

На правах рукописи

МИРЗОЕВ

Александр Аминулаевич



**МОДЕЛИРОВАНИЕ АТОМНОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ
СТРУКТУРЫ ТОПОЛОГИЧЕСКИ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ
СИСТЕМ В МЕТОДЕ СИЛЬНОЙ СВЯЗИ**

Специальность 02.00.04 – "Физическая химия"

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук**

Челябинск 1999

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

Научные консультанты: член-корр. РАН ВЯТКИН Г.Л.,
д.ф.-м.н. ГЕЛЬЧИНСКИЙ Б.Р.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор ПОЛУХИН В.А.;
доктор химических наук,
профессор ИВАНОВСКИЙ А.Л.;
доктор физико-математических наук,
профессор БУЧЕЛЬНИКОВ В.Д.

Ведущая организация – Московский государственный
технологический университет - МИСиС

Защита состоится 30 июня 1999 г., в 14 часов на заседании
специализированного совета Д053.13.03 при Южно-Уральском го-
сударственном университете.

Адрес: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И.Ленина, 76, ЮУрГУ,
ученый совет университета, тел. 39-91-23, факс 39-97-44.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ЮУрГУ.

Автореферат разослан 29 мая 1999г.

Ученый секретарь
специализированного совета,
доктор физ.-мат. наук



Б.Р. Гельчинский

Актуальность темы

Развитие современных технологий и вызванное этим широкое применение высокоэнергетических и высокотемпературных процессов настоятельно требует глубокого изучения физики жидкого и аморфного состояния. Поэтому в последнее время развернуты широкие исследования атомной и электронной структуры, межчастичных взаимодействий и их взаимосвязи с физическими свойствами для металлов и сплавов в жидкой и аморфной фазе. Так как большинство важнейших свойств металла определяется видом плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми, то одной из важнейших исследовательских задач является расчет электронной структуры неупорядоченных систем.

Последние годы были отмечены большими достижениями в развитии быстрых схем расчета электронной структуры кристаллов, использующих линейные МТ(muffin-tin) орбитали (ЛМТО). Контролируемость приближений, эффективность и высокая точность расчета (до 0,1 ридберга), возможность применения к любым сплавам (переходным и непереходным) - все это сделало данный метод (метод ЛМТО) одним из наиболее широко используемых в современной металлофизике. Дальнейшее развитие формализма этого метода дало возможность перейти к проведению расчетов в координатном пространстве, используя весьма локализованный и минимальный базисный ряд метода сильной связи, построенный из ЛМТО (т.н. СС-ЛМТО), открыло путь к созданию точного и эффективного метода расчета электронной структуры и свойств в неупорядоченных системах. Высокая точность метода СС-ЛМТО впервые позволяет поставить задачу об анализе взаимосвязи электронной и атомной структуры в неупорядоченных системах, энергетический барьер которых невелик и не разрешается надежно традиционными методами расчета.

В связи с этим актуальным направлением в области теоретических исследований строения и физико-химических свойств некристаллических систем является разработка методик их компьютерного моделирования с применением метода сильной связи, чему и посвящена настоящая работа.

Цель и задачи работы

Основной целью диссертации являлась разработка общего неэмпирического метода моделирования равновесной атомной и электронной структур неупорядоченных систем, позволяющий на основе данных дифракционного эксперимента проводить расчеты всех основных свойств исследуемого материала с количественной точностью. Это было достигнуто решением следующих основных задач:

1. Разработать аналитические методы расчета электронной структуры и свойств неупорядоченных систем методом функций Грина в подходе коллективных переменных.
2. Развить методику совместного применения методов компьютерного моделирования (методы обратного Монте-Карло и Реатто, метод многогранников Вороного) для восстановления и анализа атомной структуры топологически неупорядоченных систем по данным дифракционного эксперимента.
3. Применить метод рекурсии в сочетании с методом ЛМТО и разработанными дополнительно компьютерными программами для расчета атомных и электронных свойств некристаллических металлических систем.
4. Разработать метод, алгоритм и компьютерную программу структурного моделирования некристаллических бинарных систем, позволяющие по данным дифракционного эксперимента восстанавливать атомную структуру сплава, включая определение его парциальных структурных характеристик.

Научная новизна

В рамках квантовой механики и статистической термодинамики автором развита новая методика расчета и моделирования атомной и электронной структуры в методе сильной связи. Предлагаемый подход занимает промежуточное место между точным, но численным методом "ab-initio"-молекулярной динамики Кара-Паринеллю, и полуэмпирическими квантовохимическими моделями. Применение методов к жидким металлам и бинарным расплавам позволило объяснить и проанализировать закономерности поведения ряда их физико-химических свойств в широком диапазоне изменения температуры и состава. При этом впервые получены следующие результаты:

- Разработан метод аналитического расчета электронной структуры и свойств неупорядоченных систем методом функций Грина с использованием коллективных координат атомов.
- В рамках гамильтониана Хаббарда методом функций Грина построена теория парамагнитной восприимчивости металлов с узкими зонами, позволяющая описать переход ее температурной зависимости от кюри-вейссовского к паулиевскому типу при отклонении заполнения зоны от половинного. Применение данной теории к жидкому цезию позволило объяснить поведение парамагнитной восприимчивости в широком температурном диапазоне вплоть до критической точки.
- Разработана методика совместного моделирования электронной и атомной структур на базе сочетания методов обратного Монте-Карло, многогранников Вороного и ЛМТО-рекурсии.
- Двумя независимыми методами (методом обратного Монте-Карло и методом Реатто [1]) построены компьютерные модели структуры расплавов цезия во всем диапазоне их существования. Анализ методом многогранников Вороного показал идентичность построенных моделей и по-

зволлил, в том числе, уточнить температурную зависимость параметров ближнего порядка в жидком цезии.

- На основе метода рекурсии разработана программа для расчетов спектров коллективных колебаний и скорости звука жидких металлов. С ее помощью удалось построить адекватную модель, объясняющую поведение колебательных спектров и скорости звука жидкого цезия в широком диапазоне температур.
- Проведен расчет электронной структуры жидкого цезия первопринципным методом "ЛМТО-рекурсия". На основе полученных результатов и найденных параметров ближнего порядка удалось объяснить поведение электропроводности жидкого цезия в области перехода металл- диэлектрик.
- Разработана программа расчета энергии связи атома в кристаллической и неупорядоченной среде методом рекурсии. На основе данной программы определен спектр значений энергий связи атомов Li и Si в расплаве $Li_{80}Si_{20}$.
- Предложен метод структурного моделирования бинарных расплавов на основе данных дифракционного эксперимента, позволяющий в том числе восстанавливать парциальные структурные факторы системы. Проведена апробация метода на примере системы с сильным взаимодействием компонентов - расплава $Li_{80}Si_{20}$.

Публикации. По результатам диссертации опубликовано 35 работ, в том числе одна монография.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 6 глав и заключения.

На защиту выносятся следующие результаты:

1. Метод расчета плотности состояний жидких металлов методом функций Грина в приближении коллективных переменных.

2. Метод расчета магнитной восприимчивости жидких переходных металлов и расплавов при околоритических температурах.

3. Методика совместного моделирования электронной и атомной структур на базе сочетания методов обратного Монте-Карло, многогранников Вороного и ЛМТО-рекурсии.

4. Пакет программ для расчетов широкого круга физических свойств: плотности электронных состояний, спектров коллективных колебаний и скорости звука, электропроводности, магнитной восприимчивости и энергии связи атомов в топологически неупорядоченных металлических системах.

5. Метод структурного моделирования бинарных расплавов на основе данных дифракционного эксперимента, позволяющий в том числе восстанавливать парциальные структурные характеристики системы.

Научная и практическая ценность работы. На базе квантово-механических и статистико-термодинамических принципов и методов реализован общий подход для расчета атомной и электронной структур неупорядоченных систем, позволяющий описывать поведение некристаллических материалов в различных условиях.

Разработаны алгоритмы и созданы программы для расчетов широкого круга физических свойств неупорядоченных металлических систем, которые могут быть использованы для интерпретации результатов экспериментальных исследований.

Разработанная теория может быть использована для прогнозирования свойств некристаллических материалов, в том числе с сильным взаимодействием компонентов, в широком диапазоне температур и концентраций.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на Всесоюзных и Всероссийских конференциях «Строение и свойства металлических и

шлаковых расплавов» (Свердловск, 1980; Екатеринбург, 1994, 1998); Всесоюзной конференции по физике магнитных явлений (Харьков, 1979); XI Всесоюзном семинаре по аморфному магнетизму (Красноярск, 1980); VII Всесоюзной конференции «Механизмы релаксационных явлений в твердых телах» (Воронеж, 1981); Всероссийской конференции «Физическая химия и технология в металлургии» (Екатеринбург, 1996); IV конференции стран Содружества «Современный физический практикум» (Челябинск, 1997); XXVII Международной зимней школе-симпозиуме «Коуровка 98»; на Всероссийском семинаре «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов» (Курган, 1996, 1998); на научных семинарах ИФМ УрО РАН (Екатеринбург), кафедры общей и теоретической физики ЮУрГУ; на международных конференциях «Ninth International Conference on Liquid and Amorfous Metals» (Chicago, IL, USA, 1995), «Tenth International Conference on Liquid and Amorfous Metals» (Dortmund, Germany, 1998).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Ведении обоснована актуальность темы, ее научное и практическое значение, сформулированы цель и задачи работы, дана краткая характеристика основных разделов диссертации.

