

88743

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ СССР
Московский ордена Трудового Красного Знамени инженерно-физический институт

СЗБ
X-7L

4 - 5046

А. Холас

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ ДИНАМИЧЕСКИХ И СТАТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОВ

Специальность 046 - физика твердого тела

Автореферат диссертации на соискание учёной
степени кандидата физико-математических наук

Дубна 1970

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики Объединенного института ядерных исследований в Дубне.

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор Ю.М. Каган

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук В.Г. Вакс

кандидат физико-математических наук Г.М. Элиашберг

Ведущее предприятие: Физико-технический институт
АН СССР им. А.Ф. Иоффе.

Автореферат разослан " " 1970 г.

Защита диссертации состоится " " 1970 г. на заседании

Ученого совета факультета экспериментальной и теоретической физики Московского инженерно-физического института, Москва М-409, Каширское шоссе, дом 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МИФИ.

Учёный секретарь Совета

И.О. Атовмян

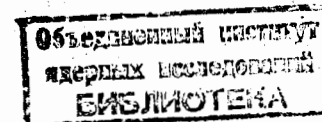
А. Холас

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ
ДИНАМИЧЕСКИХ И СТАТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОВ

Специальность 046 - физика твердого тела

Автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук

6884 pp



1. Последние годы ознаменовались серьезными успехами теории металлов. Они существенным образом связаны с введением концепции псевдопотенциала для описания электрон-ионного взаимодействия. В многочастичной задаче описания металла как системы электронов и ионов появился малый параметр V_K/E_F (V_K - фурье-компонента псевдопотенциала, E_F - энергия ферми-электронов). На основе решения задачи во втором порядке теории возмущений по этому параметру рассмотрен ряд характерных электронных свойств металлов, таких как структура энергетических зон, топология поверхности Ферми, электропроводность и т.д. (см., например, работу^{/1/}). Одновременно этот метод решения имеет даже еще большее значение, т.к. позволяет впервые поставить вопрос о квантовомеханическом вычислении таких макроскопических свойств кристаллической решетки металла, как энергия связи, упругость, уравнение состояния, фононный спектр и т.п. Последовательному рассмотрению всей совокупности таких свойств, а также конкретным вычислениям их для ряда переходных металлов посвящена эта диссертация. Наиболее существенной чертой приводимого рассмотрения, отличающей его от стандартного подхода^{/1/} (который ограничивается членами второй степени по псевдопотенциалу), является анализ роли и учёт в конкретных вычислениях членов высшего порядка по псевдопотенциалу, в рамках многоэлектронной теории. На важность этих членов впервые обратили внимание Бровман и Ка-

ган /2/, которые указали, что их роль носит не только количественный характер, но для ряда вопросов принципиальный, так как является источником возникновения непарных сил, существенных для стабилизации решетки, и т.п.

Диссертация состоит из девяти глав. Первая глава имеет вводный характер.

2. Глава 2 диссертации посвящена краткому изложению модели непереходных металлов и базирующейся на ней теории, развитой Бровманом и Каганом /2,3/. Благодаря справедливости адиабатического приближения в металле /2/ задачу об описании системы электронов и ионов можно решать в два этапа. Сначала определяется энергия электронной системы при фиксированных положениях ионов, а затем электронная энергия E_e вместе с энергией непосредственного, кулоновского межионного взаимодействия E_i составляют потенциальную энергию для решения задачи о движении ионов. Согласно работе /2/, эту энергию можно представить в виде:

$$E = E_i + E_e = E_i + E^{(0)} + E^{(1)} + \dots \quad (1)$$

ряда теории возмущений, где $E^{(n)}$ является членом n -ого порядка по псевдопотенциалу V_a . В выражении для энергии (1) можно выделить члены, не зависящие от положения ионов, парные члены, трехчастичные и т.д. Приводится конкретный вид выражений для E_i , $E^{(1)}$ и $E^{(2)}$.

