 323 К ... 1373 К форма кривых изменяется плавно. При плотностях порядка $1,2$ г/см³ ($T > 1323$ К) наблюдается изменение

характера графиков. Становятся более отчетливыми возмущения на кривой плотности состояний, что согласуется с данными дифракционного эксперимента, (сильно возрастает значение $S(q)$ в малоугловой области рассеяния), свидетельствует об усилении роли флуктуаций плотности и, как следствие, вероятно появление атомов с хорошо локализованными электронами.

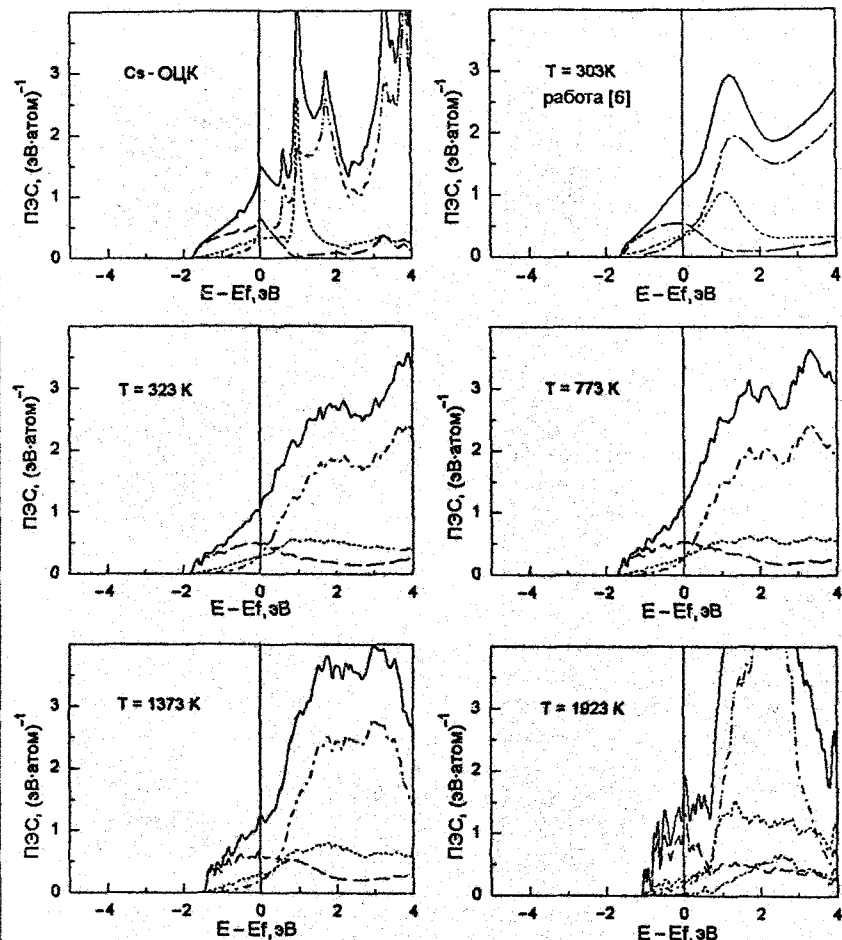


Рис. 4. Плотности электронных состояний кристаллического Cs, расплава при 303К (работа [6]) и расплава Cs для температур 323К, 773К, 1373К, 1923К. Сплошная линия – полная плотность состояний, пунктирная линия – s-состояния, штриховая линия – p-состояния, штрих пунктирная линия – d-состояния

Полученные результаты позволяют говорить, что с помощью метода суперячейки возможно определить электронное строение расплава, а также вычислить некоторые его свойства. Однако суперячейка из 50 атомов не позволяет получить достаточно представительную статистику атомного расположения, а из-за сохранения периодических граничных условий, невозможно обнаружить эффекты, связанные с разупорядоченностью атомного строения, например локализацию электронов на атомах. Поэтому встает задача использования информации о самосогласованных параметрах ЛМТО потенциала для работы с системами порядка 1000 атомов.

