

УДК 541.20

В. В. КОТЕНОК

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ И УСТОЙЧИВОСТЬ КРИСТАЛЛОВ Na и K ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Во втором порядке по псевдопотенциалу построена термодинамика равновесного кристалла в приближении мультипликативной бинарной функции распределения в методе цепочки уравнений Боголюбова. Исследованы термические свойства Na и K. Проведено сравнение с экспериментом.

Для вычисления электронных и атомных свойств металлов эффективным является метод псевдопотенциалов [1]. При использовании этого метода или методов, близких к нему, в ряде работ (например, [1—4]) исследуются атомные свойства простых металлов при статическом расположении ионов в узлах решетки.

В данной работе рассматривается температурная зависимость некоторых термодинамических свойств щелочных металлов на примере Na и K.

Энергия связи

Энергию металла $U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$, как функцию координат \vec{r}_j ионов, представим в виде

$$U = U_e + U_i + U_{ie},$$

где U_e — энергия электронов проводимости, U_i — энергия прямого взаимодействия ионов, U_{ie} — энергия электрон-ионных взаимодействий.

Для U_e принимаем обычное в теории металлов выражение (с корреляционной энергией по Пайнсу и Нозьеру [5]):

$$U_e = E_e = z \left[2,21 \left(\frac{a_B}{r_s} \right)^2 - 0,916 \frac{a_B}{r_s} - 0,115 + 0,031 \ln \frac{r_s}{a_B} \right] \text{ ридб/атом,}$$

где z — валентность, a_B — радиус Бора, $r_s = (3v/4\pi z)^{1/3}$, v — удельный объем (здесь и далее через E обозначаем энергию, вычисленную при фиксированных расположениях ионов в узлах решетки).

Энергия $U_i = U_{i1} + U_{i2}$, где U_{i1} — энергия взаимодействия ионов как точечных зарядов в нейтрализующем фоне электронов [6], U_{i2} соответствует отталкиванию обменного типа. Согласно [7]

$$U_{i2} = \frac{1}{2} b \sum_{j \neq i} \exp\left(-\frac{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|}{\rho}\right),$$

b и ρ — постоянные, для Na и K $\rho = 0,339 \cdot 10^{-8}$ см. Электрон-ионные взаимодействия описываем модифицированными псевдопотенциалами Харрисона [1], Фурье-образ которого есть

$$\omega(q) = \frac{1}{v} \left[-\frac{4\pi z e^2}{q^2} + \frac{\beta}{(1 + q^2 \sigma^2)^2} \right], \quad (1)$$

β и σ — постоянные. Ограничиваясь вторым порядком по $\omega(q)$, имеем $U_{ie} = U^{(1)} + U^{(2)}$,

$$U^{(1)} = E^{(1)} = z \frac{\beta}{v}, \quad U^{(2)} = \sum'_{\vec{q}} |S(\vec{q})|^2 \cdot F(q) \quad (2)$$

(штрих у знака суммы означает, что $\vec{q} \neq 0$). Здесь $S(\vec{q}) = N^{-1} \sum_j e^{-iq\vec{r}_j}$ — структурный фактор, $F(q)$ — характеристическая функция, которую (при учете экранирования в приближении хаотических фаз с поправкой на обменные эффекты по Хаббарду, см. [3]) можно выразить через хартриевскую диэлектрическую проницаемость $\epsilon(q)$:

$$F(q) = -\frac{vq^2}{8\pi e^2} \frac{|\omega(q)|^2 [\epsilon(q) - 1]}{1 + [\epsilon(q) - 1][1 - h(q)]},$$

функция $h(q)$ дает поправку на обменные эффекты и, согласно [2, 3], может быть принята равной

$$h(q) = \frac{q^2}{2(q^2 + \zeta k_F^2)}, \quad \zeta = \left(\frac{1}{2} + 0,0262 \frac{r_s}{a_B} \right)^{-1},$$

где k_F — фермиевское волновое число.

