

На правах рукописи

Соболев Андрей Николаевич

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ
ЖИДКИХ Cs, Rb, Hg И Fe
В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР**

01.04.07 — физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Челябинск — 2008

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

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор А. А. Мирзоев.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор
Березин Владимир Михайлович,

доктор физико-математических наук,
профессор
Песин Леонид Абрамович.

Ведущая организация: Институт металлургии УрО РАН.

Защита состоится “_____” _____ 2008 года, в 14 ч. 00 мин, на заседании диссертационного совета Д 212.298.04 Южно-Уральского государственного университета по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ауд. 1001.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Южно-Уральского государственного университета.

Отзывы на автореферат, заверенные печатью организации, просьба направлять по указанному адресу в двух экземплярах.

Автореферат разослан “_____” _____ 2008 года.

Ученый секретарь диссертационного совета
д. ф.-м. н.

Гельчинский Б. Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Объект исследования и актуальность темы

Изучение строения и физических свойств металлических расплавов является одним из актуальных направлений современной физики конденсированного состояния. Это вызвано как логикой развития науки от простого к сложному, от идеальных кристаллов к неупорядоченным системам, так и потребностями практики. Многие процессы создания новых материалов для современной техники и электроники осуществляются через жидкую фазу. Контроль и оптимизация различных металлургических процессов требуют знания физических свойств металлов в жидком агрегатном состоянии. Однако, по причине высокой стоимости (а иногда и невозможности) проведения высокотемпературных экспериментов и необходимости в ряде случаев прогнозировать свойства материалов, все большее значение приобретают методы компьютерного моделирования неупорядоченных веществ. В последнее время, благодаря мощному развитию математического моделирования, наметилась тенденция сближения практического материаловедения и микроскопической теории конденсированного состояния. Это позволяет избежать неопределенностей и ограниченности феноменологических подходов и предсказать свойства веществ из первых принципов путём решения соответствующей квантовомеханической задачи.

К настоящему времени было разработано множество подходов к рассмотрению электронных и транспортных свойств неупорядоченных систем вообще и жидких металлов в частности. К сожалению, каждый из разработанных подходов использует некоторые приближения, и поэтому не может быть использован в условиях, когда эти приближения не выполняются. В связи со всем вышеизложенным, целью диссертационной работы является разработка унифицированного подхода к рассмотрению электронной структуры и электропроводности s , p , и d -металлов во всем диапазоне температур существования жидкой фазы. Подход основан на использовании известной формулы Кубо–Гринвуда. Формула универсальна и точна, но требует знания равновесной функции Грина электронов в неупорядоченной среде. Поэтому для ее использования нужно разработать методы расчёта этой функции, что требует: а) информации о расположении атомов, т. е. структуре неупорядоченной среды, и б) универсального метода вычисления ее электронного спектра. Чтобы расчёт электронного спектра был универсален, необходимо использовать современные компьютерные пакеты, основанные на методе функционала плотности. Чтобы адекватно описать коллективные эффекты, связанные с локализацией электронов, нужно использовать в качестве суперячейки атомную модель, состоящую из большого количества атомов. Значит,

метод должен быть крайне экономичным с точки зрения компьютерных ресурсов.

Для достижения указанной цели были поставлены и решены следующие задачи:

1. Развитие комбинации методов линейных «маффин-тин» орбиталей (ЛМ-ТО) и рекурсии для создания на основе формулы Кубо–Гринвуда методики для нахождения электронных свойств металлов в широком температурном диапазоне существования жидкой фазы металла.
2. Разработка алгоритма расчета электронных свойств и воплощение алгоритма в программном продукте, позволяющем эффективно проводить данные расчеты.
3. Исследование закономерностей поведения электропроводности различных типов жидких металлов.
4. Изучение особенностей поведения проводимости металлов вблизи перехода «металл-неметалл» (М–НМ).