В первой главе диссертации рассмотрена проблема самосогласованного расчета электронной и атомной структур неупорядоченных систем. Обозначены основные этапы развития теории некристаллических веществ. Дан обзор существующих подходов к проблеме моделирования таких систем, рассмотрены современные методы расчета электронной структуры и межчастичных взаимодействий в жидких и аморфных металлах и сплавах.

Кратко рассмотрена теория функционала плотности (ТФП) и система уравнений Кона-Шэма. Отмечено, что разработка ТФП позволила дать ясную картину механизма образования металлической связи и достаточно точно рассчитывать распределение плотности и полную энергию системы электронов в атомах, не используя никаких других параметров, кроме атомного номера, что послужило основой развития т.н. "ab initio" расчетных методов. В частности, развитие «ab initio» молекулярной динамики Кара-Паринелло позволило для систем из нескольких десятков атомов рассчитать из первых принципов полный набор квантовых многочастичных сил, действующих между атомами, и определить равновесную атомную конфигурацию, как функцию температуры и давления. Однако метод требует огромных вычислительных ресурсов и, поэтому, может использоваться для моделирования систем из небольшого (до сотни) числа атомов. Другой недостаток метода в том, что результаты получаются как итог прямой численной процедуры, в которой скрыта вся физика явления. Это существенный недостаток, поскольку предсказательная сила любого метода определяется возможностью интерпретации результатов в рамках достаточно ясной физической модели, позволяющей упорядочить расчетные данные, провести их сопоставление с экспериментом, развить далее теорию рассматриваемых явлений.

Указывается, что такими свойствами обладает метод сильной связи, который использует минимальный набор базисных функций, в силу чего экономичен в вычислительном отношении. Метод позволяет моделировать системы из нескольких тысяч атомов. Для металлов с широкой зоной, где атомные орбитали перекрываются с соседями второй и третьей координации, это преимущество не является определяющим, и метод уступает по точности методу псевдопотенциала. Однако для узкозонных систем, жидких металлических сплавов с сильным взаимодействием, систем с локальными и протяженными дефектами данный подход является предпочти-

тельным. Все параметры метода легко интерпретируются в рамках ясной и детально проработанной модели химической связи.

Сделан вывод о том, что в настоящий момент совместное использование метода рекурсии для расчета зонной структуры и метода ЛМТО для построения локализованного и полного базисного ряда, позволяет обосновать или уточнить практически все приближения метода сильной связи и, тем самым, превращает данный метод в эффективный первопринципный подход к изучению электронной структуры неупорядоченных металлических систем.

Для моделирования ближнего порядка в некристаллических материалах не менее важной, чем задача определения основного (равновесного) состояния системы, является задача об определении энергии различных атомных конфигураций в бинарных сплавах. Рассмотрены существующие подходы в теории атомного упорядочения в бинарных растворах.

Отмечается, что благодаря методам вариации кластеров в теории упорядочения для кристаллических систем наблюдается существенный прогресс. Перенесение этих идей на топологически неупорядоченные системы встречает множество трудностей. Поэтому констатируется, что развитие теории упорядочения для бинарных некристаллических материалов является актуальной проблемой.

Вторая глава диссертации посвящена аналитическому расчету плотности электронных состояний и магнитной восприимчивости жидких металлов методом функции Грина.

Отмечается, что большинство известных методов нахождения функции Грина неупорядоченных систем основаны на формальном расщеплении функций более высокого порядка, что не позволяет проанализировать и сделать приемлемой точность получаемых результатов. Автором развивается альтернативный подход, основанный на использовании коллективных переменных $\rho(\vec{k}) = \frac{1}{N} \sum_I \exp(i\vec{k}\vec{R}_I)$ в методе сильной связи.

Известно, однако, что в реальных жидких металлах коллективные колебания являются быстро затухающим колебаниями, даже при небольших значениях волнового вектора. В работе С.П.Довгопола [1] показано, что, тем не менее, равновесное распределение коллективных переменных остается гауссовым, причем параметр этого распределения прямо связан со структурным фактором $S(k)$ жидкого металлах [3]:

$$\langle |\delta\rho(\vec{k})|^2 \rangle = N^{-1} S(k).$$

Усреднение бесконечного ряда для функции Грина сводится к вычислению моментов вида $\langle \delta\rho(\vec{k}_1)\rho(\vec{k}_2)\dots(\vec{k}_n) \rangle$. Использование гауссова распределения приводит к стандартной фейнмановской диаграммной технике, допускающей самосогласованное решение в виде уравнения для собственно-энергетической части функции Грина:

$$\Sigma_1(z) = \frac{\Omega}{N(2\pi)^3} H(k) \int \frac{H(k') S(|\vec{k} - \vec{k}'|)}{z - E_0 - H(k') - \Sigma_1(z)} d\vec{k}',$$

где $H(k)$ -фурье-образ матричного элемента гамильтониана $H_{\alpha\beta}(\vec{R} - \vec{R}') = \langle \alpha_n | \hat{H} | \beta_{n'} \rangle$.

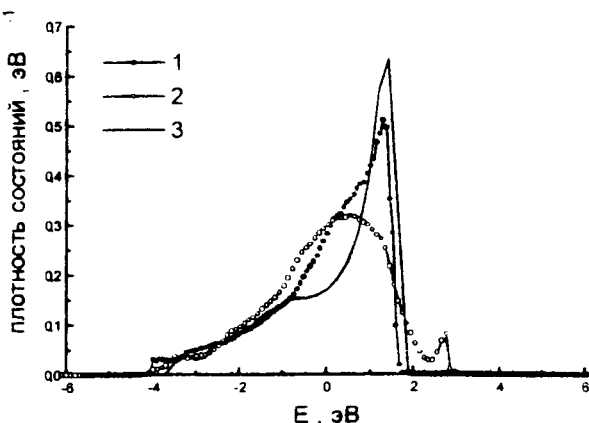


Рис.1. Плотность электронных состояний жидкого цезия при температуре 323 К для различных вариантов расчета: 1 — метод рекурсии ОМК; 2 — метод рекурсии МД; 3 — метод ФГ

Это уравнение является основным в предлагаемом подходе. Можно ожидать, что метод способен обеспечивать достаточную количественную точность результатов расчета. В данной работе точность метода оценивается путем сравнения результатов расчета электронной структуры с аналогичными результатами численного моделирования методом рекурсии для одних и тех же параметров гамильтониана сильной связи. Расчет был проведен для валентной s -зоны жидкого цезия при температуре 323 К, атомная структура которого моделировалась методами обратного Монте-Карло (ОМК) и молекулярной динамики (МД).

Результаты проделанных расчетов представлены на рис. 1. Видно, что предлагаемый аналитический метод позволяет достаточно точно определить положение и ширину зоны, а также правильно передает ход кривой плотности состояний. Наилучшее согласие достигается между кривыми 1 и 3, что свидетельствует о том, что усредненная атомная конфигурация жидкого металла, задаваемая приближением коллективных переменных, ближе к модели структуры, получаемой в методе обратного Монте Карло.

Метод функции Грина применен также для расчета восприимчивости металлов с узкой наполовину заполненной зоной проводимости. Уменьшение плотности жидких щелочных металлов по мере приближения к критической точке приводит к сужению зоны проводимости. При этом отношение ширины зоны Δ к энергии кулоновского отталкивания электронов на одном узле U становится малой величиной. Как известно, именно малость этого отношения для большинства переходных металлов обуславливает сложность их магнитных свойств. Весь спектр этих свойств не может быть полностью объяснен ни в рамках теории локальных атомных моментов, ни в рамках теории коллективизированных электронов, поэтому в настоящее время для описания магнитных свойств таких систем широко используется модель Хаббарда [4], объединяющая в какой-то мере оба этих подхода. В связи с этим представляет интерес использование данной модели для ана-

лиза магнитной восприимчивости жидких щелочных металлов в области перехода металл – неметалл.

Переходу металл – неметалл соответствует область значений параметров модели

$$\chi_q T \ll \Delta \ll U,$$

поэтому в работе ищется выражение для функции Грина модели в виде ряда по степеням малого параметра Δ/U . При этом используются не обычные методы теории возмущения, а более удобный метод корреляционных функций Церковникова [5].

Полученные результаты позволяют провести расчет парамагнитной восприимчивости системы. Показано, что в случае зоны, заполненной точно наполовину, восприимчивость системы будет описываться законом Кюри – Вейсса :

$$\chi = \frac{\mu_B^2 \langle m^2 \rangle}{kT + \Theta}, \quad (1)$$

где

$$\Theta = \frac{\Delta^2}{J} \langle m^2 \rangle, \quad (2)$$

а $\langle m^2 \rangle$ – средний квадрат магнитного момента на узле (в магнетонах Бора).

По мере отклонения заполнения зоны от половинного, восприимчивость резко меняет характер, переходя к не зависящей от температуры корреляционно-усиленной восприимчивости Паули.

Методом рекурсии был проведен расчет s - зоны жидкого цезия для различных температур. Полученные значения ширины зоны проводимости позволили определить температурную зависимость параметра Θ по соотношению (2). На рис.2 полученные расчетные значения сравниваются с величиной температуры Кюри, найденной опытным путем [11]. Результаты расчета неплохо согласуются с экспериментом. Таким образом развитый подход может быть использован для объяснения экспериментально

тально наблюдаемой зависимости восприимчивости жидкого цезия в широком диапазоне температур вплоть до перехода металл-неметалл.

