

Энергия связи, фононные спектры и термодинамические свойства элементов со структурами A_1, A_2, A_3, A_4 —Al, Cu, V, Ti, Mg, Si, Sn

© Н.Н. Сирота, И.М. Сирота*, Т.М. Сошнина, Т.Д. Соколовский**

Московский государственный университет природообустройства,
Москва, Россия

*Институт проблем управления Российской академии наук,
Москва, Россия

**Институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Белоруссии,
220072 Минск, Белоруссия

(Поступила в Редакцию 10 октября 2000 г.
В окончательной редакции 26 января 2001 г.)

Рассчитаны зависимости энергии связи-атомизации от расстояния между ближайшими атомами элементов Al, Cu, Ti(A_2), V, Mg, Ti(A_3), Si, Sn методами, основанными на статистической теории атома Томаса–Ферми–Дирака–Гамбоша. Полученные зависимости аппроксимированы выражением в форме потенциала Ми–Грюнайзена. Исходя из модели твердого тела Борна–Кармана и пользуясь подходом Борна–Кармана–Блекмана–де Лоне, рассчитаны фононные спектры, по которым определены температурные зависимости теплоемкости, свободной и внутренней энергии исследуемых элементов. Рассчитанные значения энергии атомизации, равновесных ближайших межатомных расстояний и температурные зависимости теплоемкости находятся в согласии с экспериментальными данными.

Проблемы количественного расчета по атомным константам энергии связи, фононных спектров, термодинамических свойств элементов с разными типами структур относятся к числу наиболее актуальных в физике твердого тела. Наряду с квантово-механическими методами, базирующимися на соотношениях Хартри–Фока, в настоящее время интенсивно развиваются методы расчетов, использующие выражения теории неоднородного электронного газа, функционала электронной плотности и теорему Коулсона–Хохенберга–Кона–Шема. Некоторые из этих методов освещены в обзорах Н. Марча, В. Кона, П. Вашишта, С. Лундквиста, А. Уильямса, У. Барта, Н. Ланга [1].

С помощью методов, основанных на статистической теории атома Томаса–Ферми–Дирака–Гамбоша [2–4], оказалось возможным достигнуть практически сходных результатов расчетов при существенном упрощении вычислений.

Энергия связи между двумя атомами складывается из кулоновского взаимодействия остовов атома u_c , энергии электростатического взаимодействия электронов u_e , корреляционной энергии вследствие взаимодействия электронов с антипараллельными спинами u_ω , энергии экранирования ионов u_n , кинетической u_k и обменной u_a энергий электронов в объеме межатомной связи

$$u = u_c + u_e + u_\omega + u_n + u_k + u_a + \dots \quad (1)$$

При взаимодействии нейтральных атомов одного сорта первый член правой части равен нулю. Как особенно четко показал Гамбош, сумма $u_e + u_n = u_s$ по модулю практически равна половине кинетической энергии электронов, образующих связь $u_s = \frac{1}{2} u_k$. В отличие от положительной кинетической энергии обменная энергия u_a и энергия u_s имеют отрицательный знак. В таком случае энергия парной связи атомов одного сорта выражается как $u = (1/2)u_k - u_a$.

Обменная энергия Дирака и кинетическая энергия электронного газа выражаются через электронную плотность ρ в объеме связи. Как было показано в [1,5], градиентные поправки неоднородного электронного облака связи малы и ими можно пренебречь.

В приближении Томаса–Ферми–Дирака–Гамбоша парная связь атомов А–В, обусловленная кинетической u_k , обменной u_a и корреляционной u_ω энергиями электронного газа в объеме связи, равна

$$u = \frac{1}{2} \kappa_k \int [(\rho_A + \rho_B)^{5/3} - \rho_A^{5/3} - \rho_B^{5/3}] dv - \kappa_a \int [(\rho_A + \rho_B)^{4/3} - \rho_A^{4/3} - \rho_B^{4/3}] dW, \quad (2)$$

где $\kappa_k = 2.871$ а. у., $\kappa_a = 0.7381$ а. у. (без учета u_ω), $\kappa_{a'} = 0.8349$ а. у. (с учетом u_ω).

Заметим, что на половине длины парной связи $\delta/2$ атомов А, В в точках, равноудаленных от центров этих атомов, $\rho_{A1/2} = \rho_{B1/2} = \rho_{1/2}$.