Научная новизна:

1. Впервые разработана комплексная быстродействующая методика расчета электронных и транспортных свойств металлов в широком температурном диапазоне.
2. Проведен расчет электропроводности щелочных металлов вплоть до критических температур и на примере цезия и рубидия впервые прямыми численными экспериментами показано, что за переход «металл–неметалл» в них отвечает локализация электронной плотности;
3. Впервые произведен прямой расчет проводимости расплава ртути вплоть до критических температур и показано, что за переход М–НМ в ртути отвечает образование псевдощели в плотности электронных состояний.
4. Впервые численными экспериментами установлено, что причиной падения электропроводности в жидком железе является снижение подвижности d -электронов, что согласуется с результатами, полученными экспериментально.

Практическая ценность данной работы состоит в том, что в ней развит метод расчета электропроводности, подходящий для широкого класса металлов в широком диапазоне температур существования твердой и жидкой фазы, и разработан программный комплекс «КРАЭТС» (свидетельство о регистрации разработки № 5887), реализующий данный метод.

Основные результаты, выносимые автором на защиту:

1. Разработан метод компьютерного моделирования, свободный от эмпирических коэффициентов и подгоночных параметров; результаты, полученные

с помощью разработанного метода, хорошо согласуются с экспериментальными в широком диапазоне температур и плотностей металлов в жидкой фазе.

2. Показано, что в щелочных металлах по мере приближения к критической температуре возникает явление локализации электронов на атомных кластерах — центрах локализации; именно это явление ответственно за переход «металл–неметалл» в этих веществах.
3. Установлено, что причиной перехода «металл–неметалл» при температуре выше 1700К в ртути является образование псевдощели в плотности состояний на уровне Ферми, тогда как причиной монотонного падения проводимости ртути в диапазоне температур 300–1700К является снижение подвижности (локализация) электронов.
4. Показано, что температурная зависимость электропроводности в жидком железе связано в большей степени с изменением плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми.

Обоснованность и достоверность результатов обеспечивается использованием в работе методов, основанных на «первых принципах», т.е. решении уравнения Шредингера, и проверяется путём проведения достаточного числа тестовых расчётов модельных систем, а также сравнением полученных результатов с существующими экспериментальными данными.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях:

1. Всероссийской конференции «Высокопроизводительные вычисления и технологии» (Ижевск, Россия, 2003 г.).
2. Международной конференции по жидким и аморфным металлам “LAM – 12” (Метц, Франция, 2004 г.);
3. XI Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов» (Екатеринбург, Россия, 2004 г.);
4. 11-й Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых учёных (Екатеринбург, Россия, 2005 г.);
5. XI Всероссийской конференции по теплофизическим свойствам веществ (Санкт-Петербург, Россия, 2005 г.);
6. XXXI международной конференции физиков-теоретиков «Коуровка–2006» (Кыштым, Россия);
7. 8-м Всероссийском семинаре «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов» (Курган, Россия, 2006 г.);
8. Международной конференции по жидким и аморфным металлам “LAM – 13” (Екатеринбург, Россия, 2007 г.);

По материалам диссертации опубликовано 14 работ, включая 3 статьи в журналах из списка ВАК.

Диссертация изложена на 113 страницах, содержит 3 таблицы и 35 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследуемой проблемы, сформулирована цель и задачи диссертационной работы, перечислены полученные в диссертации новые результаты, их практическая ценность, представлены положения, выносимые на защиту и описана структура диссертации.

В первой главе проведен обзор литературы, посвященной расчету электронных свойств неупорядоченных веществ.