Рассматривается металл при нулевой температуре. Тогда полная энергия кристалла отличается от (1) на энергию нулевых колебаний, которая пренебрежима по сравнению с учитываемыми членами (1). Поэтому все свойства кристаллической решетки, рассмотренные в диссертации, определяются с помощью энергии (1).

3. В третьей главе излагается схема определения модулей упругости сложного кристалла в статической задаче. На

основе применения метода однородных деформаций было получено следующее выражение для модулей упругости второго порядка:

$$C_{\beta_1 \gamma_1 \beta_2 \gamma_2} = \tilde{C}_{\beta_1 \gamma_1 \beta_2 \gamma_2} - (\tilde{C}^{-1})_{\alpha_1 \alpha_2}^{k_1 k_2} \tilde{C}_{\alpha_1 \beta_1 \gamma_1}^{k_1} \tilde{C}_{\alpha_2 \beta_2 \gamma_2}^{k_2} \quad (2)$$

где первый член определяется как вторая производная от энергии кристалла по параметрам внешней деформации, а второй член учитывает "поправку" на внутренние деформации (т.е. относительные смещения атомов внутри элементарной ячейки), вызванные внешней деформацией ячейки. Слагаемое $\tilde{C}_{\alpha\beta\gamma}^k$ является смешанной производной по параметрам внутренней и внешней деформации, а \tilde{C}^{-1} - матрица, обратная матрице вторых производных по внутренним деформациям $\tilde{C}_{\alpha\alpha_2}^{k_1 k_2}$. Демонстрируется, что $\tilde{C}_{\alpha\alpha_2}^{k_1 k_2}$ определяет частоты оптических колебаний при $\vec{q} = 0$. С помощью введенных величин обсуждаются условия упругой стабильности кристаллической решетки.

Оказывается, что при теоретическом исследовании упругих свойств металлов из числа других деформаций удобно выделить сохраняющие объем (деформации сдвига). Разработана схема, позволяющая определить все модули упругости через производные по деформациям сдвига и деформации сжатия (будем называть их модулями типа Фукса и обозначать B_{ij}). Для конкретных структур (гексагональной плотно упакованной, белого олова, индия, кубических) определены независимые составляющие микроскопических модулей \tilde{C} и модулей типа Фукса B , а также соотношения между ними.

4. Глава 4 диссертации посвящена рассмотрению упругих свойств металла в аспекте динамической задачи. Динамическую матрицу колебаний металла можно представить в виде ряда, соответствующего разложению энергии (1):

$$D = D_i + D_e = D_i + D_{(2)} + D_{(3)} + \dots \quad (3)$$

(члены $E^{(0)}$ и $E^{(1)}$, не зависящие от координат атомов, не дают вклада в D). Выписывается явное выражение $D_{(n)}$ для сложных металлов. В качестве примера приведем выражение для $D_{(3)}$ в случае металла с одним атомом в элементарной ячейке

$$D_{(3)} \left(\begin{matrix} \vec{q} \\ \alpha \beta \end{matrix} \right) = 6 \frac{\Omega_0}{\kappa_1 \neq \kappa_2} \sum_{\vec{K}_1, \vec{K}_2} \{ (\vec{q} + \vec{K}_1)_\alpha (\vec{q} + \vec{K}_2)_\beta \frac{V_{(\vec{q} + \vec{K}_1)}}{-(\vec{q} + \vec{K}_2)} \times \\ \times V_{(\vec{K}_2 - \vec{K}_1)} S(\vec{K}_2 - \vec{K}_1) \Gamma^{(3)}(\vec{q} + \vec{K}_1, -(\vec{q} + \vec{K}_2), \vec{K}_2 - \vec{K}_1) \} - \sum_{\substack{\vec{q}=0 \\ \kappa_1 \neq 0, \kappa_2 \neq 0}} \quad (4)$$