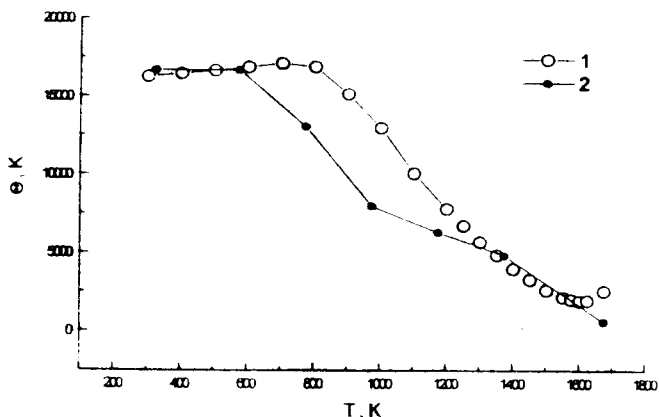


Рис.2 Температурная зависимость температуры Кюри Θ : 1 - по экспериментальным данным [6], 2 - расчет по (31) для $U=4.7$ эВ

В третьей главе рассмотрены методы построения компьютерных структурных моделей неупорядоченных систем, а также их анализа. Отмечается, что для применения традиционных методов построения компьютерных моделей - Монте Карло (МК) и молекулярной динамики (МД) - требуется знание потенциала парного межчастичного взаимодействия (ПМВ). Задача нахождения ПМВ, универсальных и достаточно точных, сложна и до сих пор далека от однозначного решения. Поэтому выбор делается в пользу методов компьютерного моделирования, использующих только данные дифракционных экспериментов, в которых удастся определить структурный фактор и парную корреляционную функцию распределения атомов в системе. Рассмотрены две группы методов. К первой группе методов, в которых не используются никакие предположения о характере ПМВ, относятся различные варианты обратного метода Монте-Карло (ОМК). Во второй же группе находятся методы, в алгоритмах которых

существенно используется предположение о парном характере ПМВ (алгоритмы Шоммерса, Реатто, Белашенко-Менделева). Подчеркивается, что методы данной группы позволяют не только построить компьютерную модель исследуемой неупорядоченной системы, но и сконструировать парные потенциалы, которые при моделировании методами МД или МК приводят к этой модели.

Далее излагается методика исследования структуры неупорядоченных систем методом многогранников Вороного (МВ). Отмечается, что полиэдр Вороного является аналогом для неупорядоченной структуры ячейки Вигнера-Зейтца, используемой в теории кристаллов, и что МВ, являются фундаментальными геометрическими фигурами, которые позволяют провести анализ атомной структуры в терминах точных топологических и метрических характеристик. Изложен алгоритм построения МВ, описывается применение методов ОМК и многогранников Вороного для моделирования структуры расплавов жидкого цезия во всем температурном диапазоне существования вплоть до критической точки.

Высказывались определенные сомнения в достоверности и однозначности атомной конфигурации, получаемой в результате подобного моделирования. Указывалось, что множество равновесных конфигураций исследуемой системы может быть шире множества конфигураций, которые генерируются ОМК – методом.

Для проверки однозначности результатов, получаемых методом ОМК, параллельно структурные модели строились более точным методом Реатто. В качестве исходных данных использовались экспериментальные значения структурных факторов жидкого цезия для температур 323, 573, 773, 973, 1073, 1173, 1373, 1673, 1923 К [6].

Обе модели давали ПКФ практически совпадающие с целевыми, полученными из дифракционного эксперимента (рис. 3.) Проведенный статистико-геометрический анализ многогранников Вороного обеих моделей показал, что наблюдается практическое полное совпадение всех

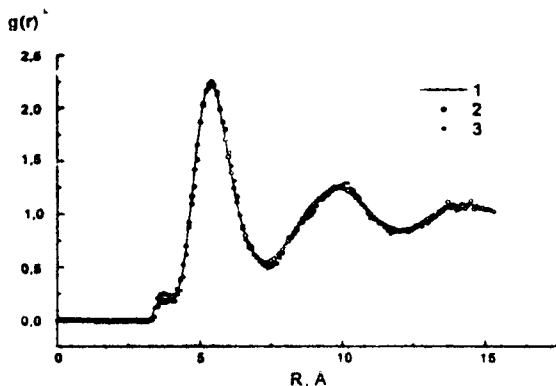


Рис.3. Сравнение парных корреляционных функций жидкого цезия при 323 К: 1– дифракционный эксперимент (целевая)[6], 2 – из ОМК- модели, 3– из МД - модели

топологических и метрических характеристик МВ для всех температур за исключением 323К. Для примера на рис.4 приведены распределения полиэдров Вороного по объему (V -распределение, рис.(а)) и по коэффици-

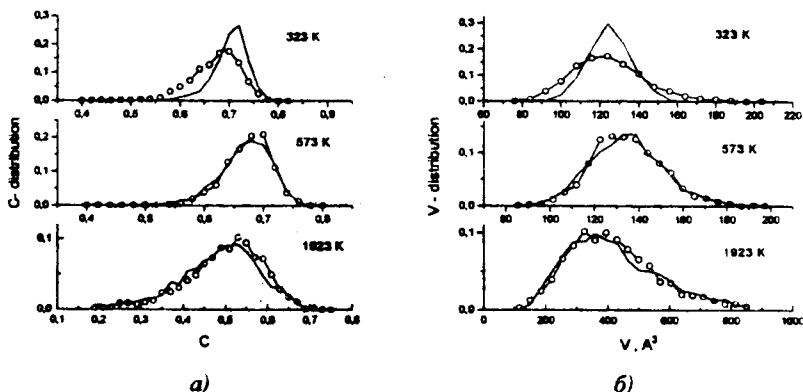


Рис. 4. Сравнение характеристик многогранников Вороного для двух моделей расплавов цезия при 323, 573 и 1923К: а) распределение по коэффициенту сферичности C ; б) распределение по объему V ; сплошная линия— МД-модель. кружки – ОМК-модель

енту сферичности (С-распределение, рис.4 (б)). Видно, что для температуры 323К структурная модель, полученная методом обратного Монте-Карло, имеет более широкий спектр, чем модель построенная методом молекулярной динамики. Существенное различие моделей, наблюдаемое при 323 К, по-видимому связано с тем обстоятельством, что метод ОМК может генерировать более широкое множество конфигураций, чем метод МД, в котором динамические корреляции вносят дополнительные ограничения на координаты атомов.

Проведенный анализ позволяет заключить, что метод обратного Монте-Карло достаточно адекватно воспроизводит атомную структуру и может служить эффективным инструментом для качественного и количественного изучения свойств жидких металлов, за исключением областей предкристаллизации, где необходимо использование более точного метода Реатто или Шоммерса.

Метод многогранников Вороного дает достаточно полную информацию о структуре ближнего порядка неупорядоченной системы. Используя распределение числа геометрических соседей, образующих МВ, в зависимости от их радиального удаления от центра (G-распределение), в работе определяются характерные параметры: R_{av} - средневзвешенное расстояние до ближайших соседей и N_{av} - среднее число соседей, находящихся внутри сферы радиуса R_{av} . На рис.5 представлены политермы некоторых наиболее структурно чувствительных характеристик МВ.

Отчетливо выделяются три температурных участка: 323-773, 773-1373 и 1373-1923К. Для первой температурной области характерно наличие предпика на ПКФ (рис.3), который исчезает при $T > 773$ К. Отличие же структуры высокотемпературной области видно на рис.6: при низких температурах расплав более однороден, в то время как при температурах, близких к критической, существуют полиэдры различной симметрии.

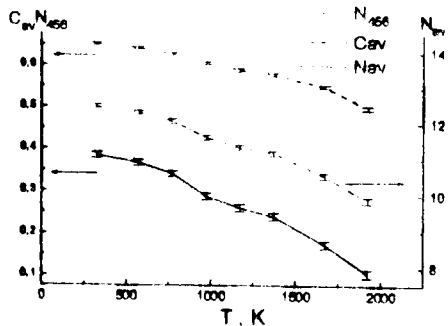


Рис.5 Политермы средних значений топологических характеристик полиэдров Вороного расплавов цезия: N_{456} - доля полиэдров с 4-, 5-, 6- угольными гранями; $N_{гр}$ - число граней (соседей) полиэдра; $C_{гр}$ - коэффициент сферичности

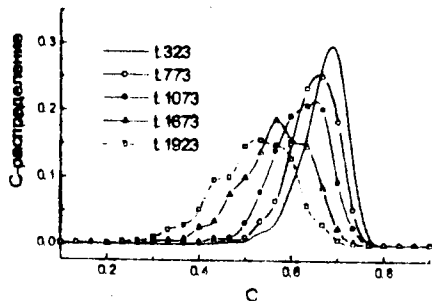


Рис.6. Температурная зависимость параметра симметрии C по эдров Вороного для расплавов цезия

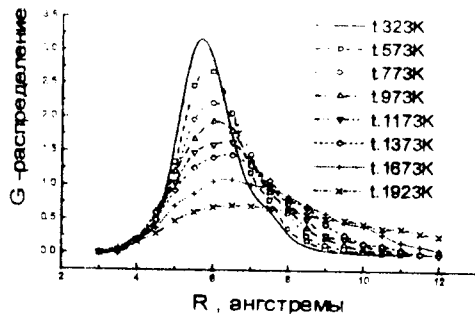


Рис.7. Распределение по расстояниям до ближайших соседей, образующих многогранник Вороного (G -распределение) для расплавов Cs

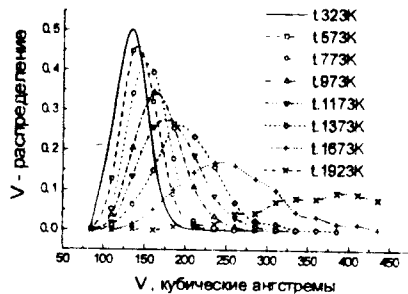


Рис.8. Распределение многогранников Вороного атомной структуры расплавов цезия по объему (V -распределение)

Известно, что для плотноупакованных структур средние значения R_{av} и V_{av} МВ связаны между собой приближенным соотношением $V_{av} \approx (R_{av}/2)^3$. Однако как следует из сравнения G- и V-распределений МВ, представленных на рис. 7 и рис.8 для рассматриваемых расплавов, особенно в высокотемпературной области, $V_{av} \gg (R_{av}/2)^3$, что свидетельствует о топологической рыхлости структуры [7].