Изучение веществ в неупорядоченном состоянии встречается с рядом трудностей, среди которых — значительное изменение атомной и электронной плотности, исчезновение ближнего порядка и структурные изменения, происходящие в жидкости. Вследствие этого, в жидкостях различается несколько режимов проводимости:

1. Слабое рассеяние. Длина свободного пробега электрона L намного больше, чем среднее расстояние между соседними атомами d . По многим параметрам электронные волновые функции очень похожи на плоские волны; плотность электронных состояний $n(E)$ по виду сильно похожа на плотность состояний свободных электронов. Данной моделью могут быть описаны жидкие металлы при температурах, близких к температуре плавления, а также некоторые стекла.
2. Сильное рассеяние. Если электрон-ионное взаимодействие достаточно сильно, средняя длина свободного пробега электронов проводимости уменьшается до наименьшего возможного значения — среднего межатомного расстояния d . Электропроводность возникает за счёт диффузного движения электронов проводимости. В плотности состояний начинает образовываться «псевдощель».
3. Прыжковая проводимость. При большой степени беспорядка в металле начинает превалировать электропроводность путём прыжков электронов на соседние атомы, либо туннелирования между соседними состояниями у энергии Ферми.
4. Локализация. Дальнейшее увеличение флуктуаций в пространстве потенциалов электрон-ионного взаимодействия ведёт к локализации фермиевских электронов. Это значит, что каждая волновая функция сосредоточена в малой области пространства, спадая экспоненциально с расстоянием как $\exp(-\alpha R)$. Перенос заряда осуществляется электронами, которые находятся в возбуждённом состоянии.
5. Полупроводимость. Когда плотность состояний на энергии Ферми становится равной нулю, электропроводность осуществляется либо дырками в

валентной зоне, либо возбуждёнными электронами в зоне проводимости.

Для каждого из этих режимов построены теории, объясняющие поведение электропроводности при этом режиме. В то же время существует универсальный подход [1], описывающий транспортные свойства системы вне зависимости от механизма электропроводности, осуществляемого в нем. Однако применение этого подхода (формула Кубо–Гринвуда) долгое время было сопряжено с большим рядом сложностей, вследствие чего он практически не использовался для количественных расчетов. Однако, развитие методов расчета электронной структуры и вычислительной мощности компьютеров сделало возможным на современном этапе применение этого подхода к реальным системам, в том числе неупорядоченным.

С учетом литературных данных и исходя из цели работы выбрано направление проводимых исследований — решение проблем для создания компьютерной методики, основанной на формуле Кубо–Гринвуда, для нахождения транспортных свойств металлов на всем диапазоне существования жидкой фазы металла, и сформулированы задачи исследования.

Во второй главе описана предлагаемая к применению методика расчета транспортных свойств жидкой фазы металла и алгоритм программного комплекса «КРАЭТС», основанного на предлагаемой методике. Для получения требуемых в формуле Кубо–Гринвуда параметров предлагается использовать комбинацию методов ЛМТО [2] и рекурсии [3].

Метод ЛМТО — мощный инструмент для получения самосогласованной электронной структуры кристаллических, а также плотных неупорядоченных структур (квазикристаллов и аморфных веществ). Вычислительная мощь метода основана на введении приближения атомных сфер (ПАС) [2], что существенно упрощает вычисления и приводит к увеличению их скорости. Для этой цели выбираются сферы, объем которых равен объему пространства, приходящемуся на один атом, т. е. ячейки Вигнера–Зейтца. Полный объем всех сфер при таком выборе для сохранения нормировок должен равняться объему образца. Очевидно, что выбранные таким образом сферы перекрываются, покрывая весь объем системы.

В последнее время все возрастающие возможности вычислительных машин позволили рассчитывать с помощью этого инструмента электронную плотность рыхлой неупорядоченной суперячейки. Однако для систем, состоящих из порядка 1000 атомов, метод суперячейки оказывается практически неприменимым вследствие большого количества затрачиваемого машинного времени. Для разрешения этого противоречия используется хорошо себя зарекомендовавший метод нахождения электронной структуры больших систем в реальном про-

странстве — метод рекурсии, гамильтониан для которого можно найти с помощью метода ЛМТО для суперячейки.