Объемная плотность суммарной энергии в данной точке на половине длины связи

$$\left(\frac{du}{dV}\right)_{1/2} = -0.52\kappa_a\rho_{1/2}^{4/3} + 0.587\kappa_k\rho_{1/2}^{5/3}. \quad (3)$$

Результирующие электронные плотности орбиталей, образующих связь, описываются либо в форме выражений Слейтера, либо в форме функции Гаусса, пользующейся широким распространением. В этом случае электронная плотность в зависимости от расстояния r от центра атома может быть представлена выражением $\rho = A \exp(-\gamma r^2)$ (коэффициент γ пропорционален обратной величине квадрата радиуса связывающей орбитали). При N -числе электронов атома, участвующих

в связи, предэкспоненциальный множитель A определяется из условия нормировки

$$A = \frac{N\gamma^{1.5}}{2\pi\Gamma(1.5)} = 0.1796N\gamma^{1.5}. \quad (4)$$

На половине длины связи расстояние r до любой точки электронного облака связи, расположенной на нормали к связи на расстоянии y от нее, определяется из условия $r^2 = (\delta/2)^2 + y^2$.

Тогда линейная плотность энергии связи на половине ее длины $\delta/2$ равна

$$\begin{aligned} \left(\frac{du}{d\delta}\right)_{1/2} &= -0.52\kappa_a A^{4/3} \exp\left[-\frac{4}{3}\gamma\left(\frac{\delta}{2}\right)^2\right] \\ &\times 2\pi \int_0^\infty y \exp\left(-\frac{4}{3}\gamma y^2\right) dy + 0.587\kappa_k A^{5/3} \\ &\times \exp\left[-\frac{5}{3}\gamma\left(\frac{\delta}{2}\right)^2\right] 2\pi \int_0^\infty y \exp\left(-\frac{5}{3}\gamma y^2\right) dy \\ &= -0.52\kappa_a A^{4/3} \exp\left[-\frac{4}{3}\gamma\left(\frac{\delta}{2}\right)^2\right] \\ &\times \frac{3\pi}{4\gamma} \left\{ 1 - \frac{4}{5} \frac{0.587\kappa_k}{0.52\kappa_a} A^{1/3} \exp\left[-\frac{1}{3}\gamma\left(\frac{\delta}{2}\right)^2\right] \right\}. \quad (5) \end{aligned}$$

Распределение линейной плотности энергии связи вдоль линии связи l аппроксимируется функцией вида $\sin^2 \varphi$, в которой $\varphi = 2\pi l/\delta$. При этом энергия парной связи u_i определяется интегрированием линейной плотности вдоль линии связи

$$u_i = \int \left(\frac{du}{d\delta}\right)_{1/2} \sin^2 \varphi d\varphi. \quad (6)$$

После введения коэффициента $1.06 = (1/2)(\kappa'_a - \kappa_a)/\kappa_a$ частично учитывающего роль U_ω , полная энергия парной связи в данной координатной сфере i кристалла элемента j будет

$$\begin{aligned} u_{ji} &= -0.152\gamma N^{4/3} \exp\left[-\frac{4}{3}\gamma\left(K_i \frac{\delta}{2}\right)^2\right] \\ &\times \left\{ 1 - 1.982N^{1/3}\gamma^{1/2} \exp\left[-\frac{1}{3}\gamma\left(K_i \frac{\delta}{2}\right)^2\right] \right\} \quad (7) \end{aligned}$$

и при полной учете корреляционной энергии u_ω

$$\begin{aligned} u_{ij} &= -0.172\gamma N^{4/3} \exp\left[-\frac{4}{3}\gamma\left(K_i \frac{\delta}{2}\right)^2\right] \\ &\times \left\{ 1 - 1.752N^{1/3}\gamma^{1/2} \exp\left[-\frac{1}{3}\gamma\left(K_i \frac{\delta}{2}\right)^2\right] \right\}. \quad (8) \end{aligned}$$