Данный вывод согласуется с выдвинутым в работе [8] предположением о возможности образования в жидком цезии небольших цепочечных групп (димеров и тримеров) вблизи критических температур.

Четвертая глава посвящена изложению методов рекурсии и ЛМТО, а также описанию пакета программ «ЛМТО - Рекурсия».

Отмечается, что представление гамильтониана в методе сильной связи приводит к очень разреженной матрице. В методе рекурсии эта особенность используется путем унитарного преобразования исходного набора локальных атомных функций в новые базисные состояния $|U_n\rangle$, такие, что матрица гамильтониана приобретает в этом представлении тридиагональный вид.

Рекурсивное преобразование начинается с выбора нулевого базисного вектора состояния $|U_0\rangle$ -орбитали или комбинации атомных орбиталей, локализованной в интересующей нас области пространства. Все остальные базисные векторы состояния строятся шаг за шагом в соответствии с рекурсивным соотношением:

$$\hat{H}|U_n\rangle = a_n|U_n\rangle + b_{n+1}|U_{n+1}\rangle + b_n|U_{n-1}\rangle. \quad (3)$$

Если потребовать, чтобы новые базисные состояния были ортонормальными, а b_n были действительными величинами, то коэффициенты a_n и b_{n+1} однозначно определяются формулами:

$$a_n = \langle U_n | \hat{H} | U_n \rangle, \quad (4)$$

$$b_{n+1}^2 = \langle (H - a_n)U_n - b_n^2 U_{n-1} | (H - a_n)U_n - b_n^2 U_{n-1} \rangle,$$

а следующее базисное состояние соотношением

$$|U_{n+1}\rangle = [(H - a_n)U_n - b_n|U_{n-1}\rangle] / b_{n+1}. \quad (5)$$

Таким образом, при помощи формул (3)-(5), зная $|U_{n-1}\rangle, |U_n\rangle$ и b_n для некоторого шага, можно построить аналогичные величины следующего шага рекурсии.

После того как рекурсивный базис $\{|U_n\rangle\}$ и коэффициенты рекурсии $\{a_n, b_n\}$ построены, можно указать удобное представление для узловой функции Грина в виде бесконечной цепной дроби:

$$G_{00}(E) = \langle U_0 | (E - H)^{-1} | U_0 \rangle = \frac{1}{E - a_0 - \frac{b_1^2}{E - a_1 - \frac{b_2^2}{E - a_2 - \dots}}} \quad (6)$$

Если теперь выбрать в качестве $|U_0\rangle$ состояние, связанное с локальной орбиталью $|\alpha\rangle$, то можно найти локальную плотность состояний

$$n_{\alpha}(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{00}(E).$$

Далее обсуждается вопрос об использовании метода рекурсии для расчетов энергии связи и колебательных спектров в неупорядоченных системах.

Энергию связи атома с остальной системой можно определить как разность между общей энергией системы и атома А с включенным взаимодействием между ними и общей энергией с выключенным взаимодействием

$$\Delta E = \sum_{E=-\infty}^{E_1} E_1 - \sum_{E=-\infty}^{E_2} E_2, \quad (7)$$

где суммирование проводится по всем собственным значениям гамильтониана, лежащим ниже уровня Ферми. E_1, E_2 - собственные значения гамильтонианов системы с взаимодействием и без него; E_1, E_2 - уровни Ферми для данных систем. Определенная в (7) величина ΔE есть разность двух больших чисел, что приводит к большой ошибке расчета. В методе рекур-

сии слагаемые в (7) группируются таким образом, что сокращение бесконечных частей общей энергии происходит от слагаемого к слагаемому; тем самым выделяется одна сходящаяся сумма.

Показано, также, что метод рекурсии позволяет рассчитывать динамические свойства некристаллических систем. При этом плотность фоновых состояний для колебаний определенного вида, характеризуемого вектором-состоянием $|\psi\rangle$, определяется соотношением

$$g_{\psi}(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \operatorname{Im} \langle \Psi | \frac{1}{\omega^2 - \hat{D} + i\delta} | \Psi \rangle, \quad (8)$$

где $D_{\alpha,\beta}$ - матрица силовых констант, связанная с межчастичным потенциалом.

Резольвента $\langle \psi | \frac{1}{\omega^2 - \hat{D} + i\delta} | \Psi \rangle$ полностью аналогична узельной функции Грина (6) и может быть вычислена методом рекурсии, так как это рассмотрено выше при расчете электронного спектра.

Во второй части главы излагаются основные идеи метода линейных «muffin -tin» орбиталей в представлении сильной связи (СС-ЛМТО) - одного из наиболее быстродействующих первопринципных методов зонных расчетов кристаллов. Метод СС-ЛМТО применим к расчету любых достаточно плотноупакованных систем, в том числе и жидких металлов, но в этом случае возникает необходимость точного и эффективного расчета плотности электронных состояний в неупорядоченной среде и вычисления структурных констант для произвольных атомных конфигураций. Таким образом, самосогласованное описание электронной структуры жидкого металла можно получить, если объединить СС-ЛМТО с методом рекурсии, который позволяет проводить расчеты для систем из многих тысяч атомов.

Излагается схема объединенного метода ЛМТО-рекурсии, лежащего в основе пакета компьютерных программ¹, использованного в настоящей диссертации для расчетов электронной структуры и свойств. Показано, что

¹ Данный пакет был предоставлен О.Ю. Концевым, за что автор ему глубоко признателен.

в рамках формализма ЛМТО возможно построение базисного ряда метода сильной связи, обладающего ортогональностью и короткодействием в пространстве. Приводятся основные соотношения, позволяющие сконструировать неэмпирический двухцентрковой гамильтониана сильной связи, необходимый для проведения расчетов методом рекурсии. Для нахождения экранированных структурных констант используется итерационное решение уравнения Дайсона:

$$S_{iLjL'}^0 = S_{iLjL'}^0 + \sum_{rL''} S_{iLjL''}^0 \alpha_{rL''} S_{rL''jL'}^0$$

Описана полная схема итерационного цикла самосогласованного расчета.

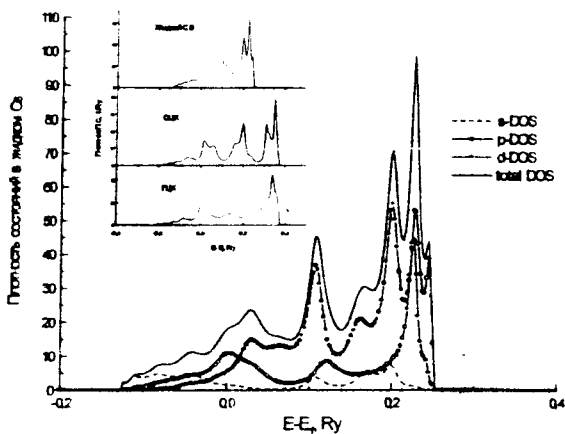


Рис.9 Плотность состояний жидкого цезия, рассчитанная методом ЛМТО. На вставке : сравнение полной ПС жидкого Cs и его ОЦК и ГЦК кристаллических форм.

В третьей части главы приведен практический пример использования самосогласованного ЛМТО-рекурсионного подхода для расчета электронной структуры цезия в жидком и кристаллическом состоянии. Результаты расчета приведены на рис.9. Отмечено хорошее согласие полученных кривых ПС для кристаллических форм цезия с результатами зонных расчетов.

В пятой главе изложен развиваемый автором метод моделирования неупорядоченных систем. По данным дифракционного эксперимента методом обратного Монте-Карло строится модель реальной структуры исследуемой системы. Построенная модель затем изучается методом многогранников Вороного, что позволяет однозначно описать наиболее вероятные типы ближнего порядка в ней. Данная информация позволяет провести расчет электронной структуры методом ЛМТО - рекурсии. При этом рассчитываются не только усредненный по образцу электронный и фононный спектр, но и локальные плотности состояний. Это делает возможным расчет величины переноса заряда в бинарных системах, энергии связи и энергии диффузии атома, находящегося в данном окружении, а также многих других локальных характеристик. Указанный метод применен автором для расчета электронной структуры и свойств некристаллических систем различных типов (жидкий цезий, графеновый слой - двумерная сетка атомов углерода, бинарные расплавы системы Li-Si).