Здесь $\Gamma^{(3)}$ - трехполюсник, который определяется совокупностью всех связанных диаграмм, имеющих три "хвоста" внешнего поля (см. работу /2/), Ω_0 - атомный объем, $S(\vec{K})$ - структурный фактор. Выражение (4) демонстрирует очень существенный факт, что $E^{(3)}$ для статической решетки и соответствующая ему $D_{(3)}$ имеют разный порядок малости (малым параметром теории, как упомянуто в разделе 1, является $V_{\vec{K}}/E_F$). Действительно, $E^{(3)}$ содержит произведение трех $V_{\vec{K}_i}$ и поэтому имеет третий порядок малости, а $D_{(3)}$ для длинноволновых фононов (малое \vec{q}) содержит члены второго порядка, - соответствующие $\vec{K}_1=0$ или $\vec{K}_2=0$ в (4) (экранированный потенциал для $\vec{q} \rightarrow 0$ имеет величину ≈ 1). Член второго порядка содержится также в $D_{(4)}$. Таким образом, выявлена одна из причин неудач стандартной теории, учитывающей только $D_{(2)}$: в ней незаконно отброшены члены того же порядка малости, что и в $D_{(2)}$.

Далее, после рассмотрения упругих колебаний в напряженном кристалле доказывается равенство в металле статических модулей упругости (полученных методом однородных деформаций) и динамических модулей (полученных из динамической матрицы в пределе длинных волн). Интересно, что с точностью до чле-

нов второго порядка статические модули получаются из $E^{(0)}$, $E^{(1)}$ и $E^{(2)}$, а динамические - из $E^{(2)}$, $E^{(3)}$ и $E^{(4)}$. Равенство же соответствующих выражений имеет место из-за существования тождеств /4/, связывающих предельные значения многополюсников высшего порядка с производными по электронной плотности от многополюсников низшего порядка. В диссертации равенство доказывается для кристаллов произвольной симметрии и при наличии напряжений (частный случай теоремы для кубических кристаллов рассмотрен в работе /5/).

В последней части четвертой главы обсуждается проблема нарушения соотношений Коши в металлах. Демонстрируется /5/, что эти нарушения связаны как с вкладом электронного газа в давление (при требовании условия равновесия $p=0$), так и с характерной для металла непарностью сил (хотя статическая энергия $E^{(2)}$ - парная, необходимо учитывать $D_{(3)}$ и $D_{(4)}$).

5. В пятой главе диссертации рассматривается трехполюсник $\Gamma^{(3)}$, определяющий $E^{(3)}$ - наиболее существенный вклад от непарного межзонного взаимодействия. Приводится аналитическое выражение для $\Gamma^{(3)}$, соответствующее петлевой диаграмме с тремя "хвостами" внешнего поля:

$$\Gamma^{(3)}(q_1, q_2, q_3) = \frac{1}{\epsilon(q_1)\epsilon(q_2)\epsilon(q_3)} \frac{1}{6\pi^2} \frac{q_R^2}{q_1 q_2 q_3} \left\{ \sum_r \mu_r \ln \left| \frac{2k_F + q_r}{2k_F - q_r} \right| - \right. \\ \left. - \Delta \left[\begin{matrix} \ln \left| \frac{1 - \Delta \cdot A}{1 + \Delta \cdot A} \right| ; & \text{для } k_F < q_R \\ 2 \text{Arc tg } (\Delta \cdot A) ; & \text{для } k_F > q_R \end{matrix} \right] \right\},$$

где $q_R = \mu_1, \mu_2, \mu_3$ - радиус описанной окружности и косинусы углов треугольника, построенного на q_1, q_2, q_3 .

$$\Delta = \left[\left| 1 - \left(\frac{k_F}{q} \right)^2 \right|^{1/2} \right]; \quad A = q_1 \cdot q_2 \cdot q_3 / \left[(2k_F)^3 \left(1 - \frac{q_1^2 + q_2^2 + q_3^2}{2(2k_F)^2} \right) \right];$$

$\text{Arg} \, t_3$ принимает значения в пределах от 0 до π . Отыскиваются особенности этого выражения. Характерная особенность:

$$\Gamma^{(3)} = \begin{cases} 0 & \text{для } k_F < q_R \\ -2\pi \sqrt{(k_F/q_R)^2 - 1} & \text{для } k_F > q_R \end{cases} \quad (6)$$

существующая для случая остроугольного треугольника (q_1, q_2, q_3), приводит к появлению нового типа сингулярностей на фоновых кривых дисперсии. Обсуждаются возможности их наблюдения /8/.