В методе ЛМТО гамильтониан СС с точностью до второго порядка можно представить в виде

$$H^{(2)} = E_v + h^\alpha - h^\alpha o h^\alpha \quad (1)$$

$$\text{где } h_{iL,jL}^\alpha = (C_{iL} - E_{v,iL}) \delta_{ij} \delta_{LL} + (\Delta_{iL})^{1/2} S_{iL,jL}^\alpha (\Delta_{jL})^{1/2}; \quad (2)$$

$C_{iL}, E_{v,iL}, \Delta_{iL}, o$ – потенциальные параметры, а $S_{iL,jL}^\alpha$ – матрица структурных констант.

Для получения короткодействующего гамильтониана используют экранированные структурные константы:

$$S^\alpha = \alpha^{-1} [(1 - \alpha S^0)^{-1} - 1] = \alpha^{-1} (\alpha^{-1} - S^0)^{-1} \alpha^{-1} - \alpha^{-1}, \quad (3)$$

где α – параметры экранирования, а S^0 – матрица канонических структурных констант [1].

Анализ самосогласованного ЛМТО гамильтониана показал, что при различных температурах необходимо использовать различную зависимость матричных элементов от расстояния, что обычно не учитывается в модельных гамильтонианах. Кроме того, существует разброс параметров перекрытия ЛМТО гамильтониана, связанный с зависимостью интегралов перескока не только от плотности, но и от геометрии локального окружения.

Таким образом, для топологически неупорядоченных рыхлых систем можно повысить точность метода СС если отказаться от предположения парного характера взаимодействия и точно учитывать зависимость гамильтониана от структуры. В методе ЛМТО для большой системы естественным будет использование потенциальных параметров, построенных для модели из большого числа атомов, полученных в точных расчетах методом суперячейки и точных структурных констант. Этот подход существенно точнее имеющихся способов расчета электронной структуры жидкости, т.к. в нем точно учитывается локальное окружение каждого атома и используется реальная форма потенциала.

В исследуемых системах необходимо использование МТ сфер различного размера, поэтому была изучена зависимость самосогласованных потенциальных параметров в суперячейке от размеров МТ сфер. Параметры o и Δ имеют явную зависимость от локального масштаба длины:

$$\Delta = A \cdot \left(\frac{R_{MT}}{\omega_{WS}} \right)^{t+0.5}, \quad (4)$$

$$o = B \cdot \left(\frac{R_{MT}}{\omega_{WS}} \right)^{2l+1} \quad (5)$$

где R_{MT} – радиус MT сферы, ω_{WS} – средний радиус Вигнера – Зейца.

Параметры E_V (1) и B (5) оказываются практически постоянными, а параметры A (4) и $C-E_V$ (2) зависят в основном от размеров MT сфер (рис. 5). Можно отметить, что самосогласованные потенциальные параметры практически не зависят от структуры и хорошо аппроксимируются формулой, содержащей единственный параметр – радиус MT сферы.

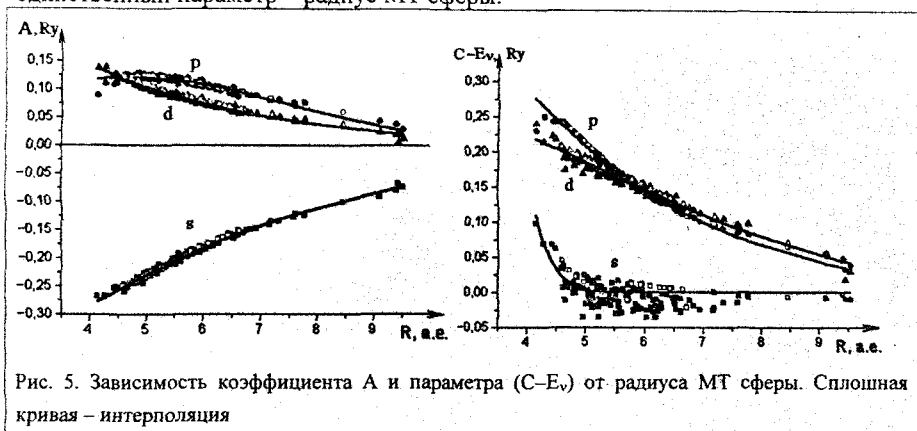


Рис. 5. Зависимость коэффициента A и параметра $(C-E_V)$ от радиуса MT сферы. Сплошная кривая – интерполяция

Анализ кривых, показанных на рис. 5, позволяет найти зависимость потенциальных параметров от радиусов MT сфер, которые использовались при построении гамильтонианов CC для моделей расплава Cs из 1000 атомов при различных температурах. Плотности электронных состояний для кластеров из 1000 атомов Cs при различных температурах находились в прямом пространстве методом рекурсии [3].