В первом разделе главы представлены результаты расчетов спектральной функции, дисперсии коллективных колебаний, динамического

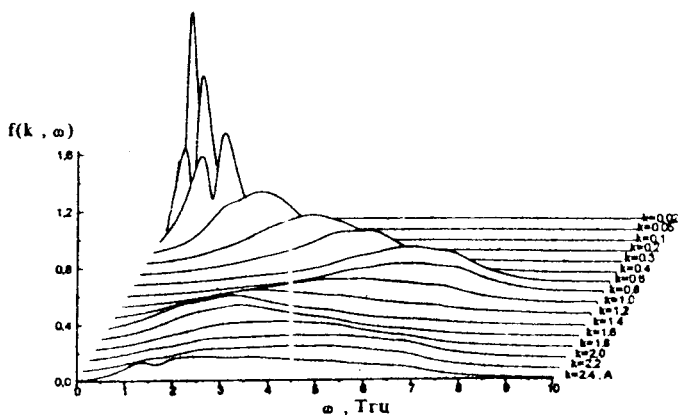


Рис. 10 Спектральная функция $f(k, \omega)$ продольных колебаний в жидком цезии при $T=323$ К.

структурного фактора и скорости звука жидкого цезия для температур 323, 1073 и 1673 К. Результаты расчета спектральной функции $f(k, \omega)$ жидкого цезия при 323 К для продольных коллективных возбуждений с волновым вектором k , представлены на рис.10.

На рис.11 проведено сравнение полученных результатов с экспериментальными данными работы [6]. Можно отметить вполне удовлетворительную точность расчета, воспроизводящего и качественно, и количественно динамические свойства расплава в широком диапазоне частот и волновых векторов.

Хорошо видно, что при малых k спектральная функция имеет форму острого пика, центрированного вблизи определенной частоты ω_{max} . Это позволяет говорить о существовании в жидком металле коллективного колебания («фона») с частотой ω_{max} , который, имеет конечное время жизни

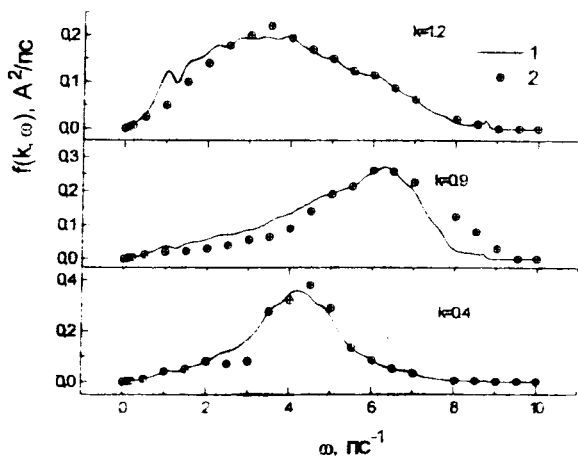


Рис 11 Сравнение расчетов спектральной функции $f(k, \omega)$ для Cs при 323 К с экспериментом [6]: 1- расчет, 2- эксперимент (пропорциональное обратной величине полуширины $\Delta\omega$ рассматриваемого пика), и использовать понятие закона дисперсии колебаний, определив

этот закон, как зависимость $\omega_{\max}(k)$. Однако результаты расчета показывают, что пик спектральной функции сильно расплывается с ростом k и уже при $k > 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ теряет лоренцевский вид, в силу чего трактовка закона дисперсии, основанная на ω_{\max} становится неопределенной. Предложена трактовка закона дисперсии в неупорядоченной среде как зависимость "средней" частоты этого спектра

$$\bar{\omega}(k) = \frac{\int_0^{\infty} \omega f(k, \omega) d\omega}{\int_0^{\infty} f(k, \omega) d\omega} \quad (9)$$

от волнового вектора. На рис.12, на примере продольных колебаний, приведено сравнительное поведение рассчитанных параметров спектра ω_{\max} и $\Delta\omega$ с законом дисперсии $\bar{\omega}(k)$, определенном по (9), а также с данными нейтронного эксперимента [6]

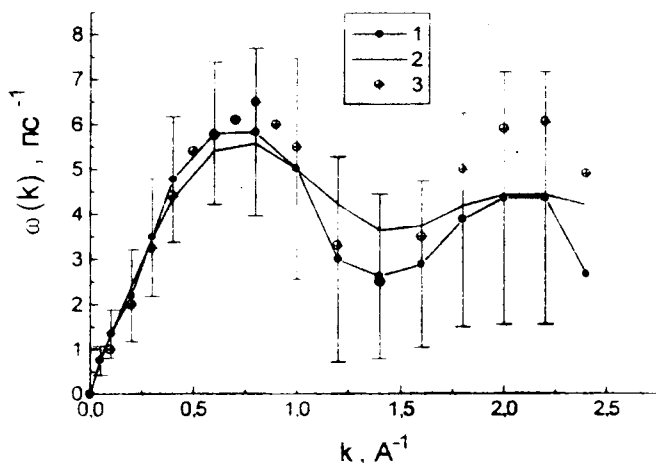


Рис.12. Характер дисперсии продольных коллективных колебаний в жидком цезии при $T=323 \text{ K}$: 1 – максимумы ω_{\max} спектральной функции $f(k, \omega)$, черточками показана полуширина спектра $\Delta\omega$; 2 – $\bar{\omega}(k)$; 3 – экспериментальные данные

Характер температурной зависимости $\omega(k)$ для продольных колебаний иллюстрируется рис. 13, где представлены результаты расчетов для всех трех температур.

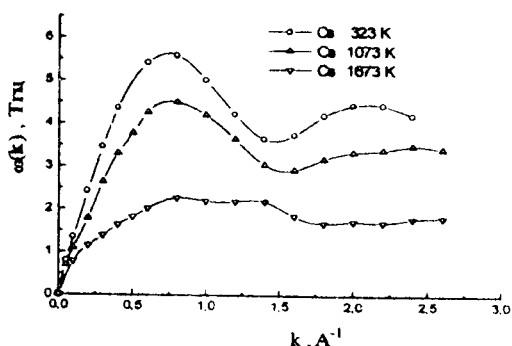


Рис. 13. Температурная зависимость закона дисперсии $\omega(k)$ продольных колебаний для жидкого цезия

Видно, что при переходе к высоким температурам (1673 К) закон дисперсии кардинально изменяется. Это может свидетельствовать о качественной перестройке атомной структуры расплава. Например, в работе [7], интерпретировали результаты измерения электросопротивления в жидком цезии, основываясь на предположении о возникновении при высоких температурах димеров Cs_2 и молекулярных ионов Cs_2^+ .

Возникновение подобных структурных образований, типа сильно связанных кластеров, должно приводить к появлению особенностей в области высоких частот в спектре локальных колебаний расплава. Результаты расчета плотности локальных колебательных состояний $g(\omega)$ жидкого цезия, проведенные по (3), представлены на рис. 14.

Вблизи температуры плавления $g(\omega)$ имеет сплошной спектр. Увеличение температуры до 1073 К приводит к растягиванию спектра и отщепления от него высокочастотного пика, соответствующего сильно локализованным колебаниям. При 1673 К область сплошного спектра $g(\omega)$ сдви-

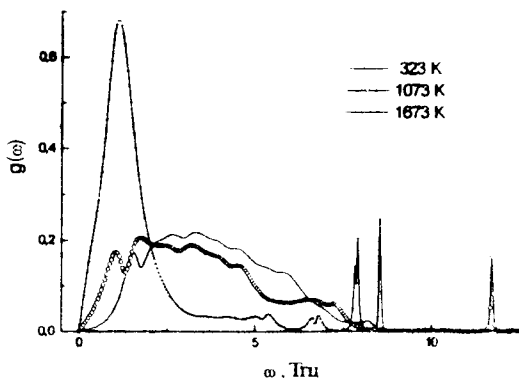


Рис. 14. Локальная плотность колебательных состояний в жидком цезии при различных температурах.

нута в диапазон низких частот, а в остальной части спектра плотность состояний сильно понижена, что свидетельствует о пространственной локализации колебаний, которые проявляют себя в виде резких высокочастотных пиков. Появление такого количества локализованных состояний

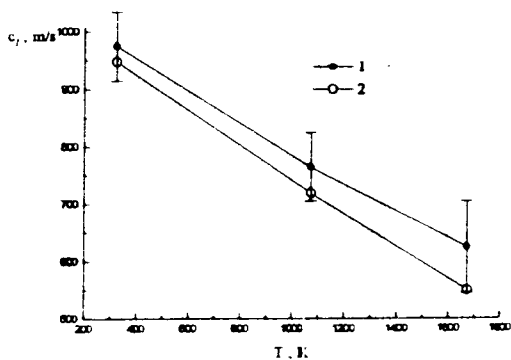


Рис. 15. Температурная зависимость скорости звука жидкого цезия: 1- эксперимент[10]; 2- результаты расчета.

определенно свидетельствует о перестройке атомной структуры, связанной с появлением большого количества небольших (димеры, тетраэдры), но сильно связанных кластеров.

Сопоставление расчетных и экспериментальных результатов для температурной зависимости скорости звука приведено на рис.15. Видно, что результаты расчета неплохо совпадают с опытными данными.

