

МЕТОД ФУНКЦИИ ГРИНА ЖИДКОГО МЕТАЛЛА В ПРИБЛИЖЕНИИ КОЛЛЕКТИВНЫХ ПЕРЕМЕННЫХ: ОЦЕНКА РЕЗУЛЬТАТИВНОСТИ

А.А. Мирзоев, А.Г. Воронцов.

e-mail: mirzoev@physics.tu-chel.ac.ru

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

ВВЕДЕНИЕ

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]

$$n(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}[\text{Sp}(G(E))] \quad (1)$$

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 [2] нахождения усредненной функции Грина, близки по духу приближению когерентного потенциала [3], 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 определен интерес представляет развитый в [4] альтернативный подход, основанный на методе коллективных переменных. Этот метод, давно и достаточно успешно используемый в теории жидкого состояния [5], 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. Можно ожидать, в связи с этим, что данный метод способен обеспечивать достаточную точность результатов. Однако проверить его точность путем сравнения с экспериментальными данными довольно сложно, поскольку точность результатов определяется не только самим методом, но и точностью задания параметров гамильтониана сильной связи, которые для жидких металлов пока не установлены с достаточной достоверностью. По этой причине в данной работе точность метода оценивается путем сравнения рассчитанной электронной структуры с результатами численного моделирования для одних и тех же параметров гамильтониана сильной связи. Используемый метод моделирования основан на численном решении уравнения Шредингера методом рекурсии [6] для модельной аморфной системы,

построенной методами молекулярной динамики или Монте-Карло межионные корреляции в которой близки к реальной жидкой системе. Данный численный метод многократно использовался для анализа как электронного[6] так и фононного[7] спектра аморфных металлов и его результаты хорошо воспроизводят экспериментальные данные.

1. РАСЧЕТ ПЛОТНОСТИ СОСТОЯНИЙ

Предложенный в работе [4] способ суммирования ряда теории возмущений приводит к компактному интегральному уравнению для собственно энергетической части функции Грина:

$$\Sigma(k, E) = \frac{\Omega}{N(2\pi)^3} \int \frac{H(k)H(k')S(|\bar{k}'-\bar{k}|)}{E - H(k') - \Sigma(k', E) + i\epsilon} d\bar{k}', \quad (2)$$

где $\Sigma(k, E)$ - собственно энергетическая часть функции Грина, $H(k)$ - Фурье образ матричных элементов метода сильной связи, описывающих взаимодействие между электронными оболочками различных атомов, $S(|k-k'|)$ - структурный фактор, N - число частиц в системе, Ω - ее объем.

Проведя расчет величины $\Sigma(k, E)$, можно получить плотность состояний по соотношению (1):

$$n(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left(\frac{\Omega}{N(2\pi)^3} \int \frac{d\bar{k}}{E - H(k) - \Sigma(k, E) + i\epsilon} \right). \quad (3)$$

В этой формуле подынтегральное выражение представляет собой усредненную функцию Грина, а операция интегрирования эквивалентна взятию следа.

Заметим, что в уравнении (1) от угловых переменных зависит только структурный фактор, поэтому оно допускает интегрирование по угловым переменным. Вводя новую функцию

$$U(k, k') = \frac{1}{k \cdot k'} \int_{|k-k'|}^{k+k'} y \cdot S(y) dy \quad (4)$$

получаем расчетное уравнение

$$\Sigma(k, E) = \frac{\Omega}{N(2\pi)^3} \int \frac{2\pi[k']^2 H(k) \cdot H(k') \cdot U(k, k')}{E - H(k') - \Sigma(k', E) + i\epsilon} dk'. \quad (5)$$

В силу того, что Σ является комплексной величиной, уравнение (5) 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 [8].