Как видно из рис. 6, предложенная параметризация гамильтониана является реалистичной, т.к. ПЭС полученная для 1000 атомов точно воспроизводит ПЭС полученную при самосогласованных расчетах. Эту параметризацию можно использовать для вычисления свойств расплава при различных температурах, а большой объем модели дает возможность находить электронные свойства.

В четвертой главе дано обсуждение атомных и электронных свойств расплава Cs во всем диапазоне существования жидкой фазы.

Анализ экспериментальных данных по электропроводности, магнитной восприимчивости, ЯМР, дифракции нейтронов в расплаве Cs , показал, что при низких плотностях возрастает роль флуктуаций атомной плотности и наблюдается существенное изменение электронных свойств. Один из возможных вариантов объяснения всей совокупности экспериментальных данных состоит в

ведении предположения об образовании атомных кластеров (димеров Cs) в области высоких температур.

Однако поиски изменения в атомной структуре расплава на основе атомных функций радиального распределения (ФРР) не дали результатов, т.к. форма кривых ФРР меняется плавно и не позволяет выявить какие-либо изменения.

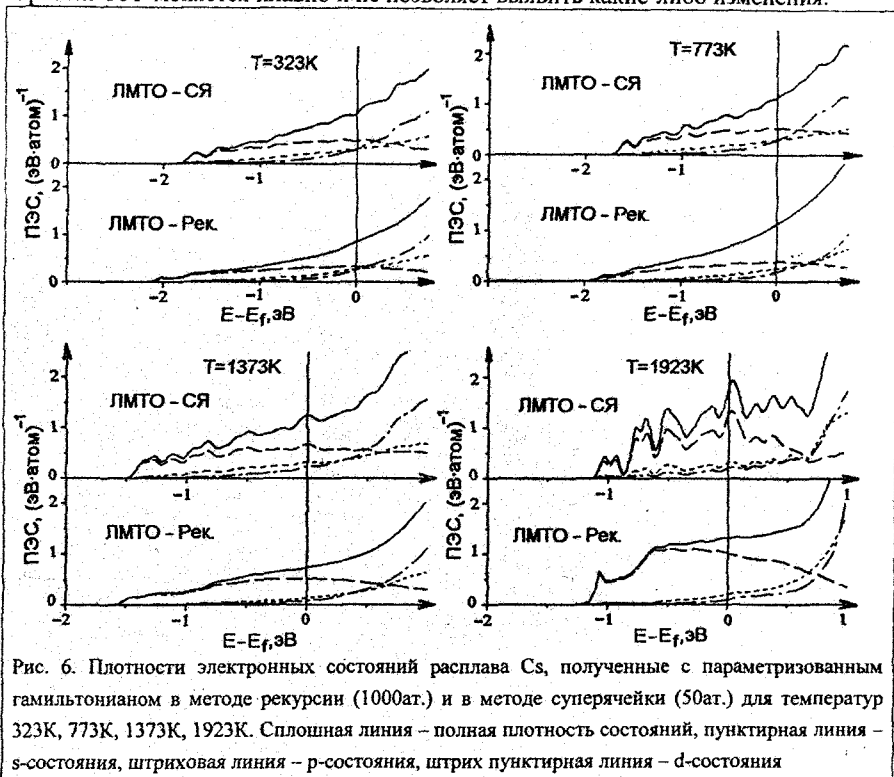


Рис. 6. Плотности электронных состояний расплава Cs, полученные с параметризованным гамильтонианом в методе рекурсии (1000ат.) и в методе суперячейки (50ат.) для температур 323К, 773К, 1373К, 1923К. Сплошная линия – полная плотность состояний, пунктирная линия – s-состояния, штриховая линия – p-состояния, штрих пунктирная линия – d-состояния

Нам удалось показать, что при помощи симплексов Делоне можно обнаружить отчетливые изменения в структуре жидкого Cs и наиболее наглядно они проявляются на структурном факторе системы симплициальных полостей.