Во второй части главы излагается пример применения метода рекурсии для моделирования спектров эмиссии низкоразмерной системы - графеновой сетки. Результаты расчетов представлены на рис.16 в единой

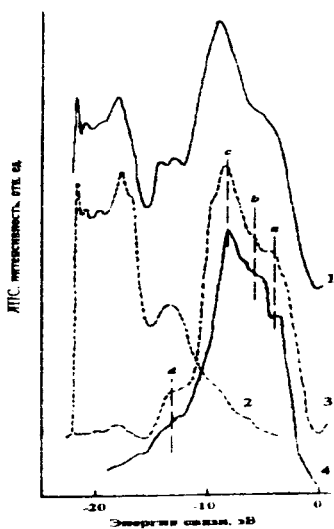


Рис.16. Расчетные полная и парциальные (s и p) локальные плотности состояний (соответственно, кривые 1-3) для центрального атома плоской графеновой сетки из 1500 атомов и спектр SK_{α} эмиссии СОПГ [9] (кривая 4). Вертикальные штриховые отрезки отмечают энергетическое положение элементов тонкой структуры $a-d$ кривых 3 и 4

энергетической шкале, начало которой совпадает с потолком валентной полосы. На рис.16 приведен также SK_{α} -эмиссионный спектр СОПГ (кривая 4). При SK_{α} -эмиссии дипольные правила отбора приводят к отраже-

нию в спектре преобладающим образом переходов из p -симметричных валентных состояний. Поэтому энергетическое распределение интенсивности спектров SK_a -эмиссии должно соответствовать ЛПС данной симметрии. Как видно из сравнения кривых 3 и 4 рис. 1, такое соответствие действительно имеет место, причем оно заключается не только в близости энергетических положений эквивалентных элементов тонкой структуры $a-d$, но и их относительной интенсивности, что приводит к близкому подобию общей формы ЛПС p -симметрии и SK_a -эмиссионного спектра.

Третья часть главы посвящена описанию перехода металл-неметалл в жидком цезии в окрестности линии равновесия жидкость-пар. Отмечается, что теория свободного электронного газа не в состоянии объяснить

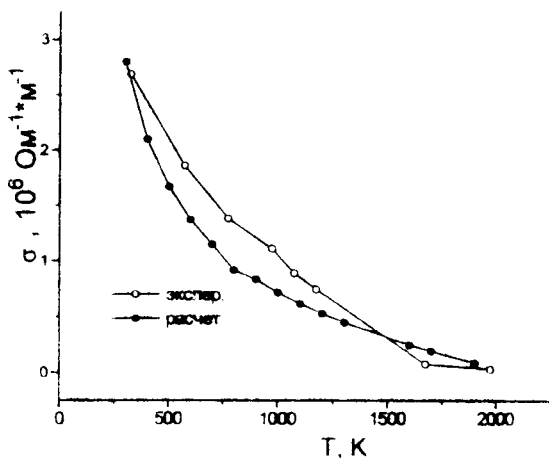


Рис. 16. Сравнение результатов расчета температурной зависимости электропроводности жидкого цезия с экспериментом.

поведение электропроводности и магнитной восприимчивости Cs. Показано, что объяснение температурной зависимости электропроводности расплавов цезия (рис. 16) может быть получено в рамках модели перколяции

при использовании уточненных данных о параметрах ближнего порядка, приведенных во второй главе.

В четвертой части главы развиваемый метод применен для моделирования атомной и электронной структуры расплавов системы Li-Si.

Существование хорошо определенных соединений в твердых сплавах позволяет думать, что подобные структуры могут иметь место и в жидком состоянии. Впервые подобные системы, которые мы можем называть « компаундобразующими » жидкими сплавами (расплавы щелочных металлов с элементами III, IV, VI групп - Li-Pb, Li-Si и т.д.), были впервые исследованы проф. Ван дер Люхтом в 80-ых годах. Термин «расплав-компаунд» используется для определения расплавов, в которых наблюдается острый экстремум физических свойств, рассматриваемых как функция концентрации компонентов. В настоящее время развиты два основных подхода к теории образования соединений в расплавах. Первый из них основан на идее Мотта и Дэвиса об образовании щели или псевдощели в спектре плотности состояний вблизи энергии Ферми в неупорядоченных системах. Второй подход основан на предположении, что рассматриваемые компаунд-расплавы ведут себя в соответствии с правилом Цинтля, образуя солеподобные структуры и полианионные кластеры различных составов [11].

Особое место в ряду подобных сплавов занимает система Li-Si. В этой системе зависимость свойств от концентрации имеет вид не одиночного экстремума, а широкого пика ("плато"), охватывающего область концентраций от 20 до 43 атомных процента Si, причем на фазовой диаграмме системы Li-Si в этом диапазоне составов обнаруживаются 4 промежуточные кристаллические фазы с составами $Li_{22}Si_5$, $Li_{13}Si_4$, $Li_{14}Si_6$, $Li_{12}Si_7$. Возникновение "плато" можно объяснить существованием в данной системе различных полианионных кластеров, причем было высказано предположение, что реорганизация связей между атомами Si происходит таким образом, что во всем вышеуказанном диапазоне концентраций уровень Ферми

оказывается лежащим в области минимума плотности состояний [11].

Таким образом, можно ожидать, что структура ближнего порядка и электронная структура расплава Li-Si будет существенным образом изменяться в зависимости от состава. В связи с этим ставилась задача определить параметры ближнего порядка этих структур независимым моделированием и, тем самым, проверить справедливость развитой в [11] модели.

В качестве исходных данных нами использовались парциальные структурные факторы расплавов системы Li-Si для трех составов ($\text{Li}_{80}\text{Si}_{20}$, $\text{Li}_{65}\text{Si}_{35}$ и $\text{Li}_{57}\text{Si}_{43}$), полученные методами дифракции [16]. Равновесная атомная структура расплавов была получена методом ОМК и проанализирована методом многогранников Вороного. Изучались типичные конфигурации ближайшего окружения отдельно для атомов каждого компонента.

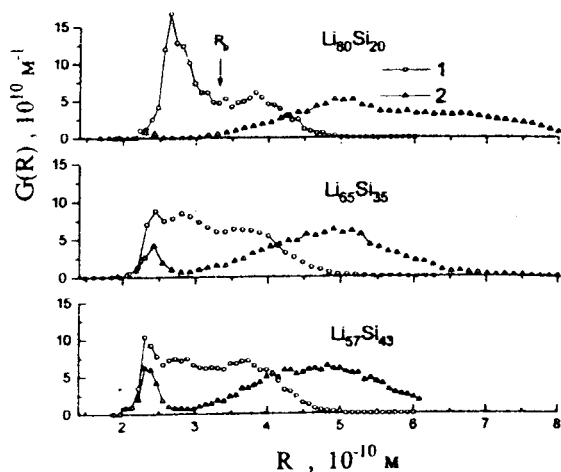


Рис. 17. Распределение ближайших соседей вокруг атомов Si в расплавах Li-Si: 1 - распределение с учетом атомов обоих компонентов; 2 - распределение с учетом в качестве соседей только атомов Si

Для получения полной информации строились функции распределения вокруг атомов сорта А и В всего окружения, без учета сортности, (распре-

деления G_A и G_B), а также распределения атомов-соседей только своего компонента (G_{AA} и G_{BB}).

На рис. 17 представлены функции G_{Si} , G_{SiSi} для различных составов расплавов системы Li-Si. Из рисунка следует, что в расплавах системы Li-Si с ростом концентрации лития окружение атома кремния резко меняется: убывает число ближайших соседей - атомов Si, и, напротив, возрастает число атомов Li. Обнаружено, что система Li-Si в целом следует 'правилу Цинтля', а изменение структуры расплавов по мере увеличения содержания Si можно представлять как постепенный распад трехмерной сетки на одномерные цепочки, которые в свою очередь распадаются на отдельные звенья, окружаемые катионами лития.

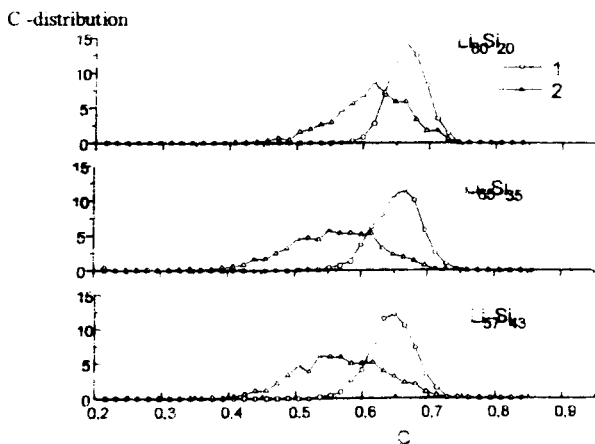


Рис. 17. C-распределение MB вокруг атомов Si в расплавах Li-Si:
 1 - с учетом в качестве соседей атомов обоих компонентов;
 2 - с учетом в качестве соседей только атомов Si

В шестой главе предлагается новый метод структурного моделирования, одновременно использующий и данные дифракционного эксперимента, и компьютерное моделирование. Он включает в себя следующие шаги:

1. Из полного структурного фактора изучаемой неупорядоченной системы приближенно выделяются парциальный структурный фактор Бхатия-Торнтон [13] $S_{NN}(q)$ и соответствующая ему парная корреляционная функция (ПКФ) $g_{NN}(R)$, описывающие распределение плотности числа атомов независимо от их сортности.
2. Затем методом обратного Монте Карло строится сетка атомных узлов, обладающая требуемой функцией $g_{NN}(R)$. Построенная сетка анализируется методом многогранников Вороного, выделяются несколько основных типов ближайшего окружения, характеризующихся определенным координационным числом и коэффициентом сферичности.
3. Методом рекурсии для каждого из типов рассчитывается энергия связи центрального атома сорта А в расплаве как функция числа атомов разного сорта среди ближайших соседей при фиксированной координации. Это позволяет описать изменение энергии при случайной перестановке атомов сетки, необходимое для МК-моделирования.
4. Методом Монте-Карло проводится поиск такого распределения атомов по сортам, которое обладает минимальной свободной энергией.
5. Построенная конфигурация является моделью структуры расплава, обладающей экспериментально определенной ПКФ $g_{NN}(R)$ и минимально возможной при этом свободной энергией.