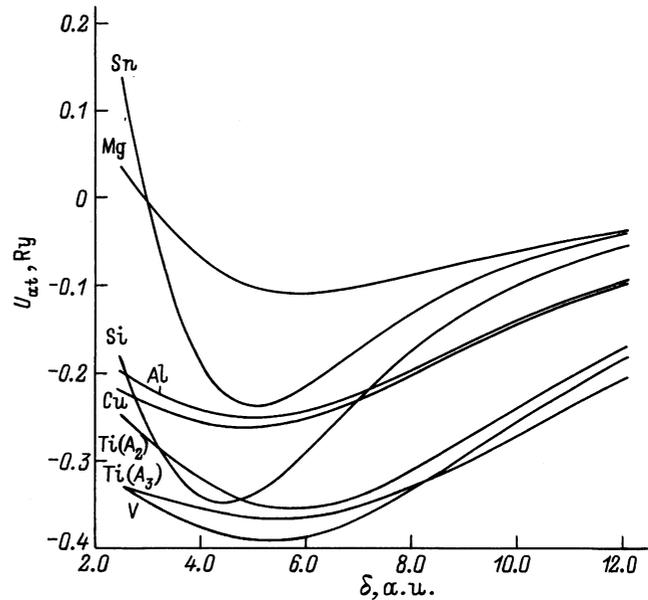


Рис. 1. Энергия атомизации в зависимости от ближайших межатомных расстояний.

Здесь δ_1 — длина связи между данным атомом с атомами первой координационной сферы, K_i — отношение радиуса i координационной сферы к радиусу первой сферы r_1 , $K_{ij} = (r_i/r_1)j$ элемента j .

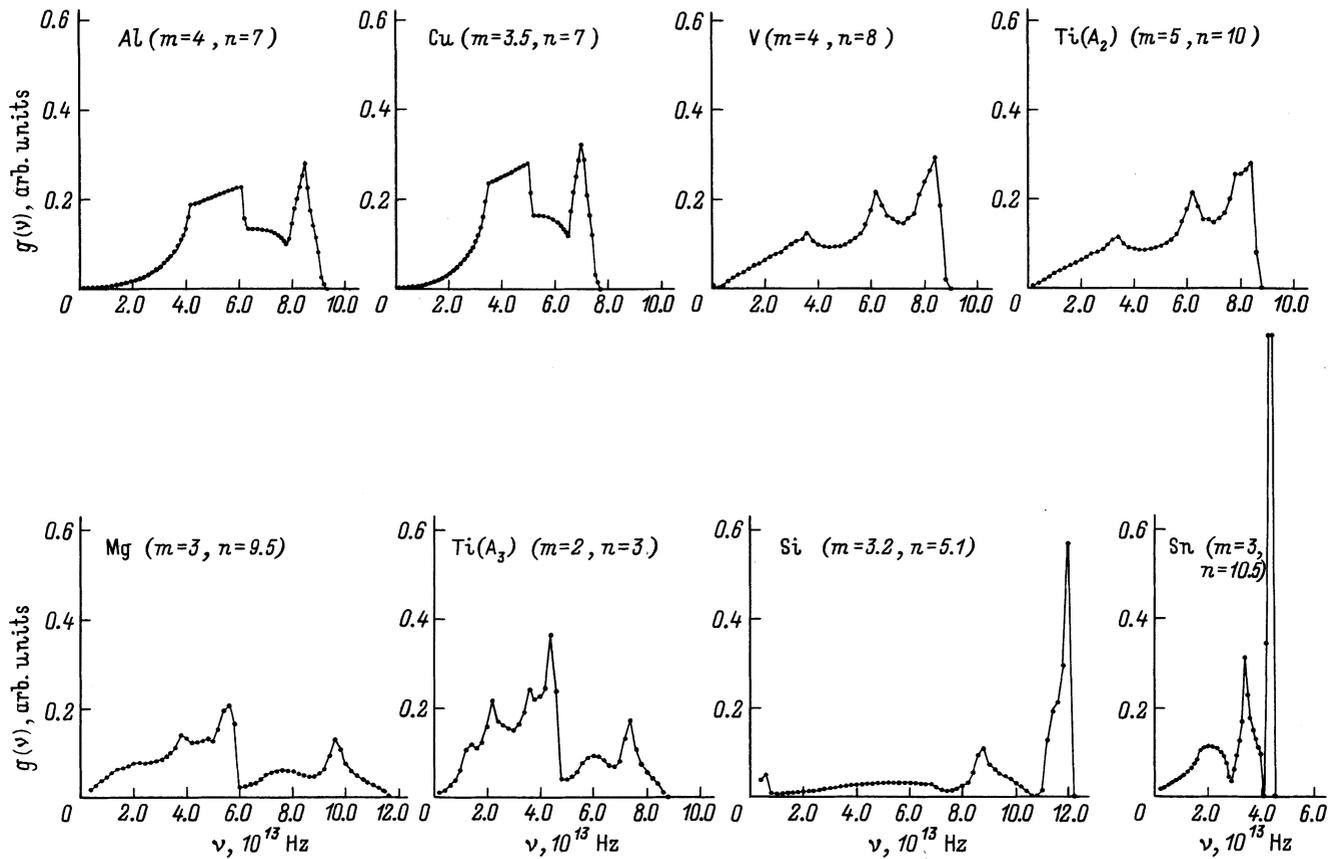
По существу, численные коэффициенты в выражении u_{ij} являются вариационными параметрами α, η ,