6. Развитая в третьей главе схема применяется в шестой главе к вычислению модулей упругости (и оптических частот для $q=0$) ряда металлов. Коротко излагается алгоритм действия созданных программ для электронно-вычислительных машин. Впервые вычисляются упругие свойства с точностью до членов третьего порядка (с помощью (5)). С использованием значений псевдопотенциалов, найденных Хейне и Анималу (опубликованные в книге Харрисона /1/), вычислены модули упругости десяти разных металлов Li, Na, K, Al, Pb, Be, Mg, Zn, In, Sn. Результаты представлены в виде таблиц, демонстрирующих вклады от отдельных членов энергии (1) в каждый из модулей. Два щелочных металла: Na и K выделяются среди других металлов очень малым вкладом от $E^{(2)}$ и $E^{(3)}$ по сравнению с вкладом от E_1 (причем вклады от $E^{(3)}$ на порядок меньше вкладов от $E^{(2)}$). Поэтому величины модулей сдвига почти полностью определяются вкладом от E_1 , а величина модуля сжатия — конкуренцией вкладов от $E^{(1)}$ и E_1 , и все они довольно близки к эксперименту. В поливалентных металлах резко возрастает роль всей электронной энергии E_0 по сравнению с E_1 . При этом в ряде случаев особенно важную роль играет вклад от члена третьего порядка — $E^{(3)}$. Во-первых, часто имеет место очень сильная компенсация вкладов от $E^{(2)}$ и E_1 .

Таблица

Энергия связи (в ридб/атом) и модули упругости (в 10^{11} дин/см²), полученные из решения четырехпараметрической обратной задачи

Магний

$$a = 3.1845 \text{ \AA}, \quad c/a = 1.6231$$

M_g	E	ρ	B	B_1	B_{22}	B_{12}
$E^{(0)}$	-0.2304	1.62	3.56	0	0	0
$E^{(1)}$	0.6705	6.38	12.76	0	0	0
$E^{(2)}$	-0.0906	-1.94	-5.79	0.0807	-1.194	-0.057
$E^{(3)}$	0.0323	0.77	1.95	0.0031	-1.465	0.007
E_1	-2.1524	-6.82	-9.10	-0.0439	5.664	0.015
E	-1.7705	0.00	3.38	0.0000	3.005	-0.035
экспер.	-1.7787 ±60	0	3.69	0.0000	3.012	-0.028

	B_{11}	$B_{33} = \frac{1}{3} a^2 \rho \omega^2$	$B_{22} = \frac{1}{3} c^2 \rho \omega^2$	$B_{33} = B_{22}$	B_{33}
$E^{(2)}$	0.90	1.06	-97.7	0.19	-0.93
$E^{(3)}$	-0.79	-0.93	-10.9	-1.04	-0.55
E_1	1.70	2.65	134.5	2.98	2.26
E	1.81	2.78	26.0	2.13	0.78
экспер.	1.84	2.57	26.0	-	-

B_{33}	2.13
$-(B_{33})^2 B_{33}$	-0.22
B_{33}	1.91
экспер.	1.88

Белое олово

$$a = 5.81187 \text{ \AA}, c/a = 0.543273$$

Sn	E	ρ	B	B_{11}	B_{22}	B_{12}
$E^{(0)}$	-0.207	5.03	10.12	0	0	0
$E^{(1)}$	2.022	16.53	33.06	0	0	0
$E^{(2)}$	-0.340	-1.33	-11.46	0.538	-19.80	-1.57
$E^{(3)}$	0.076	1.84	3.54	-0.475	-3.37	0.81
E_i	-8.101	-22.07	-29.43	-0.063	26.74	0.02
E	-6.550	ρ_{00}	5.83	0.000	3.58	-0.73
эксп.	-7.090 -70	0	5.79	0.000	4.66	0.07