Область применимости метода определяется возможностью достаточно точно выделить $S_{NN}(q)$ из полного структурного фактора системы. Эта область достаточно широка и включает расплавы всех систем, образующих в твердой фазе сплавы замещения, поскольку в таких системах компоненты обладают близкими значениями атомных радиусов и форм факторов для рентгеновского и синхротронного излучения.

Для описания энергии бинарного расплава, состоящего из атомов двух сортов А и В, используется модель центрального атома [15], в которой энергия связи атома целиком определяется координационным числом и составом его окружения. В этом случае каждый атом сорта X, окружен-

ный i атомами В и $(Z-i)$ атомами А, имеет потенциальную энергию $U_{iB}^X(Z)$. При перестановке местами атомов одного сорта энергия системы не изменяется, поэтому рассматриваются только изменения, возникающие при обмене атомов разного сорта. При перестановке атома А из оболочки с числом соседей Z_1 , из которых i имеет сорт В, и атома В из оболочки с числом соседей Z_2 , из которых j имеет сорт В, энергия изменится на величину:

$$\Delta E = \frac{1}{2} \left[U_{iB}^A(Z_1) + U_{jB}^B(Z_2) - U_{iB}^B(Z_2) - U_{jB}^A(Z_1) + \right. \\ \left. + i(\Delta U_{A \rightarrow B}^A) + (Z_1 - i)(\Delta U_{A \rightarrow B}^B) + j(\Delta U_{B \rightarrow A}^A) + (Z_2 - j)(\Delta U_{B \rightarrow A}^B) \right]$$

Видно, что для расчета изменения энергии системы при перестановке атомов достаточно иметь таблицу значений энергий всех возможных типов кластеров $U_{iB}^X(Z)$, и их изменений при смене сорта одного атома окружения $\Delta U_{A \rightarrow B}^X(Z)$.

В разработанной автором программе стандартный алгоритм Метрополиса для моделирования фазовых переходов порядок-беспорядок в твердых бинарных сплавах [12] обобщен для случая неупорядоченной сетки узлов. Для тестирования программы проведено моделирование упорядочения в для ОЦК сплаве AgZn, показано, что полученные результаты воспроизводят результаты классической работы Флина и МакМануса [14].

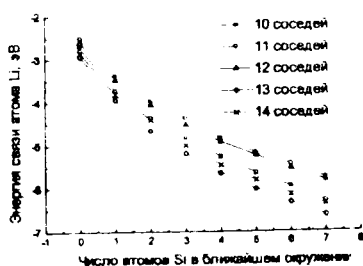
На основе пакета программ, реализующего метод рекурсии, была составлена программа, позволяющая рассчитывать E_{∞} для кристаллов и неупорядоченных систем. Для тестирования методики были проведены расчеты энергии образования вакансии в кристаллических Cs, K. Использовались матричные элементы гамильтониана, полученные методом ЛМТО. Расчет энергии образования вакансии в ОЦК решетках Cs и K показал, что вычисленные величины энергии хорошо согласуются с данными, полученными ранее методом псевдопотенциала.

Энергия образования вакансии для ОЦК решеток Cs и K (эВ)

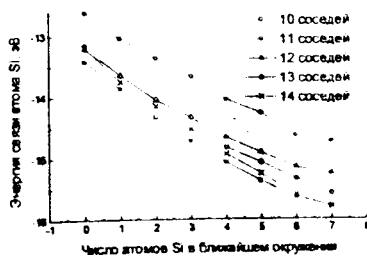
Металл	Данные эксперимента	Расчетные данные	Метод рекурсии
Cs	0.14	0.12 - 0.38	0.33
K	0.24 - 0.39	0.14 - 0.59	0.44

Необходимо заметить, что в данном расчете никак не учитывалась деформация решетки при образовании вакансии, что приводит к некоторому завышению результатов.

В настоящей работе изложенный выше метод применен для моделирования структуры (в частности парциальных структурных факторов) бинарного расплава системы $\text{Li}_{80}\text{-Si}_{20}$. Выбор данной системы обусловлен тем, что для нее известны подробные данные о структуре, полученные методом дифракции нейтронов [17]. Расчеты энергии связи производились на основе гамильтониана сильной связи с параметризацией, предложенной Харрисоном [18]. Варьированием параметров добивались соответствия расчетной электронной плотности системы и данными первопринципного моделирования, проведенного группой Ван дер Люхта [19].



(а)



(б)

Рис. 18. Зависимость энергии связи атомов Li (а) и Si (б) от количества атомов Si в ближайшем окружении. Различные кривые соответствуют разному количеству ближайших соседей

Изучена зависимость энергии связи атомов обоих компонент сплава $Li_{80}Si_{20}$ от параметров его ближайшего окружения. Главными факторами, влияющими на E_{α} , оказались количество ближайших соседей и состав окружения рассматриваемого атома (рис.18). Рассмотрено влияние на величину энергии связи других факторов ближнего порядка (флуктуаций локальной плотности, расстояние между парами атомов кремния). Показано, что изменения величины E_{α} , вызванные их действием, существенно слабее

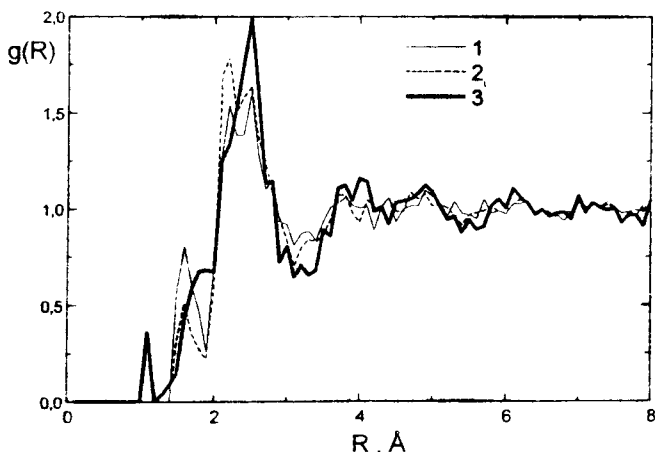


Рис.19. Сравнение парциальных парных корреляционных функций g_{SiSi} распределения атомов Si в системе $Li_{80}Si_{20}$, полученных МК - моделированием, с данными эксперимента: 1 - моделирование, при котором значения энергии брались из таблицы, 2 - моделирование при усредненной по координационному числу энергии, 3 - численная обработка данных дифракционного эксперимента[16]

и в первом приближении ими можно пренебречь. Построена таблица энергий связи центрального атома E_{α} в зависимости от координационного числа и количества атомов кремния в ближайшем окружении, где Z изменялось в пределах от 10 до 15, а число атомов кремния (iB) изменялось в пределах от 0 до 7.

С помощью представленной выше программы и построенной таблицы энергий было проведено моделирование методом Монте-Карло данной системы. Получены парные корреляционные функции g_{LiLi} , g_{LiSi} и g_{SiSi} . Для примера на рис. 19 представлены результаты моделирования парной корреляционных функций g_{SiSi} распределения атомов Si в системе $Li_{80}Si_{20}$ и их сопоставление с опытными данными. Видно, что предлагаемый метод обеспечивает удовлетворительное согласие результатов расчета с экспериментом. Для контроля определялась чувствительность результатов к точности определения энергии связи атома. С этой целью было проведено моделирование, где была оставлена зависимость энергии связи только от количества атомов Si в окружении. Результаты этого моделирования (рис. 4) несколько хуже воспроизводят экспериментальное распределение. Небольшое влияние топологических флуктуаций ближнего порядка на вид распределения объяснено малой вероятностью больших отклонений от среднего значения в термодинамическом ансамбле.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ДИССЕРТАЦИИ

1. Разработан общий неэмпирический метод самосогласованного моделирования равновесной атомной и электронной структур неупорядоченных систем, основанный на применении методов СС-ЛМТО, рекурсии, компьютерного моделирования структуры, позволяющий на основе данных дифракционного эксперимента проводить расчеты физико-химических свойств исследуемого материала с количественной точностью.
2. Указанный в п.1 метод успешно применен для моделирования свойств различных типов неупорядоченных структур: однокомпонентного металла, бинарного расплава и низкоразмерной системы. Метод эффективен, может быть реализован на персональном компьютере, позволяет

моделировать с единых позиций системы различного химического состава и топологии.

3. Развита метод структурного моделирования бинарных расплавов, который позволяет моделировать атомную конфигурацию системы по ограниченному набору данных дифракционного эксперимента, в том числе восстанавливать парциальные структурные факторы. Это делает возможным обобщение метода, упомянутого в пункте 1 на бинарные системы. Компьютерное моделирование структуры сплава $\text{Li}_{80}\text{Si}_{20}$, проведенное данным методом, позволило построить парциальные парные корреляционные функции, согласующиеся с экспериментом.
4. Разработан комплекс алгоритмов и программ для расчета плотности электронных состояний, энергии связи, магнитной восприимчивости, электропроводности, скорости звука и колебательных спектров неупорядоченных систем вышеуказанными методами. Применение данного пакета позволило впервые с количественной точностью объяснить поведение изотерм указанных свойств для жидкого цезия во всем диапазоне существования.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Довгопол С.П., Крохин А.Л. Кинетика коллективных переменных неупорядоченно решетки. – Свердловск, УПИ, 1980, 18 с. –Деп. ВИНТИ, №1660-80.
- [2] Чандрасекар С. Статистические проблемы в физике и астрономии. – М.: Иностранная литература, 1947. –168 с.
- [3] Марч Н.Х., То-и М. Движение атомов в жидкости. – М.: Металлургия, 1980. –306 с.
- [4] Hubbard J. Electron correlations in narrow energy bands. I. // Proc.Roy. Soc.A, –1963. V.276. – P.238-248.
- [5] Церковников Ю.А. О расщеплении цепочек уравнений для двухвременных функций Грина // ТМФ.–1971. – Т.7. – N 2. – С.250-261.
- [6] Winter R., Hensef 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. – 1981. – V.91. – P.1327-1330.