$$\begin{aligned} u_{ij} &= \alpha N^{4/3} \gamma \exp\left[-\frac{4}{3}\gamma\left(K \frac{\delta_1}{2}\right)^2\right] \\ &\times \left[1 - \eta N^{1/3} \gamma^{1/2} \exp\left[-\frac{1}{3}\gamma\left(K_i \frac{\delta_1}{2}\right)^2\right] \right]. \quad (9) \end{aligned}$$

Каждый атом элемента j взаимодействует с $z_{ij\text{eff}}$ атомами i координационной сферы. При этом $z_{ij\text{eff}}$ меньше

Таблица 1. Координационные числа z_i и отношения радиусов координационных сфер i к радиусу первой координационной сферы $K_i = \delta_i/\delta_1$ в структурах типов A_1, A_2, A_3, A_4

Тип структуры	Номер сферы							
		I	II	III	IV	V	VI	VII
A_1	z_i	12	6	24	12	24	8	48
	K_i	1	1.4142	1.7320	2.0	2.2361	2.4495	2.6457
A_2	z_i	8	6	12	24	8	6	24
	K_i	1	1.1547	1.6330	1.9148	2.0	2.3094	2.5166
A_3	z_i	12	6	2	18	12	6	12
	K_i	1	1.4142	1.6330	1.7321	1.9149	2.0	2.2361
A_4	z_i	4	12	12	6	12	24	16
	K_i	1	1.6330	1.9149	2.3094	2.5166	2.8284	3.0

Рис. 2. Фононные спектры $g(\nu)$ элементов.

z_{ij} соответственно коэффициенту экранирования

$$\xi = \left[1 - \sigma \left(\frac{z_i - 1}{K_{i-1}^2} + \dots + \frac{z_2}{K_2^2} + \frac{z_1}{K_1^2} \right) \right], \quad (10)$$

$$z_{i\text{eff}} = z_{ij} \left[1 - \sigma \left(\frac{z_i - 1}{K_{i-1}^2} + \dots + \frac{z_2}{K_2^2} + \frac{z_1}{K_1^2} \right) \right], \quad K_1 \equiv 1, \quad (11)$$

σ — относительное эффективное сечение атома ($\sigma \approx 1/40$).

Полная энергия связи кристалла, приходящаяся на один атом элемента j , равна

$$U_j = \sum z_{i\text{eff}} u_{ij}. \quad (12)$$

В табл. 1 приведены значения координационных чисел и отношение радиусов i -х координационных сфер к радиусу первой координационной сферы $K_i = r_i/r_1$ для кристаллов структуры типов A_1 (ГЦК), A_2 (ОЦК), A_3 (ГПУ), A_4 (алмаз). На рис. 1 показаны зависи-

Таблица 2. Тип структуры, число электронов связи N , энергия атомизации U_{at} , энергия атомизации, отнесенная к единице объема U_0 , атомная масса A , объем моля V , ближайшие межатомные расстояния δ , коэффициент γ , показатели степени m и n , принятые при расчетах для элементов Al, Cu, V, Ti(A_2), Mg, Ti(A_3), Si, Sn