Отметим, что формально интеграл в (5) является расходящимся, но с физической точки зрения интегрирование должно вестись не по всему обратному пространству, а только по сферическому объему радиуса k_0 , содержащему ровно N электронных состояний. В кристалле на каждое электронное состояние приходится объем в k -пространстве, равный $(2\pi)^3/\Omega$ и, соответственно, $k_0 = (3\pi^2 N/\Omega)^{1/3}$. Однако для неупорядоченной структуры жидкого металла величина k_0 может быть отлична от этого значения. Поэтому мы полагали $k_0 = p_0 (3\pi^2 N/\Omega)^{1/3}$ и рассматривали p_0 , как некий подгоночный параметр, $1.0 < p_0 < 1.7$. Следует обратить также внимание на существование особенности в подынтегральном выражении при тех значениях k , когда $E - H(k') - \Sigma(k', E). \text{Re} \approx 0$, что требует тщательной проработки численной схемы интегрирования.

Сложное выражение для ядра интегрального уравнения не позволяет судить о сходимости в общем случае, но в большинстве ситуаций используемый метод Эйткена - Стеффенсена обеспечивает хорошую скорость сходимости.

Расчет был проведен для валентной s- зоны жидкого цезия при температуре 323 К, для которого структурный фактор и парная корреляционная функция достаточно точно и подробно известны [9]. В общем случае прямым способом определения параметров гамильтониана сильной связи является использование какого-либо метода квантовой теории металлов, например, метода ЛМТО [10], но, для простоты нами была использована известная параметризация В.Харрисона [11]:

$$\eta_{ss\sigma} = -1.40 . \quad (6)$$

Точность при решении системы определялась по разности двух последовательных приближений в каждой точке разбиения. Функция $\Sigma(k)$ считалась найденной, если эта разность не превышала 0.01эВ (~1%). Интегралы, вдали от особой точки, находились по формуле трапеций, что, так же давало ошибку порядка 1%. Окончательное выражение для плотности состояний, накапливающее погрешности, оказывалось не удовлетворяющим условию нормировки на 3-4%. Эта величина и определяет точность результатов.

Для анализа эффективности рассматриваемого метода плотность состояний жидкого цезия была рассчитана также численно методом рекурсии [12] с теми же самыми параметрами гамильтониана сильной связи. Метод рекурсии позволяет определить как усредненную электронную структуру неупорядоченной системы, так и ее локальные флуктуации, включая электронные характеристики атомов отдельных компонент и образуемых ими кластеров [6]. Атомная структура жидкого цезия моделировалась на основе тех же экспериментальных данных [9] методами обратного Монте-Карло (ОМК) и методом молекулярной динамики (МД) и была любезно предоставлена нам Д.К. Белашенко.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Результаты проделанных расчетов представлены на рис.1. Видно, что рассматриваемый метод функции Грина позволяет достаточно точно определить положение и ширину зоны, а также правильно передает ход кривой плотности состояний.