Sn	B_{66}	$\frac{1}{8} \rho a^2 \omega_c^2$	$\frac{1}{16} \rho c^2 \omega_c^2$	\bar{B}_{33}	\bar{B}_{37}	B_{44}	\bar{B}_{47}
$E^{(2)}$	11.35	-105.9	0.044	-20.88	-1.85	2.53	-3.44
$E^{(3)}$	-1.26	-11.8	0.307	-2.05	-2.42	-0.95	-4.86
E_i	-7.25	+137.7	0.047	28.64	5.43	1.32	9.98
E	2.84	20.0	0.398	5.71	1.16	2.91	1.69
эксп.	2.82	19.7	0.356	-	-	-	-

\bar{B}_{33}	5,71
$2(\bar{B}_{37})^2 / (\frac{1}{16} \rho c^2 \omega_c^2)$	-3,36
B_{33}	2,35
Экспер.	1,26

\bar{B}_{44}	2,91
$2(\bar{B}_{47})^2 / (\frac{1}{8} \rho a^2 \omega_c^2)$	-0,29
B_{44}	2,62
экспер.	2,69

Тогда окончательный результат сильно зависит от значения вклада от $E^{(3)}$, хотя он мал по сравнению с вкладом от $E^{(2)}$. Примером могут служить модули сдвига для свинца, B_{22} и B_{66} для олова. Во-вторых, можно указать примеры, где вклад от $E^{(3)}$ порядка вклада от $E^{(2)}$: модули B_{22} и B_{33} для магния, B_{33} - для алюминия. Среди поливалентных металлов для Al и Mg получилось удовлетворительное количественное согласие с экспериментом, а для остальных - качественное согласие.

Кроме расчетов с использованием псевдопотенциала Хейне-Анималу, точность которого в ряде случаев оказалась недостаточной, для Na, K, Al, Pb, Mg и Sn были проведены вычисления с модельным потенциалом, параметры которого отыскивались в рамках обратной задачи. Среди экспериментальных данных, использованных с этой целью, всегда находились параметры решетки (в виде условия давление $p=0$, а для Mg и Sn - и напряжение сдвига = 0). Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментом. Подобно тому, как это наблюдалось в случае прямой задачи, для Na и K характерны очень малые вклады от электронной энергии по сравнению с вкладом от E_i . На примере приведенных в таблицах результатов для Mg и Sn обсудим роль электронной энергии в поливалентных металлах. Как видно, почти во всех модулях рассматриваемых металлов вклады от $E^{(3)}$ имеют порядок величины окончательного результата. Особенно ярким является случай оптической частоты для Sn, где величина ω_c^2 почти полностью определяется вкладом от $E^{(3)}$ (точно такой же результат наблюдался и при вычислениях с псевдопотенциалом Хейне-Анималу). Кроме того, для Sn учёт членов третьего порядка не только позволяет получить хорошее количественное описание упругих свойств решетки, но также объясняет ее устойчивость. Как легко увидеть, если отбросить вклады от $E^{(3)}$, модуль сдвига B_{33} станет отрицательным из-за большой отрицательной "поправки" на внутренние деформации.

Как приведенные выше примеры – исключительно важная роль вкладов от членов третьего порядка в отдельные модули, так и успех в совокупном описании упругих свойств сложных поливалентных металлов вместе являются убедительным доказательством наличия в этих металлах очень сильного непарного межзонного взаимодействия через электроны проводимости.