Z	Элемент	Тип структуры	N	$-U_{\text{at}}$, kJ·mol ⁻¹	A	V, cm ³	Экспериментальные		Рассчитанные		Принятые при расчетах			[6]	
							$-U_{\text{at}}$, Ry	δ , a.u.	$-U_{\text{at}}$, Ry	δ , a.u.	γ	m	n	m	n
13	Al	A_1	3	326.4	26.98	10.00	0.2491	5.4122	0.252	5.1	0.110	4	7	4	7
29	Cu	A_1	3	338.32	95.54	7.11	0.2582	4.831	0.262	4.9	0.107	3.5	7	4	7
22	Ti	A_2	5	469.9	47.88	10.63	0.3587	5.5786	0.355	5.7	0.08	5	10	—	—
23	V	A_2	5	514.21	50.94	8.36	0.3925	5.0648	0.392	5.3	0.075	4	8	4	7
12	Mg	A_3	2	147.7	24.305	14.00	0.1127	6.0669	0.110	5.9	0.185	3	9.5	4	6
22	Ti	A_3	5	469.9	47.88	10.63	0.3587	5.5378	0.366	5.5	0.071	3.2	5.1	—	—
14	Si	A_4	4	455.6	28.08	12.04	0.3478	4.5478	0.348	4.5	0.106	3.2	5.1	(8)	(12)
50	Sn	A_4	4	302.1	118.72	16.29	0.2306	5.4342	0.238	5.1	0.126	3	10.5	3	10

мости $U(\delta)$ исследуемых элементов. Данные расчеты приведены в табл. 2.

Энергия связи кристаллов данного структурного типа в зависимости от ближайшего межатомного расстояния (радиуса первой координационной сферы в области $\delta > \delta_i$) с достаточной точностью может быть аппроксимирована выражением потенциала Ми–Грюнайзена

$$U = \frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n}, \quad (13)$$

$$U = \frac{U_0^{mn}}{n-m} \left[\frac{1}{m} \left(\frac{r_1}{r} \right)^m - \frac{1}{n} \left(\frac{r_1}{r} \right)^n \right]. \quad (14)$$

Воспользуемся этим выражением для расчета фоновых спектров и термодинамических свойств элементов со структурами типа $A_1(\text{Al}, \text{Cu})$, $A_2(\text{V}, \text{Ti}_\alpha)$, $A_3(\text{Mg}, \text{Ti}_\beta)$, $A_4(\text{Si}, \beta\text{Sn})$.

По кривым зависимости энергии атомизации $U_{\text{at}}(\delta)$ определяются показатели m и n в области изменения $U(\delta)$ при $\delta > \delta_1$.

Ранее Фюртом [6] по эмпирическим упругим и термическим константам были рассчитаны значения показателей степени m и n для большого числа элементов. Используемые нами при расчетах фоновых спектров и термодинамических свойств элементов значения m и n (табл. 2) несколько отличаются от данных [6].

В табл. 2 приведены экспериментальные [7] и рассчитанные значения U_{at} , $U_0 = U_{\text{at}}/V$, δ_1 , а также значения m и n [6] и использованные при расчетах.

Расчеты фоновых спектров исследуемых элементов проводились в приближении модели твердого тела Борна–Кармана [8,9] по методу Борна–Кармана–Блекмана–де Лоне путем решения секулярного уравнения с динамической матрицей Борна–Кармана

$$|D(q) - mw^2L| = 0, \quad (15)$$

где $D(q)$ — динамическая матрица, L — единичная матрица.

Устойчивое решение имеет место при положительных значениях всех частот, т.е. когда главные миноры матрицы положительны, $D > 0$.

Решение динамического уравнения, исходя из условий симметрии, производилось для 1/48 части первой зоны Бриллюэна. Учитывался вклад значений волновых векторов q в 10^6 точек обратной ячейки. Выбор точек осуществлялся методом Монте-Карло [10]. Корректирующие изменения в области крайних низких частот спектра не вводились.