Для идеальных кристаллических структур при статическом расположении ионов фактор $S(\vec{q})$ отличен от нуля лишь в узлах \vec{Q}_j обратной решетки, причем если на элементарную ячейку приходится один узел, то $S(\vec{Q}_i) = 1$ при любом \vec{Q}_j . В дальнейшем, рассматривая гексагональные плотноупакованные структуры с различным отношением c/a , элементарную ячейку выбираем с двумя атомами. Тогда обратная решетка гексагональной плотноупакованной структуры будет также (c/a) , но $|S(\vec{Q}_j)|^2 = 0, 1, 1/4, 3/4$ [1].

$$E_{i1} = -\frac{1}{2} \alpha \frac{z^2 e^2}{v^{1/3}} \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/3},$$

где α — постоянная Маделунга. При вычислении E_{i2} учитываем первых и вторых соседей. Для энергии зонной структуры имеем

$$E^{(2)} = \sum'_{j \leq m} |S(\vec{Q}_j)|^2 F(Q_j) + \frac{1}{v^*} \int_{q_s}^{\infty} F(q) 4\pi q^2 dq,$$

где v^* — объем на один узел в q -пространстве; величина q_s определяется из соотношения

$$\frac{4}{3} \pi q_s^3 = v^* \left(\sum'_{i \leq m} |S(\vec{Q}_i)|^2 + 1 \right). \quad (3)$$

Непосредственное суммирование проводилось до $\sum |S|^2 = 250 - 260$.

Определение параметров потенциалов

Найдем постоянные β , σ , b . В щелочных металлах компоненты E_{i2} и $E^{(2)}$ дают сравнительно малый вклад в равновесные термодинамические свойства, поэтому наиболее важной величиной является параметр β , который определяет ход псевдопотенциала при малых волновых векторах q . Этот параметр выбираем так, чтобы энергия $E^{(1)}$, вычисленная по (2), совпадала со значением, вычисленным при использовании нелокального модельного потенциала Хейне—Абаренкова, который считается одним из самых надежных именно при малых q . Схема подобного расчета дана в [3].

Величины σ и b находим по экспериментальным данным удельного объема v_0 и модуля сжатия B_0 при $T=0$ и $P=0$:

$$(\partial E / \partial v)_{v=v_0} = 0, \quad (\partial^2 E / \partial v^2)_{v=v_0} = B_0 v_0^{-1}. \quad (4)$$

Причем в качестве v_0 и B_0 берем значения, полученные экстраполяцией высокотемпературных данных [8] для Na и [9] для K, тем самым косвенно учитывая давление, обусловленное нулевыми колебаниями ионов. При вычислении σ и b принималось, что для Na $c/a = 1,633$ вместо 1,634, наблюдаемого экспериментально [10, 11]. Это различие в данном случае несущественно. Вычисленные значения параметров потенциалов, а также v_0 и B_0 даны в табл. 1.

Таблица 1

Параметры потенциалов и использованные в (4) значения v_0 и B_0

	$\frac{\beta, \text{ ридб}}{(\text{а. е.})^3}$	$\sigma, \text{ а. е.}$	$b, \text{ ридб}$	$v_0, \text{ см}^3/\text{моль}$	$B_0, \text{ кбар}$
Na	41,2	0,463	3,62	22,35	74,28
K	68,2	0,644	159	42,85	38,26

Свободная энергия и термические свойства

Термодинамику кристалла строим в рамках статистического подхода [12], основанного на методе функций распределения Боголюбова [13] в приближении мультипликативной бинарной функции. Имея в виду вычисление лишь равновесных свойств, легко распространить метод [12] на металлические кристаллы.

Косвенное взаимодействие ионов во втором порядке по $\omega(q)$ можно свести к парному межйонному взаимодействию, см. [1]. Тогда

$$U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{j < l} \Phi(\vec{r}_j - \vec{r}_l) + C(v), \quad (5)$$

где $\Phi(\vec{r}_j - \vec{r}_l)$ — межионный потенциал, равный сумме электростатического, обменного и косвенного потенциалов; $C(v)$ является функцией удельного объема, но не зависит от координат ионов. При подстановке (5) в распределение Гиббса с целью получения уравнений для функций распределения [13] величину $C(v)$ можем отнести в постоянную нормировки, так что уравнение для одночастичной функции останется таким же, как для кристаллов с энергией, равной лишь сумме парных потенциалов. Таким образом, температурную часть свободной энергии берем из [12]. Ограничиваясь квазигармоническим приближением и учитывая статическую энергию E , получаем свободную энергию f (на атом) в виде

$$f = \frac{3}{2} \theta \ln \lambda + E - 3\theta \ln \theta, \quad (6)$$

где λ для кубических кристаллов определяется как

$$\lambda = \frac{1}{3} \sum_{\alpha=1}^3 \left(\frac{\partial^2}{\partial r_\alpha^2} \sum_{l \neq 0} \Phi(\vec{r} - \vec{a}_l) \right)_{\vec{r}=0}, \quad (7)$$

a_l — координата l -того узла, причем $a_0=0$. Для ГПУ структуры вместо одной величины λ следовало бы ввести $\lambda_x = \lambda_y \neq \lambda_z$. Однако мы будем пользоваться (7), что упростит вычисления, практически не изменяя конечные результаты.