На графиках рис. 7 можно выделить два характерных масштаба структуры, соответствующих пикам структурного фактора. Для объяснения природы этих пиков были построены две модели со случайным распределением а) “твердых сфер” с радиусами равными ковалентному радиусу цезия – r_c ; б) модель жестких молекул из 2-х сфер с расстоянием $2r_c$ между ними.

При сравнении структурных факторов этих моделей (рис. 8) и структурного фактора «реального» расплава в МД модели можно отметить, что пик 1 связан со случайным распределением симплициальных полостей в неупорядоченной

структуре жидкости “твердых сфер”, в то время как пик 2 связан с появлением “молекулярной” жидкости.

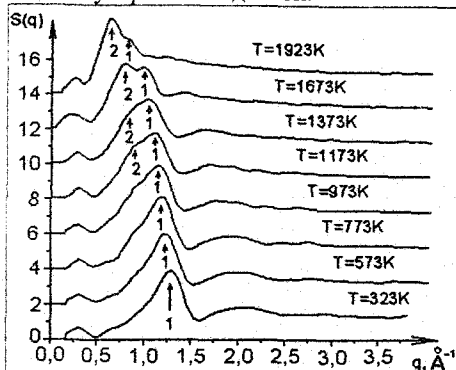


Рис. 7. Структурные факторы центров симплициальных полостей в расплаве цезия при различных температурах

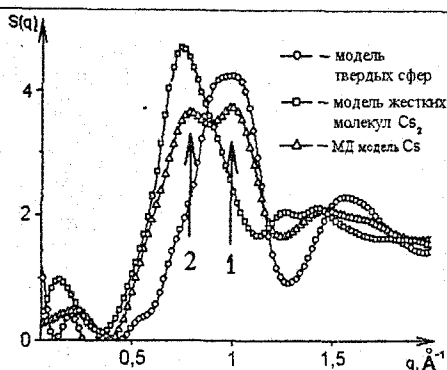


Рис. 8. Структурные факторы центров симплициальных полостей в различных моделях структуры, соответствующих плотности Cs при температуре 1673 К

Таким образом до 1173 К где пик 2 отсутствует структура расплава достаточно гомогенная. Начиная с 1173 К, где наблюдается появление пика 2 – обнаруживается возникновение кластеров (димеров Cs).

Сравнение (рис.9) коэффициента диффузии, полученного в компьютерном эксперименте [7], с размерами пор в структуре цезия, показывает, что характер изменения коэффициента диффузии соответствует изменению размера поры, проходимой для атома цезия. При плотностях меньше 1 г/см³ размер поры ограничен размерами модели, а коэффициент диффузии стремительно возрастает.

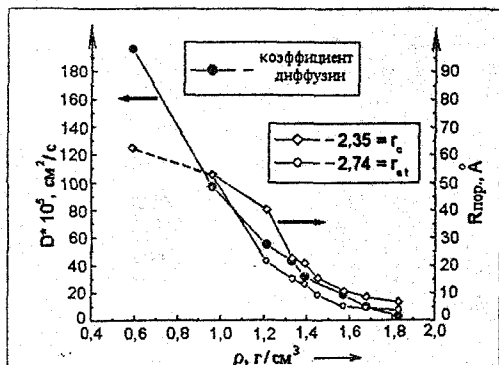
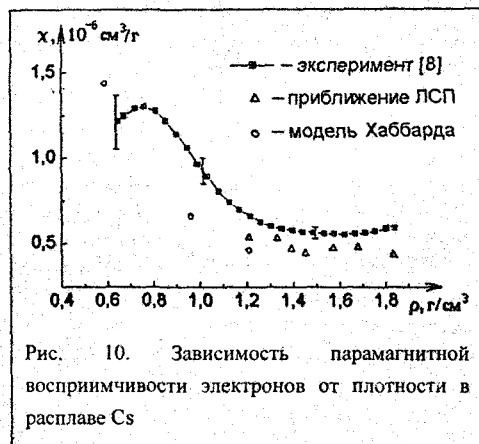


Рис. 9. Сравнение коэффициента диффузии [7] с размерами максимальной поры, проходимой для атома Cs, (радиус зонда приведен на графике)

Данные об электронном строении, полученные в методе ЛМТО для суперячейки позволяют рассчитать парамагнитную восприимчивость расплава Cs (рис. 10). При низких температурах использовалось приближение локальной спиновой плотности (ЛСП), которое дает результаты близкие к экспериментальным. При низких плотностях ($\rho < 1,1 \text{ г/см}^3$; $T > 1300 \text{ К}$) приближение ЛСП оказывается несостоятельным, поскольку недооценивает взаимодействие электронов. Поэтому для высоких температур на

том же графике приведена оценка парамагнитной восприимчивости цезия в модели Хаббарда.