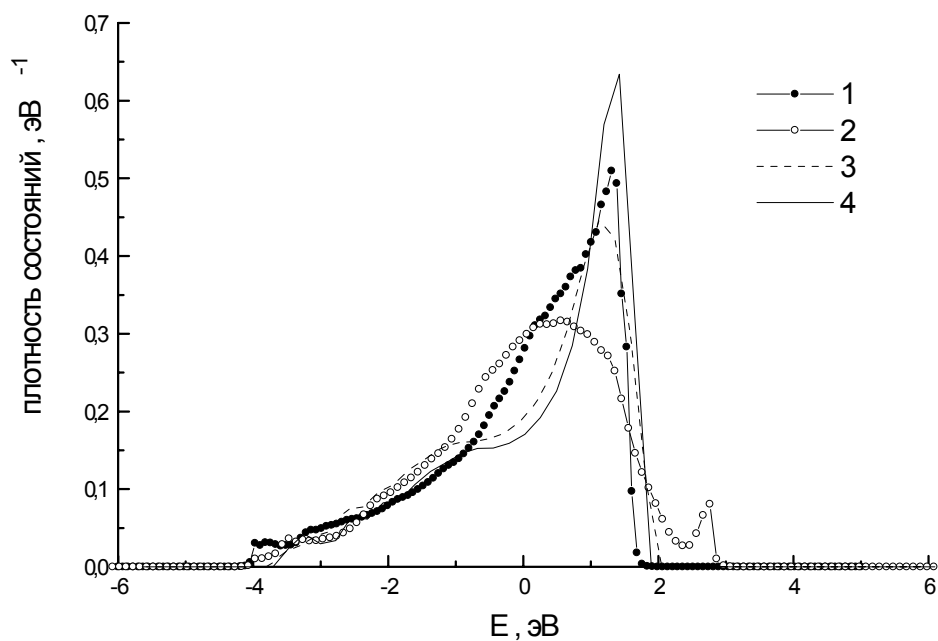


Рис.1. Плотность электронных состояний жидкого цезия при температуре 323 К для различных вариантов расчета: 1- метод рекурсии, ОМК; 2- метод рекурсии, МД; 3-метод ФГ, $\rho_0=1.6$; 4- Метод ФГ, $\rho_0=1.67$.

Наилучшее согласие достигается 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. Для того, чтобы выявить особенности двух указанных конфигураций проведено сравнение статистико-геометрических характеристик моделей ОМК и МД методом многогранников Вороного.

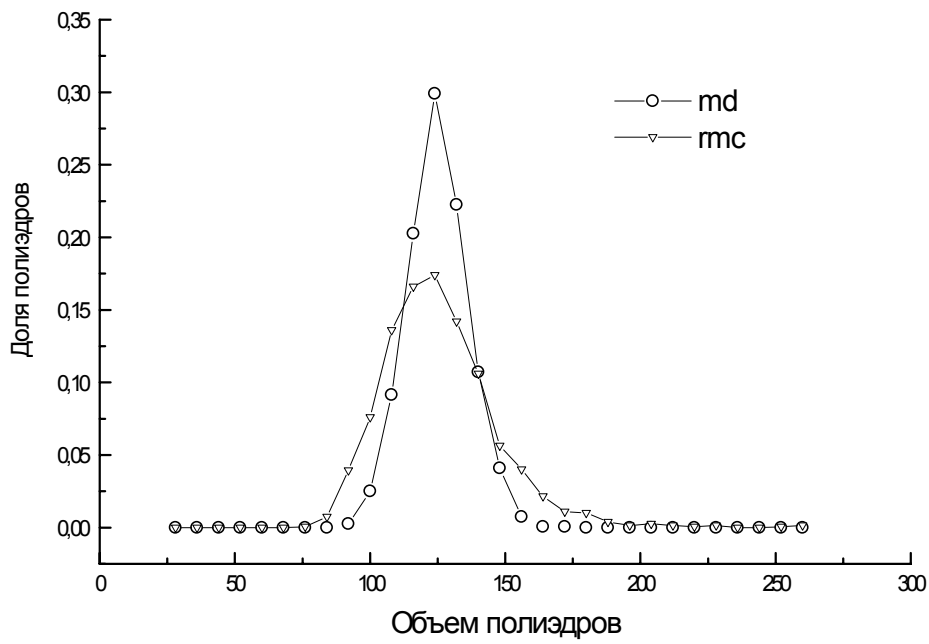


Рис.2. Распределение многогранников Вороного для структурных моделей, полученных методами ОМК и МД по объему.