При вычислении свойств неупорядоченных систем необходимо принимать во внимание наличие областей пространства с сильными флуктуациями плотности. В этих областях приближение ПАС не работает, поскольку остаются области, не попадающие ни в одну из атомных сфер. Эта проблема была решена путем добавления т. н. «пустых сфер» (ПС) — сферических областей пространства со слабым потенциалом [4]. Такая формулировка дополнительно позволяет учитывать слабое изменение потенциала в области между атомами. Для минимизации затрат машинного времени необходимо, чтобы количество ПС в модели также было минимальным. Это достижимо путем статистико-геометрического анализа модели методами многогранников Вороного и симплексов Делоне [5]. Межатомные пространства наибольшего радиуса добавляются в систему, указывая положение и размер ПС для ЛМТО.

Согласно формуле Кубо–Гринвуда, диагональные элементы тензора проводимости при нулевой температуре в представлении собственных функций гамильтониана могут быть записаны в следующей физически прозрачной форме:

$$\sigma_{jj} = \frac{e^2}{\Omega_a} n(E_F) D(E_F). \quad (1)$$

Здесь Ω_a — объем атома, $n(E_F)$ — плотность состояний на атом и $D(E_F)$ — функция перескока, считающаяся по формуле:

$$D(E_F) = -\hbar \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \text{Im} \{ \langle E_m | v_j G(E_F + i\varepsilon) v_j | E_m \rangle \}_{E_m = E_F}. \quad (2)$$

$D(E_F)$ может быть численно вычислена как проекция средней локальной плотности состояний на состояния $v_j | E_F \rangle$.

Таким образом, предлагаемая нами методика расчета электронных свойств неупорядоченных систем (в частности, жидких металлов) включает в себя следующее:

1. Построение атомной модели из нескольких тысяч атомов по данным дифракционного эксперимента с помощью метода Шоммерса; получение из этого кластера маленькой суперячейки (30–50 атомов) методом обратного Монте-Карло.
2. Анализ атомной структуры методом Вороного–Делоне; определение оптимального положения «пустых сфер» в образце — заполнение всех пор образца минимальным количеством ПС.
3. Расчет электронной структуры суперячейки методом ЛМТО; получение

- набора потенциальных параметров сильной связи «из первых принципов».
4. Параметризация полученного гамильтониана ЛМТО для использования его на большой модели.
 5. Получение электронной структуры большой системы методом рекурсии с использованием гамильтониана, найденного в п. 4 алгоритма; нахождение энергии Ферми системы.
 6. Получение собственного вектора, отвечающего энергии Ферми, с помощью процедуры фильтрации; получение электропроводности большой модели с использованием формулы Кубо–Гринвуда.

Такой подход допускает высокую степень распараллеливания вычислительного процесса и пригоден к использованию на массивно-параллельных суперкомпьютерах, что в разы уменьшает требуемое для расчета время.

В третьей главе описано применение данного метода к вычислению свойств жидких щелочных металлов (на примере цезия и рубидия) на всем температурном диапазоне существования их жидкой фазы.

В начале работы представлялось интересным проследить изменение электропроводности металла при плавлении. Известно, что в твердой фазе существует несколько механизмов возникновения электросопротивления (рассеяние электронов на дефектах решетки, электрон–фононное и электрон–электронное рассеяние и др.), каждый из которых дает свой вклад в искажение кристаллической решетки. Предлагаемый нами метод основан на использовании адиабатического приближения, в котором считается, что динамическими эффектами рассеяния можно пренебречь и рассматривать в качестве основного механизма рассеяние электронов на замороженной неупорядоченной структуре.

Линдеманн предположил, что плавление происходит тогда, когда амплитуда колебаний атомов в кристаллической решетке достигает 10% от межатомного расстояния. Гипотеза о рассеянии электронов на несовершенствах структуры как основном механизме электросопротивления верна, если результат расчета проводимости для системы с модельным беспорядком будет удовлетворять критерию Линдеманна. Для проверки мы подготовили несколько атомных моделей путем «замораживания» решетки со случайным смещением атомов, различающихся разным среднеквадратичным смещением (от 0 до 26%).