Результаты вычислений позволяют получить оценку парамагнитной восприимчивости в области низких температур и показать ее рост при высоких температурах. Модели Хаббарда и ЛСП оказываются неспособны предсказать уменьшение парамагнитной восприимчивости при плотностях меньше 0,8 г/см³. Однако это снижение можно объяснить тем, что, как следует из наших расчетов конфигурации межатомного пространства, при малых плотностях возможно образование атомных диамагнитных

комплексов, типа димеров Cs₂, которые не учитываются в зонных теориях магнитных свойств. В то же время, увеличение числа подобных комплексов при высоких температурах объясняет снижение парамагнитной восприимчивости.

Переход от метода ЛМТО-СЯ к методу ЛМТО-рекурсии и изучение свойств системы состоящей из 1000 атомов открывает возможность для наблюдения явлений, которые нельзя получить в системе с малым числом атомов. К ним относятся в первую очередь наблюдение локализации электронов и определение электронных транспортных свойств расплава.

Электропроводность расплава цезия для всех температур существования жидкой фазы находилась по формуле Кубо – Гринвуда:

$$\sigma_{ii} = \frac{2\pi e^2 \hbar}{\Omega} \sum_{m,n} | \langle E_m | v_i | E_n \rangle |^2 \delta(E_m - E_F) \delta(E_n - E_F) \quad (6)$$

Здесь Ω – объем системы, e – заряд электрона, \hbar – постоянная Планка, v_i – i -тый компонент оператора скорости, $|E_F\rangle$ – собственный вектор системы соответствующий уровню Ферми.

Получение собственных векторов $|E_F\rangle$ соответствующих энергии Ферми это самая трудоемкая часть вычислений. Для этой цели использовался метод фильтрации – многократного действия на произвольную функцию оператором:

$$\hat{D} = - \frac{(\hat{H} - E_F + \Delta/2)(\hat{H} - E_F - \Delta/2)}{\Delta^2}, \quad (7)$$

где Δ – ширина зоны фильтрации. Действие оператора (7) на произвольное состояние сводится к выделению из этого состояния собственных функций с энергиями близкими к E_F . Сочетая действие оператора (7) с нормировкой, можно найти собственную функцию, отвечающую энергии Ферми.

Результаты расчета проводимости расплава Cs приведены на рис. 11. Можно отметить неплохое согласие данных расчета и эксперимента вблизи

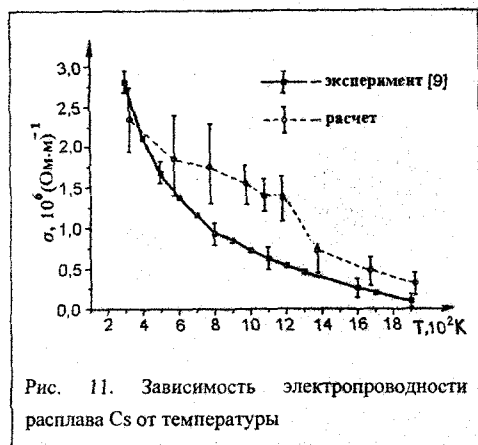


Рис. 11. Зависимость электропроводности расплава Cs от температуры

температуры плавления ($T = 323 \text{ K}$) и в области высоких ($T > 1300 \text{ K}$) температур. При промежуточных температурах результаты расчета оказались завышены, что может быть связано с недостаточным размером модели и сохранением влияния периодических граничных условий.

По собственным векторам, соответствующим энергии Ферми, можно определить степень локализации электронов в системе. На рис. 12 показаны веса орбиталей в собственном векторе для температур 573 K и 1923 K .