Вклад отталкивания обменного типа в величину λ находится просто:

$$\lambda_{i2} = \frac{1}{3} b \sum_{j \neq 0} \left(\frac{1}{\rho^2} - \frac{1}{a_j \rho} \right) e^{-a_j/\rho}.$$

Очевидно, $\lambda_{i1}=0$. Косвенное взаимодействие ионов, определяемое $U^{(2)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$, дает

$$\lambda^{(2)} = -\frac{2}{3} \sum_j Q_j^2 F(Q_j) |S(\vec{Q}_j)|^2 + \frac{2}{3N} \sum_{\vec{q}} q^2 F(q).$$

Суммирование по \vec{Q}_j ($\vec{Q}=0$ учитывается) проводим с той же точностью, как при вычислении $E^{(2)}$. Переходя от суммы по \vec{q} к интегралу и учитывая континуальную поправку к сумме по \vec{Q}_j , получаем

$$\lambda^{(2)} = -\frac{2}{3} \sum_{j \leq m} Q_j^2 F(Q_j) |S(\vec{Q}_j)|^2 + \frac{8\pi v}{3(2\pi)^3} \int_0^{q_s} q^4 F(q) dq,$$

\vec{Q}_m и q_s связаны соотношением (3). В (6) следует подставлять $\lambda = \lambda_{i2} + \lambda^{(2)}$.

Зависимость E и λ от v учитываем полным образом, т. е. расчет проводим в квазигармоническом приближении, которое, согласно [14], является вполне надежным при вычислении именно термических свойств. С другой стороны, нас интересуют равновесные свойства кристалла, поэтому учет коллективных колебаний не является необходимым [12]. Это позволяет избежать весьма громоздких вычислений по учету спектра собственных частот (зависящих от температуры и давления). К то-

му же, хотя в приближении (6) спектр не учитывается явным образом, (все опосредственно через λ) спектр колебаний отображен в свободной энергии (6). Действительно, нетрудно установить соотношение между собственными частотами ω_ν ($\nu = 1, 2, \dots, 3N$) и величиной λ : $\frac{\lambda}{m} = (3N)^{-1} \sum_\nu \omega_\nu^2$ (m — масса иона). Обозначая через $\langle \dots \rangle$ усреднение

по борновскому спектру, получаем $\lambda = m \langle \omega^2 \rangle$ и, следовательно, свободная энергия (6) превращается в свободную энергию теории Борна (при высоких температурах), если произвести замену $\langle \ln \omega^2 \rangle \rightarrow \ln \langle \omega^2 \rangle$. Такое приближение оправдано для вычисления термических равновесных свойств.

Зависимость объема от температуры T и давления P определяется термическим уравнением состояния

$$P = - \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T, \quad \left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2} > 0 \right). \quad (8)$$

Изотермический модуль сжатия B находим по формуле

$$B = v \left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \right)_T,$$

в которой $v = v(T, P)$ определяется уравнением (8).

Результаты вычислений в сравнении с экспериментальными данными представлены графически на рис. 1—3. Для калия теоретические результаты как для изобары $P=0$, так и для изотемы $T=298^\circ \text{K}$ практически совпадают с экспериментом. В случае натрия вычисленный объем оказался заниженным на 1,2%. На рис. 3 изображена зависимость изотермического модуля сжатия от температуры при нормальном давлении. Расхождение с экспериментальными данными составляет 0,5% для Na и 2% для K.

Относительная устойчивость

Задачу ставим следующим образом. Постулируем несколько структур: три ГПУ с различным отношением c/a (1,633, 1,600, 1,700) и три кубических (ОЦК, ГЦК, ПК), которые наиболее вероятны для исследуемых металлов, и, сравнивая свободные энергии $f(v(T), T)$, выявляем степень относительной устойчивости этих структур при заданной температуре T (и нулевом давлении).

При $T=0$ и $P=0$ относительная устойчивость простых металлов рассматривалась ранее в [1, 4] при использовании псевдопотенциалов, отличных от (1). Для некоторых металлов теория дает правильный результат, хотя имеются случаи явного несоответствия.