- [7] Белащенко Д.К. Топологические ограничения формы парной корреляционной функции неупорядоченных систем // Известия АН СССР. Металлы.– 1989.– №3. – С.136-142.
- [8] Redmer R., Reinholz H., Winter R., Noll F., Hensel F. The electrical conductivity of expanded liquid caesium // J.Phys.: Cond.Matter.–1992.–V.4.–N 12.– P.1659-1669.
- [9] Chr.Morkel, T.Bodensteiner Shear relaxation in simple liquid// -J.Phys.: Condens.Matter.–1990.– V.2.– P. SA251-SA256.
- [10] Быстров П.И., Каган Д.Н., Кречетова, Шпильрайн Э.Э. Жидкометаллические теплоносители для тепловых труб и энергетических установок. - М.: Наука, 1988. - 263с.
- [11] W. van der Lugt Polyaniions in liquid ionic alloys: A decade of research// J. Phys.: Condens. Matter.– 1996.–V. 8.– N 34.–P. 6115-6138.
- [12] Биндер К. Методы Монте-Карло в статистической физике. - М.: Мир, 1982.– 400 с.
- [13] Займан Дж. Модели беспорядка. -М.: Мир, 1982. -592с.
- [14] Люпис К. Химическая термодинамика материалов: Пер. с англ. / Под редакцией Ватолина И.А., Стомахина А.Я.–М: Металлургия, 1989.– 502с.
- [15] Flinn P. A., McManus G. M. Monte Carlo calculation of the order-disorder transformation in the body-centered cubic lattice // Phys. Rev.– 1961.– V. 124.– № 1.– P. 54-59.
- [16] Орлов А.Н., Трушин Ю.В. Энергии точечных дефектов в металлах.– М.: Энергоатомиздат, 1983.– 80с.
- [16] De Jong P.H.K., Verkerk P., de Graaf L. A., Howells W.S., Van der Lugt W. Neutron diffraction study of liquid $\text{Li}_x\text{Si}_{1-x}$ alloys where $x = 0.80, 0.65$ and 0.57 // Phys. Condens. Matter.– 1995.– V. 7.– P. 499-516.
- [17] Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. – М.: Мир, 1983.– Т.1. –381 с.
- [18] G.A.de Wijs First-principles molecular-dynamics simulations of the some ionic liquid alloys. Thesis.– Groningen, 1995.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ

1. Довгопол С.П, Крохин А.Л. Мирзоев А.А. Функция Грина жидких металлов // Теоретическая и математическая физика, 1979, т.41, №3, с.378- 387.
2. Мирзоев А.А., Довгопол С.П. Модель сильной связи для жидких металлов// Украинский физический журнал.– 1979.–Т.25.– №4.– С. 584-590.

3. Мирзоев А.А., Довгопол С.П. Функция Грина, электронный спектр и плотность состояний жидких переходных металлов //Физико-химические исследования металлургических процессов: Сб. трудов.- Свердловск: УПИ, 1980.-С.5-20.
4. Довгопол С.П., Крохин А.Л., Мирзоев А.А. Кинетика коллективных координат и магнитная релаксация в жидких металлах//Механизмы релаксационных явлений в твердых телах: Сб.трудов.- Воронеж, 1981.- С.11-14.
5. Довгопол С.П., Крохин А.Л., Мирзоев А.А. Электронная структура жидких металлов//Физико-химические исследования металлургических процессов: Сб. трудов.- Свердловск: УПИ, 1981.-С.4-18.
6. Мирзоев А.А., Довгопол С.П. Расчет плотности состояний 3d зоны жидкого железа методом сильной связи//Физико-химические исследования металлургических процессов: Сб. трудов.- Свердловск: УПИ, 1988.-С.24-26.
7. Gelchinski B.R., Mirzoev A.A., Desyatkov A.A. Short-range-order and its correlation with local electronic structure in liquid alloys. Abstracts. Ninth International Conference on Liquid and Amorfous Metals, Chicago, Il., USA, 1995.
8. Мирзоев А.А., Гельчинский Б.Р. Анализ методов расчета электронной структуры металлов для решения проблемы самосогласования // Высокотемпературные расплавы.- 1995.- №1, с.4-12.
9. Мирзоев А.А., Гельчинский Б.Р., Десятков А.А. Вяткин Г.П. Корреляция локальной электронной и атомной структур в жидких сплавах с сильным взаимодействием компонентов// Доклады РАН.-1996.-Т.349.- N 5.-С.615-617.
10. Мирзоев А.А.,Гельчинский Б.Р., Вяткин Г.П. Электронная структура жидких металлов: проблема самосогласования // Физическая химия и технология в металлургии: Сб.трудов.-Екатеринбург: УрО РАН, 1996.- С.42-50.
11. Мирзоев А.А., Гельчинский Б.Р., Бушуев А.С. Некоторые возможности метода рекурсии для изучения электронных и фононных спектров конденсированных сред // Высокотемпературные расплавы.- 1997.- №1.-С. 17-25.
12. Мирзоев А.А., Гельчинский Б.Р., Вяткин Г.П. Определение параметров ближнего порядка атомной структуры расплавов на примере жидкого цезия // Расплавы.- 1997.- №5.- С.42-47.
13. Мирзоев А.А.,Гельчинский Б.Р.Применение метода рекурсии для расчета колебательных спектров и скорости звука в жидком цезии. // Расплавы, 1998, №1, С.89-97.
14. Мирзоев А.А., Воронцов А.Г. Метод функции Грина жидкого металла в приближении коллективных переменных: оценка результативности // Известия Челябинского научного центра.- 1998.- Вып.1.-С.10-15.

15. Gelchinski B.R., Mirzoev A.A., Belaschenko D.K., Winter R. Using the Voronoy polyhedra method for analyze of short- range- order and its reproducibility in Revers Monte Karlo modelling. Abstracts. Tenth International Conference on Liquid and Amorfous Metals, Dortmund, Germany, 1998.
16. Gelchinski B.R., Mirzoev A.A., Verkerk P., Vyatkin G.P. Change of short- range- order in liquid Li-Si as function of composition: application of the Voronoy polyhedra method. Abstracts. Tenth International Conference on Liquid and Amorfous Metals, Dortmund Germany, 1998.
17. Пузырев Е.С., Мирзоев А.А. Вычисление электропроводности жидкого цезия методом перколяции. Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов. Материалы 4-го Российского семинара. Курган: КГУ, 1998. – С.33-34.
18. Мирзоев А.А., Концевой О.Ю. Расчет электронной структуры жидкого цезия методом CC-LMTO. "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов". Тезисы докладов IX Всероссийской конференции. (сентябрь 1998 г., Екатеринбург). Челябинск: ЮУрГУ. 1998. – Т.1. – С.109-110.
19. Рыскулбекова Р.М., Мирзоев А.А., Гельчинский Б.Р. Взаимосвязь межчастичного взаимодействия со структурой и свойствами металлических расплавов. – Бишкек Технология, 1998. – 180 с.
20. Гельчинский Б. Р., Мирзоев А. А., Смолин Н. П. Анализ аппроксимаций для учета многоэлектронных эффектов при вычислении межзонных потенциалов и свойств жидких металлов // Расплавы. – 1998. – N 6. – С.22-28.
21. Песин Л.А., Мирзоев А.А., Вяткин Г.П. Применение метода рекурсии для моделирования спектров эмиссии графита. // Доклады РАН. – 1998. – Т.361. – N 4. – С.474-476.
22. Mirzoev A.A., Dovgopol S.P. Paramagnetic Susceptibility of Liquid Alkali Metals near Metal-Nonmetal Transition in the Hubbard Model // The Physics of Metals and Metallography. – 1998. – V.86. – N 6. – P.529-534.
23. Мирзоев А.А., Гельчинский Б.Р., Белашенко Д.К., Бушуев А.С. Исследование структуры расплавов цезия во всем температурном интервале существования жидкой фазы методами компьютерного моделирования // Известия РАН, Металлы, №1. 1999, с.23-27.
24. Мирзоев А.А., Воронцов А.Г., Смолин Н.П., Гельчинский Б.Р. Моделирование структуры топологически неупорядоченных бинарных сплавов // Известия Челябинского научного центра. – 1999. – N 1. – С.30-35.

Мирзоев Александр Аминулаевич
МОДЕЛИРОВАНИЕ АТОМНОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ
ТОПОЛОГИЧЕСКИ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СИСТЕМ В МЕТОДЕ
СИЛЬНОЙ СВЯЗИ

Специальность 02.00.04 – "Физическая химия"

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Издательство Южно-Уральского государственного
университета

ИР № 020364 от 10.04.97. Подписано в печать 24.05.99. Формат
60×84 1/16. Печать офсетная. Усл. печ. л. 2,32. Уч. –изд. л. 2.
Тираж 80 экз. Заказ 134/ 205.

УОИ Издательства. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.