Силовые постоянные де Лоне α_{ij} и β_{ij} определялись по функциональной зависимости $U(r)$, рассчитанной по аппроксимирующему выражению Ми–Грюнайзена. Согласно де Лоне [11,12],

$$\alpha_{ij} = \left(\frac{d^2 U_j}{dr^2} \right)_{r_i}, \quad (16)$$

$$\beta_{ij} = \frac{1}{r_i} \left(\frac{dU_j}{dr} \right)_{r_i}. \quad (17)$$

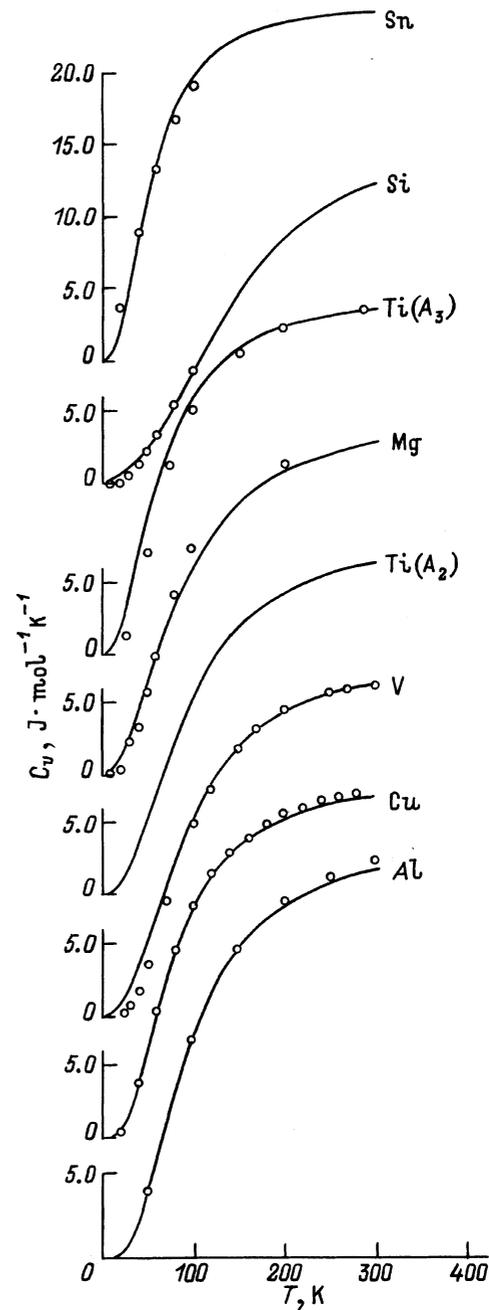


Рис. 3. Температурные зависимости теплоемкости $C_v(T)$, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. На кривые $C_v(T)$ нанесены экспериментальные точки.

Производные энергии связи по межатомному расстоянию берутся в точках, соответствующих радиусам i -й координационной сферы.

Аппроксимация $U(r)$ выражением потенциала Ми–Грюнайзена позволяет получить аналитические определения силовых постоянных [13]

$$\alpha_{ij} = \frac{mn(m+1)U_0}{n-m} K_{ij}^{-(m+2)} \left[1 - \frac{(n+m)}{(m+1)} K_{ij}^{-(n-m)} \right], \quad (18)$$