Важно отметить, что при исследовании устойчивости в [1, 4] удельный объем сравниваемых структур считался одинаковым и равным на-

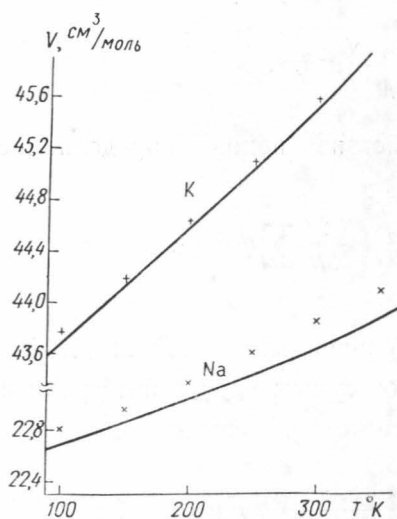


Рис. 1. Уравнение состояния $V(T)$ кристаллов натрия и калия при нормальном давлении. Экспериментальные точки из [8, 9]

блюдаемому на опыте. Такой подход заметно упрощает вычисления, но вносит неконтролируемую ошибку в конечные результаты, поскольку для каждой структуры (используя соответствующее уравнение состояния $P = -(\partial f / \partial v)_T$) следует находить свой равновесный объем, что будет являться термодинамически последовательным и позволит рассматривать полиморфные превращения, сопровождающиеся обычно заметным изменением объема.

Таблица 2

x	ОЦК	ГЦК	ГПУ (1,60)	ГПУ (1,70)	ПК
Δv (0)	+0,4	+0,1	-0,1	-0,2	-14,0
Δf (0)	-0,65	-0,35	-0,30	-1,09	-7,4
Δf (250)	+0,84	-0,21	-0,62	-0,43	-81,0

Разность объемов ($\Delta v = v - v_x$, 10^{-1} см³/моль) и свободных энергий ($\Delta f = f - f_x$, 10^{-4} ридб/атом) вероятных структур Na при $T=0$ и $T=250^\circ\text{K}$. (v и f соответствуют ГПУ идеальной; $v(0) = 22,35$ см³/моль; $f(0) = -0,469576$, $f(250) = -0,471591$ ридб/атом).

Подробное обсуждение проведем для натрия, который существует в двух модификациях: гексагональные плотноупакованные структуры (1,634) при низких температурах и ОЦК — при высоких. Температура полиморфного превращения лежит в области $30 \div 50^\circ\text{K}$ [11] (переход чувствителен к изменению внешних условий, и поэтому на практике наблюдается гистерезис). Результаты наших вычислений удельных объемов при $T=0$ и свободных энергий при $T=0$ и $T=250^\circ\text{K}$ для шести возможных структур содержатся в табл. 2. Для удобства в этой таблице приведены разности соответствующих величин при замене гексагональной плотноупакованной структуры идеальной структурой на каждую из пяти других.

Из табл. 2 видно, что при $T=0$ свободная энергия имеет наименьшее численное значение для гексагональной плотной структуры (1,633), которая практически совпадает с наблюдаемой на опыте (1,634). Все другие решетки являются метастабильными. Из них энергетически наиболее близкими к гексагональной плотной структуре (1,633) оказались структуры (1,60) и ГЦК, например $|\Delta f|$ для этих структур при $T=0$ в два раза меньше $|\Delta f|$ для ОЦК. Тем не менее при $T=250^\circ\text{K}$, как видно из табл. 2, наиболее устойчивой является именно ОЦК структура. Причем, сравнивая Δf для различных структур, заключаем, что при высоких температурах ОЦК остается вне конкуренции по своей стабильности, т. е. переходы ОЦК→ГЦК или ОЦК→ГПУ (c/a) при тепловом расширении термодинамически невозможны.

Температура превращения ГПУ (1,633) ⇌ ОЦК, вычисленная с помощью линейной интерполяции данных табл. 2, равна 110°K . Более точное табулирование свободных энергий незначительно изменяет этот результат.

Вычисления дают, что разность статических энергий $\Delta E = E_{\text{ГПУ}} - E_{\text{ОЦК}}$, так же как и разность объемов, почти не изменяется при тепловом расширении кристалла. Найденная из анализа экспериментальных данных теплота перехода Q_{tr} в Na составляет $0,15 \cdot 10^{-3}$ эв/атом = $0,11 \cdot 10^{-4}$ ридб/атом [11]. В нашем случае $Q_{tr} = \Delta E \approx 0,65 \cdot 10^{-4}$ ридб/

/атом, что только по порядку величины согласуется с экспериментальным значением, но значительно ближе к нему, чем $\Delta E = 3,9 \cdot 10^{-4}$ ридб/атом, вычисленная в [1].