7. В седьмой главе обсуждается проблема устойчивости кристаллической решетки. Энергия связи, подсчитанная при помощи найденного потенциала, хорошо согласуется с экспериментальными значениями. Для пяти рассмотренных металлов подсчитаны энергия связи и модули упругости при разных модификациях структуры (с кубической о.ц.к. и г.д.к. и гексагональной плотно упакованной). Во всех случаях (за исключением Рь) самой низкой энергией обладает наблюдаемая экспериментально структура. При этом ряд модифицированных структур является не только невыгодным энергетически, но также и неустойчивым (отрицательные модули). Обсуждается зависимость энергии связи от объема. Для Na, K, Al и Рь подсчитано уравнение состояния $\Omega = \Omega(p)$ (нулевая изотерма). В качестве примера на рис. 1 приводятся результаты для Na и K (сплошная линия)^{/7/}. Кружки и крестики обозначают экспериментальные точки.

8. Глава восьмая посвящена исследованию фоновых кривых дисперсии для ряда конкретных металлов. Для Na и K кривые дисперсии подсчитаны в приближении нулевого порядка^{/5/}. Получено вполне разумное согласие с экспериментом. Это показывает, что члены второго порядка дают относительно малый вклад в частоты фононов для этих металлов. Тем самым выясняется, почему успех стандартной теории, не учитывающей всех членов второго порядка (см. главу 4), ограничивался только щелочными металлами.

Подробно исследованы фононы в гексагональных металлах^{/8/}: Be, Mg, Zn. В расчетах использовалась модель,

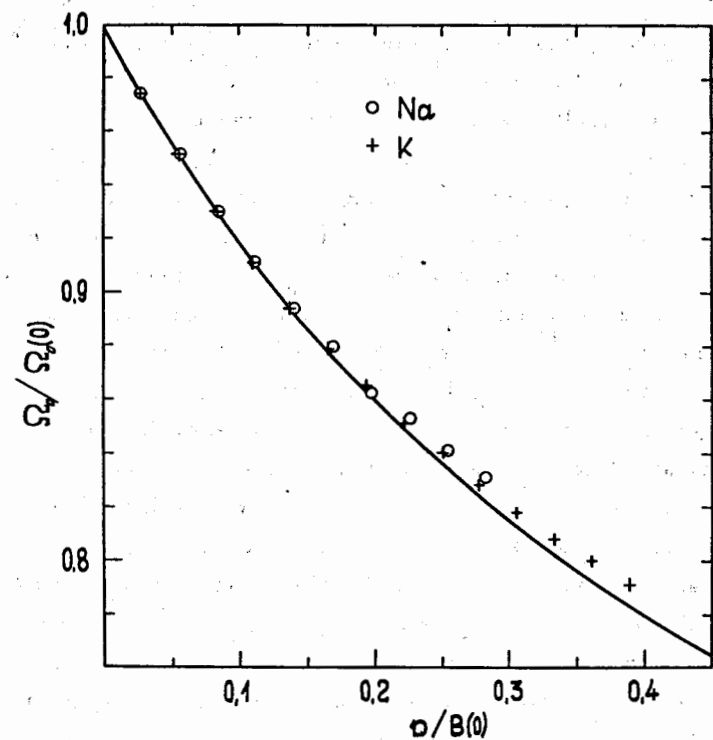


Рис. 1. Уравнение состояния для Na и K.