Приведены данные для двух различных собственных состояний лежащих вблизи уровня Ферми, которые получены из разных начальных векторов. В качестве начала отсчета выбран центр орбитали с наибольшим весом.

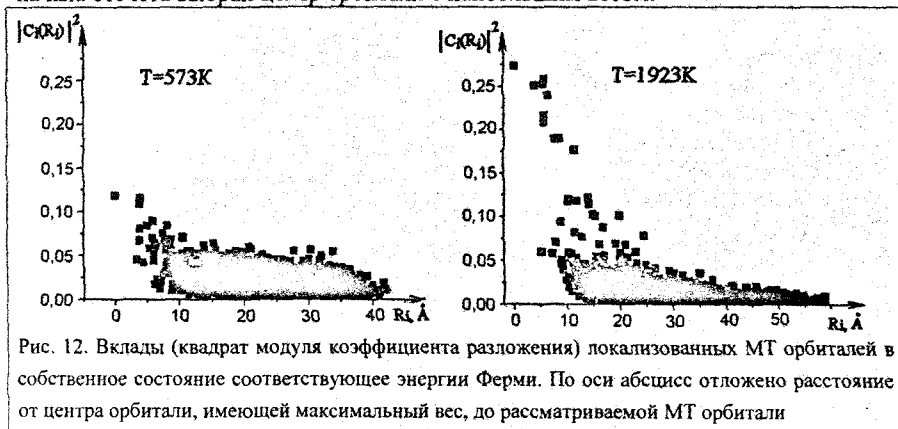


Рис. 12. Вклады (квадрат модуля коэффициента разложения) локализованных МТ орбиталей в собственное состояние соответствующее энергии Ферми. По оси абсцисс отложено расстояние от центра орбитали, имеющей максимальный вес, до рассматриваемой МТ орбитали

При низких температурах ($T = 573 \text{ K}$) состояния являются делокализованными: орбитали во всей системе имеют практически одинаковый вес. При высоких температурах ($T = 1923 \text{ K}$) состояния имеют заметную тенденцию к локализации.

Таким образом, на основании анализа парамагнитной восприимчивости, электропроводности, конфигурации межатомного пространства найдено, что при температурах $1173 \text{ K} \dots 1923 \text{ K}$ происходит постепенный переход от гомогенной жидкости к жидкости, содержащей значительное количество атомных кластеров

(типа димеров Cs_2 и т.п.), и локализация волновых функций, приводящая к резкому снижению электропроводности.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проведено обобщение метода ЛМТО для расчета электронной структуры и свойств металлических систем с неупорядоченной рыхлой структурой.

2. Создан комплекс программ для реализации метода, обеспечивающего возможность вычисления электронной структуры топологически неупорядоченных систем с низкими коэффициентами заполнения.

3. Анализ геометрических характеристик атомных моделей жидкого цезия при различных температурах позволил построить МТ потенциал и определить положение пустых сфер оптимальным образом.

3. С использованием метода суперячейки произведен первопринципный расчет электронной структуры топологически неупорядоченной металлической жидкости с низким коэффициентом заполнения (на примере расплава Cs). При плотностях порядка $1,2 \text{ г/см}^3$ ($T > 1323 \text{ К}$) кривая плотности состояний приобретает вид характерный для локализованных электронных состояний, что согласуется с данными дифракционного эксперимента, который показал, что при этих плотностях усиливается роль флуктуаций атомной плотности и, как следствие, вероятно появление атомов с локализованными электронами.

4. Показано, что можно эффективно параметризовать ЛМТО гамльтониан для неупорядоченной системы. На примере расплава Cs проведено сравнение самосогласованного расчетов методом ЛМТО для суперячейки, содержащей 50 атомов Cs, с методом ЛМТО – рекурсии для кластера состоящего из 1000 атомов и показано их хорошее согласие.

5. Предложено использовать изменение топологии межатомного пространства для определения структурных переходов в неупорядоченных системах. На основе анализа пустот в атомных моделях расплава цезия для различных температур найдено, что в диапазоне температур $1373 \text{ К} \dots 1673 \text{ К}$ происходит качественное структурное изменение расплава. Система переходит от атомной структуры с небольшими полостями к структуре, где сосуществуют объемные поры и атомы.