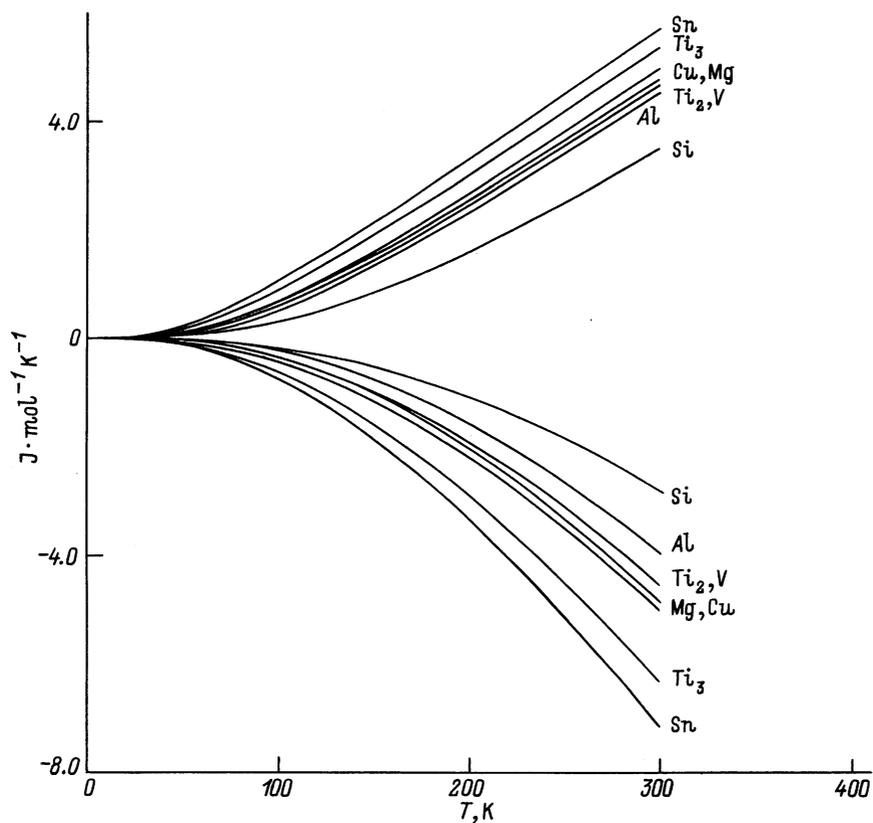


Рис. 4. Температурные зависимости свободной энергии Гельмгольца $F(T)$ (убывающие кривые), внутренней энергии $U(T)$ (растущие кривые).

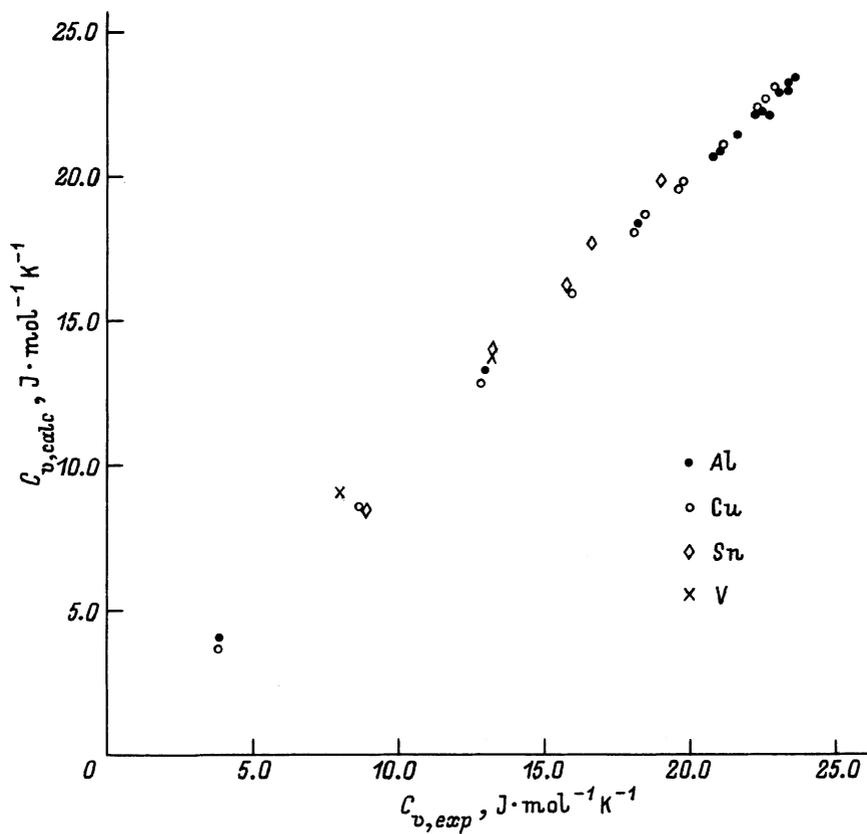


Рис. 5. Соотношение расчетных и экспериментальных значений $C_V(T)$.

$$\beta_{ij} = \frac{-mn}{(n-m)} \frac{U_{0j}}{r_{0j}} K_{ij}^{-(m+2)} \left[1 - K_{ij}^{-(n-m)} \right]. \quad (19)$$

Здесь U_{0j} — энергия атомизации элемента, отнесенная к объему моля, $r_{0j} \equiv r_{1j}$ — расстояние между ближайшими атомами в элементарной ячейке кристалла, m и n — показатели степени в выражении потенциала Ми–Грюнайзена данного элемента, $K = r_i/r_1$.