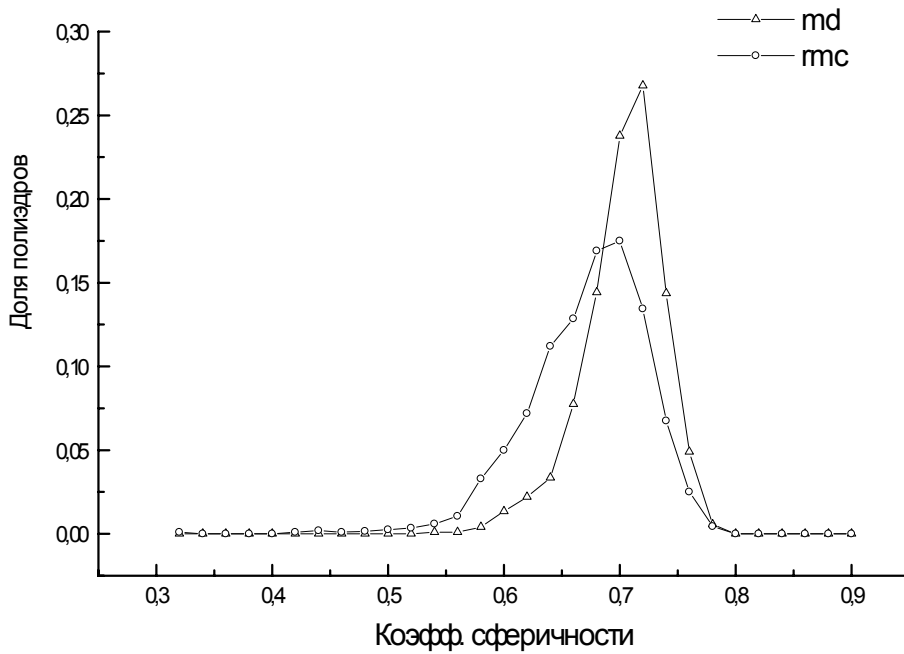


Рис.3. Распределение многогранников Вороного для структурных моделей, полученных методами ОМК и МД, по коэффициенту сферичности.

Показано, что структурная модель, полученная методом обратного Монте Карло имеет более широкий спектр распределения всех параметров полиэдров Вороного, чем модель построенная методом молекулярной динамики. В качестве примера на рис.2 и 3 приведены распределения многогранников Вороного указанных конфигураций по объему и коэффициенту сферичности. Это позволяет сделать вывод о меньшей структурированности (или большей «хаотичности») атомной конфигурации в методе ОМК. Таким образом, мы получаем косвенное указание на то, что использование метода коллективных переменных может приводить к завышению хаотичности структуры жидкого металла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена оценка эффективности предложенного в [4] метода расчета электронной структуры жидких металлов. На примере жидкого цезия показано, что данный метод позволяет получать правильную величину и поведение кривой плотности состояний, в хорошем согласии с результатами численных расчетов. Получено указание на то, что структура жидкого металла, получаемая в приближении коллективных переменных, близка к структурной модели, возникающей в методе ОМК, т.е. обладает повышенной хаотичностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Займан Дж. -Модели беспорядка// М.: Мир, 1982. -592 с.
2. Changfu L., Singh V.A., Roth L.M. -Evaluation of some effective medium theories for liquid and amorphous metals// Phys.Rev. B. 1987. V.35. N15. P.7898-7901.
3. Эллиот Р., Крумхансл Дж., Лис П. -Теория и свойства неупорядоченных материалов// М.: Мир, 1977. С.13-136.
4. Мирзоев А.А. -Электронная структура и высокотемпературный магнетизм 3d металлов и сплавов в неупорядоченном состоянии// Канд.дисс. 1982. УПИ. Свердловск.
5. Марч Н.Х., Тоси М. -Движение атомов в жидкости// М.: Metallurgy, 1980. -306 с.
6. Haydock R.-The recursive solution of the Shrodinger equation// Solid State Physics, V.35. 1980. P.215-293.
7. Hafner J. -Structure and vibrational dynamics of metallic glass $\text{Ca}_{70}\text{Mg}_{30}$ // Phys.Rev. B. 1983. V.27. N2. P.678-695.
8. Верлань А.С., Сизиков В.С. -Интегральные уравнения: методы, алгоритмы, программы. Справочное пособие// Киев: Наукова думка, 1986. -542 с.
9. Winter R. Hensel F. -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.
10. Andersen O.K., Jepsen O., Glotzel D. -Highlights of Condensed-Matter Theory// Amsterdam-New-York: North-Holland, 1985. P.59-12.
11. Харрисон У. -Электронная структура и свойства твердых тел. т.1// М.: Мир, 1983. -381 с.

12. Мирзоев А.А., Гельчинский Б.Р., Бушуев А.С. -Некоторые возможности метода рекурсии для изучения электронных и фононных спектров конденсированных сред// Высокотемпературные расплавы. 1997. N1. С.17-25.