6. С ростом температуры отдельные поры укрупняются и сливаются так, что при температуре 1673 К появляются макроскопические поры, проходимые для отдельного атома цезия. Определено, что в расплаве Cs при температурах выше 1373 К возможно образование атомных кластеров (димеров и т.п.).

7. Проведен расчет электропроводности жидкого цезия и показано, что падение электропроводности при увеличении температуры связано главным образом с уменьшением подвижности электронов, что при высоких температурах приводит к образованию локализованных состояний.

ЛИТЕРАТУРА

1. Andersen O.K., Jepsen O., Glotzel D. in Highlights of Condensed-Matter Theory, – Amsterdam – New-York – North-Holland. – 1985. – P. 59–12.
2. Медведев Н.Н. Метод Вороного – Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. – Новосибирск: Изд-во СО РАН. – 2000. – 214 с.
3. Haydock R. The recursive solution of the Schrodinger equation // Solid State Physics. – 1980. – V. 35. – P. 215–294.
4. 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 // Journal of non-Crystalline Solids. – 1990. – V. 250–252. – P. 40–44.
5. 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.
6. Jank W., Hafner J. The electronic structure of liquid alkali metals: calculation of photoemission spectra // J. Phys.: Condens. Matter. – 1991. – N 3. – P. 6947–6958.
7. 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.
8. Freyland W. Magnetic Susceptibility of metallic and nonmetallic expanded fluid cesium // Phys. Rev. B. – 1979. – V. 20. – P. 5104–5110.
9. Быстров П.И., Каган Д.Н., Шпильрайн Э.Э. Жидкометаллические теплоносители для тепловых труб и энергетических установок. – М.: Наука. – 1988. – 263 с.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах

1. Vorontsov A., Mirzoev A.A., Vyatkin G.P., Gelchinski B.R. Electronic structure of liquid Cesium: the temperature dependence up to critical point // Thesis of Eleventh international conference on liquid and amorphous metals. – Japan: Keio University. – 2001. – P. 83.
2. Воронцов А.Г., Мирзоев А.А., Гельчинский Б.Р. Изучение электронной структуры жидкого цезия в широком температурном диапазоне методом ЛМТО // Труды X Российской конференции "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов". – Т. 1. Теоретическое изучение металлических и оксидных расплавов. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ. – 2001. – С. 61.
3. Воронцов А.Г., Мирзоев А.А., Гельчинский Б.Р. Изучение электронной структуры и свойств расплава Cs в широком температурном диапазоне // Тезисы докладов XXIX международной зимней школы физиков – теоретиков «Коуровка-2002». – Екатеринбург: Изд-во Института физики металлов УрО РАН. – 2002. – С. 195–196.

4. Воронцов А.Г., Мирзоев А.А., Гельчинский Б.Р. Изучение электронной структуры жидкого цезия в широком температурном диапазоне методом ЛМТО // Расплавы. – 2002. – № 3. – С. 33–40.
5. Воронцов А.Г., Мирзоев А.А., Гельчинский Б.Р. Расчет электропроводности и магнитной восприимчивости расплава цезия в широком диапазоне температур // X российская конференция по теплофизическим свойствам веществ; тезисы докладов. – Казань: Бутлеровские сообщения. – 2002. – С. 206–207.
6. Воронцов А.Г., Мирзоев А.А., Гельчинский Б.Р. Статистико – геометрический анализ межатомного пространства в структуре жидкого цезия // Труды 6-го Российского семинара «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов». – Курган: Изд-во КГУ. – 2002. – С.3–4.
7. Воронцов А.Г., Мирзоев А.А. Применение симплексов Делоне для анализа структуры межатомного пространства расплава цезия // Известия Челябинского научного центра. – 2002. – Вып. 3. – N 16. – С. 19–23.
8. Воронцов А.Г., Мирзоев А.А., Гельчинский Б.Р. Анализ межатомного пространства в жидком цезии // ЖФХ. – 2003. – Т. 77. – № 11. – С. 1800–1804.
9. Воронцов А.Г., Мирзоев А.А. Применение параметризованного МТ гамильтониана для расчета электронной структуры расплавов // Вестник ЮурГУ. Серия «Математика, Физика. Химия». – 2003. – Вып. 3. – № 6. – С. 55–59.