На рис. 2 показаны рассчитанные фоновые спектры $g_j(\nu)$ исследуемых элементов. Данные спектры находятся в согласии со спектрами элементов, для которых они были получены ранее [12,14].

По данным рассчитанных нами фоновых спектров для модификаций, указанных в подписях к рисункам, были найдены стандартные значения и температурные зависимости термодинамических свойств элементов (теплоемкости $C_v(T)$, внутренней энергии $U(T)$, свободной энергии Гельмгольца $F(T)$).

На рис. 3 показаны вычисленные значения теплоемкости $C_v(T)$. На рассчитанные кривые $C_v(T)$ нанесены экспериментальные точки [7,15,16]. На рис. 4 приведены рассчитанные кривые температурных зависимостей $U(T)$, $F(T)$. Как видно из приведенных рисунков, рассчитанные и экспериментальные значения $C_v(T)$ находятся в хорошем согласии.

Рис. 5 иллюстрирует соответствие экспериментальных и расчетных значений C_v в интервале изменений C_v от 0 до $24 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Как видно из рис. 3 и 5, рассчитанные и экспериментальные значения сравнительно хорошо согласуются в широком среднем интервале значений C_v . Некоторые отклонения наблюдаются при низких и высоких значениях C_v . Отклонения при малых значениях C_v , т.е. при низких температурах, могут быть связаны с наличием неточностей расчетов в области длинных волн. Как правило, крайняя левая часть фоновых спектров, рассчитанных в приближении модели кристалла Борна–Кармана, аппроксимируется дебаевской параболой. В приведенных в данной статье спектрах эта аппроксимация не использовалась, вклады электронной и магнитной составляющих в термодинамические функции также не учитывались ввиду их относительной малости. Незначительные отклонения при температурах выше 280 К требуют дальнейшего рассмотрения. По-видимому, они связаны с неучитываемой ангармоничностью колебаний, проявляющейся при повышенных температурах.

Результаты работы свидетельствуют об эффективности нового метода расчета $U(\delta)$ на основе статистической теории атома и о целесообразности использования аппроксимации $U(T)$ выражением потенциала Ми–Грюнайзена при надлежащих значениях m и n . Однако, по-видимому, эта аппроксимация в ее простейшем виде должна быть уточнена для веществ с отрицательным коэффициентом теплового расширения.

Список литературы

- [1] Теория неоднородного электронного газа / Под ред. С. Лундквиста и Н. Марча. Мир, М. (1987). 400 с.
- [2] П. Гамбош. Статистическая теория атома и ее применение / Под ред. К.П. Гурова. Изд-во иностр. лит., М. (1951). 399 с.
- [3] И.К. Дмитриева, Г.И. Плинов. Свойства атомов и ионов в свете статистической теории. НИТ, Минск (1991). 189 с.
- [4] N.N. Sirota, I.M. Sirota. Cryst. Res. Techn. **32**, 1, 143 (1997).
- [5] В. Кон, П. Вашишта. В сб.: Теория неоднородного электронного газа. Мир, М. (1987). С. 86.
- [6] R. Firth. Proc. Roy. Soc. **A193**, 922, 87 (1944).
- [7] Дж. Эмсли. Элементы. Мир, М. (1993). С. 256.
- [8] М. Борн, Х. Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток. ИЛ. М. (1958). 488 с.
- [9] А. Марадудин, Э. Монролл, Д. Вейсс. Динамическая теория кристаллических решеток в гармоническом приближении. Мир, М. (1965). 384 с.
- [10] N.N. Sirota, T.D. Sokolovsky. Chemical bond in Semiconductor and Solids. Consultants Bureau, N.Y. (1967). P. 139.
- [11] De Launay. Solid State Phys. **2**, 219 (1956).
- [12] S.C. Upadhyaya, J.C. Upadhyaya, R. Shyam. Phys. Rev. **B44**, 1, 122 (1991).
- [13] Н.Н. Сирота, И.М. Сирота, Т.М. Сошнина, Т.Д. Соколовский. ДАН **6** (2000).
- [14] Landolt–Bornstein. Tabellen. Gruppe III B. Bd 13. Springer, N.Y. (1981).
- [15] H. Zeise. Thermodynamik. Tabellen. S. Hirzel. Leipzig (1954). V. 3/1.
- [16] Физические величины / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоиздат, М. (1991).