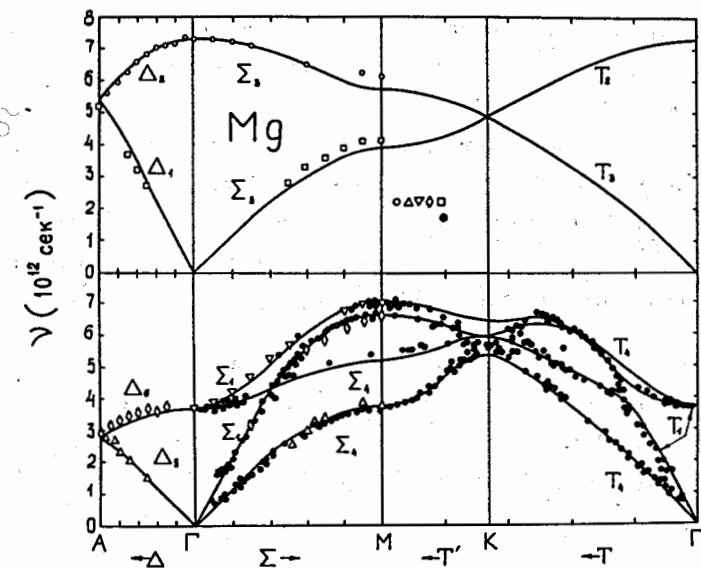


Рис. 2. Кривые дисперсии фононов в Mg.

примененная раньше Бровманом и Каганом для белого олова^{/2/}. Она заключается в том, что при построении динамической матрицы (3) члены $D_1 + D_{(2)}$ учитываются полностью согласно используемой теории, а вклад высших членов $D_{(3)} + D_{(4)} + \dots$ моделируется при помощи силовых констант, описывающих взаимодействие с ближайшими соседями (считается, что взаимодействие, соответствующее членам $D_{(3)} + \dots$, имеет короткодействующий характер). С использованием псевдопотенциала Хейне-Анималу^{/1/} подсчитан фононный спектр трех металлов сначала только для $D_{(4)} + D_{(2)}$, а потом и с включением модельной короткодействующей части. Три независимые силовые константы определялись с помощью определенных экспериментальных фононных частот. Накладывалось условие отсутствия анизотропных напряжений. В результате получено хорошее согласие с экспериментом для магния, и вполне разумное для бериллия и цинка. Из сравнения с результатами вычислений без учета короткодействия видна решающая роль последнего. Для Ве и Mg проведены расчеты также с модельным псевдопотенциалом. Два параметра потенциала и три силовые константы отыскиваются в рамках обратной задачи. Полученные результаты хорошо согласуются со сложным экспериментальным спектром (рис. 2). Аналогичным образом получены фононные кривые дисперсии для Al и Pb.

Основные результаты, полученные в диссертации, опубликованы в работах^{/5,7,8,9/} и доложены на Международной конференции по неупругому рассеянию нейтронов в Копенгагене (1968)^{/8/}, а также на II Всесоюзной конференции по теории твердого тела в Москве (1969)^{/6,10/}.

Л и т е р а т у р а

1. У. Харрисон. "Псевдопотенциалы в теории металлов", Изд. "Мир", 1968.
2. Е.Г. Бровман, Ю. Каган. ЖЭТФ, 52 (1967) 557.

3. Ю. Каган, Е.Г. Бровман. "Neutron Inelastic Scattering" (Proc. Symp. Copenhagen) v.I, p.3, Vienna, 1968.
4. Е.Г. Бровман, Ю. Каган, ЖЭТФ, 57, (1969) 1329.
5. Е.Г. Бровман, Ю. Каган, А. Холас. ЖЭТФ 57 (1969), 1635.
6. Е.Г. Бровман, Ю. Каган, А. Холас. Вторая Всесоюзная конференция по теории твердого тела, 14-21 декабря 1969 г., тезисы докладов, стр. 14, Москва, "Наука", 1969.
7. Е.Г. Бровман, Ю. Каган, А. Холас. Письма в ЖЭТФ, 10 (1969), 45.
8. Е.Г. Бровман, Ю. Каган, А. Холас. "Neutron Inelastic Scattering" (Proc. Symp. Copenhagen) v.1, p.165, Vienna 1968; ФТТ, 11 (1969) 896.
9. Е.Г. Бровман, Ю. Каган, А. Холас. ФТТ 12 (1970) 1001.
10. А. Холас, Ю. Каган, Е.Г. Бровман. Вторая Всесоюзная конференция по теории твердого тела, Москва, 19-21 дек. 1969 г., тезисы докладов, стр. 37, Москва, "Наука", 1969.

Рукопись поступила в издательский отдел
15 апреля 1970 года.