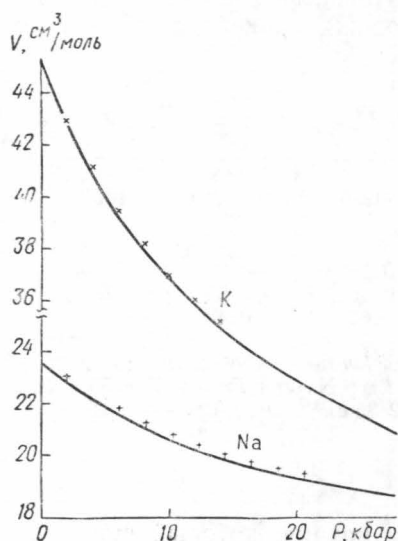


Рис. 2. Уравнение состояния $V(P)$ Na и K при $T=298^\circ\text{K}$. Обозначения те же, что на рис. 1

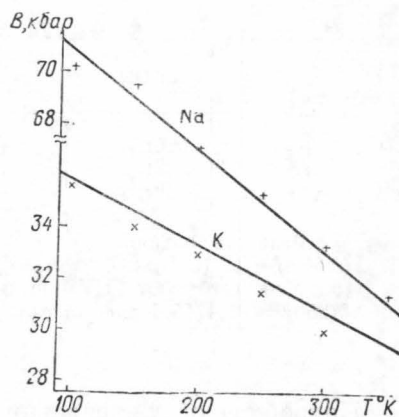


Рис. 3. Температурная зависимость изотермического модуля сжатия Na и K при нормальном давлении. Обозначения те же, что на рис. 1

Представление о влиянии различных составляющих энергии на знак относительной устойчивости гексагональной плотной упаковки (1,633) и ОЦК при $T=0$ можно получить из следующих результатов:

$$\Delta E_e = -0,75, \Delta E^{(1)} = -2,63, \Delta E^{(2)} = -0,62, \\ \Delta E_{11} = +3,50, \Delta E_{12} = -0,15 \text{ (в } 10^{-4} \text{ ридб/атом).}$$

Отсюда видно, что только электростатическое взаимодействие способствует устойчивости ОЦК относительно гексагональной плотной упаковки ($\alpha_{\text{ОЦК}} > \alpha_{\text{ГПУ}}$, $v_{\text{ОЦК}} < v_{\text{ГПУ}}$), остальные компоненты энергии, и в особенности $E^{(1)}$, действуют в обратном направлении.

Аналогичные исследования относительной устойчивости были проведены также для кристалла К. Как и в случае Na, конкурирующими структурами являются ГПУ (1,633) и ОЦК. При нулевой температуре наиболее устойчивой оказалась ГПУ, которая при $T \approx 180^\circ\text{K}$ переходит в ОЦК. Таким образом, для К теоретический результат соответствует эксперименту только при высоких температурах. Однако увеличение параметра β на несколько процентов (при соответствующем переопределении σ и b) приводит к наибольшей устойчивости ОЦК структуры, причем с ростом температуры метастабильность других структур увеличивается.

Автор выражает благодарность проф. И. П. Базарову за руководство работой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Харрисон У. Псевдопотенциалы в теории металлов. М., 1968.
2. Wallace D. C. Phys. Rev., **176**, 832, 1968; **178**, 900, 1969.
3. Бровман Е. Г., Коган Ю., Холас А. ЖЭТФ, **57**, 1635, 1969; «Физика твердого тела», **12**, 1001, 1970.
4. Гурский З. А., Краско Г. Л. ДАН СССР, **197**, 810, 1971.
5. Пайнс Д., Нозьер Ф. Теория квантовых жидкостей. М., 1967.
6. Fuchs K. Proc. Roy. Soc. (London), **A151**, 585, 1935.
7. Solid State Physics (ed. F. Seitz, D. Turnbull), v. 16. N. Y., 1964.
8. Beecroft R. I., Swenson C. A. J. Phys. Chem. Sol., **18**, 329, 1961.
9. Monfort C. E., Swenson C. A. J. Phys. Chem. Sol., **26**, 291, 1965.
10. Barrett C. S. Acta Cryst., **9**, 671, 1956.
11. Martin D. L. Proc. Roy. Soc., **A254**, 433, 1960.
12. Базаров И. П. Статистическая теория кристаллического состояния. М., 1972.
13. Боголюбов Н. Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. М.—Л., 1946.
14. Лейбфрид Г., Людвиг В. Теория ангармонических эффектов в кристаллах. М., 1963.

Поступила в редакцию
28.3 1972 г.

Кафедра
квантовой статистики