Результаты расчета проводимости кристалла цезия в зависимости от среднеквадратичного смещения показаны на рис. 1. Величина электропроводности, наблюдаемая в эксперименте при плавлении, отвечает на рисунке среднему квадрату смещения $\approx 7\text{--}8\%$, что соответствует критерию Линдеманна. Это подтвердило гипотезу о применимости адиабатического приближения при расчете электропроводности металлов.

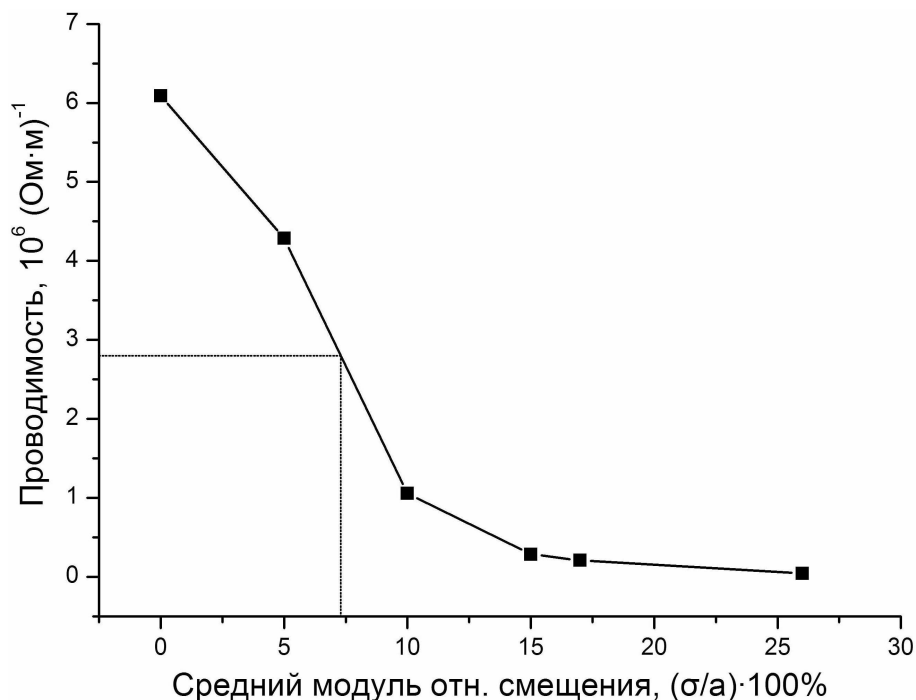


Рис. 1. Зависимость проводимости кристаллического цезия от модуля среднего смещения атомов в нем. Пунктирной линией показана проводимость цезия при плавлении и соответствующее ей смещение (выраженное в процентах от параметра решетки)

В расчетах электропроводности цезия и рубидия использованы атомные модели, состоящие из нескольких тысяч атомов, полученные [6, 7] методом Шоммерса по данным дифракционных эксперимента [8, 9] для 9 различных температур в интервале от 323 К до 1923 К, достаточно полно покрывающих весь интервал существования жидкой фазы этих щелочных металлов. Для получения параметров взаимодействия из большого атомного кластера «вырезалась» модель из 50 атомов таким образом, чтобы плотность металла оставалась неизменной. Далее, парная корреляционная функция (ПКФ) маленьких моделей методом обратного Монте-Карло (ОМК) подгонялась под ПКФ, полученную из эксперимента. Подгонка производилась за 10^6 попыток в методе ОМК.

Результаты расчета электропроводности для моделей, состоящих из 1000 атомов, показаны на рис. 2 слева черными квадратами, в сравнении с экспериментальными данными [10], которые отображены пустыми кружками. Из рисунка видно, что полученная нами зависимость проводимости Cs от температуры в крайних точках (на интервале 300–700 К и 1300–1900 К) вполне совпадает с экспериментально полученной кривой, в промежуточном же интервале (700–1300 К) наблюдается значительное (до 75%) отличие от эксперимента. При вычислении электропроводности модели жидкого рубидия из 4000 атомов такого не наблюдалось. Была высказана гипотеза, что данное завышение может

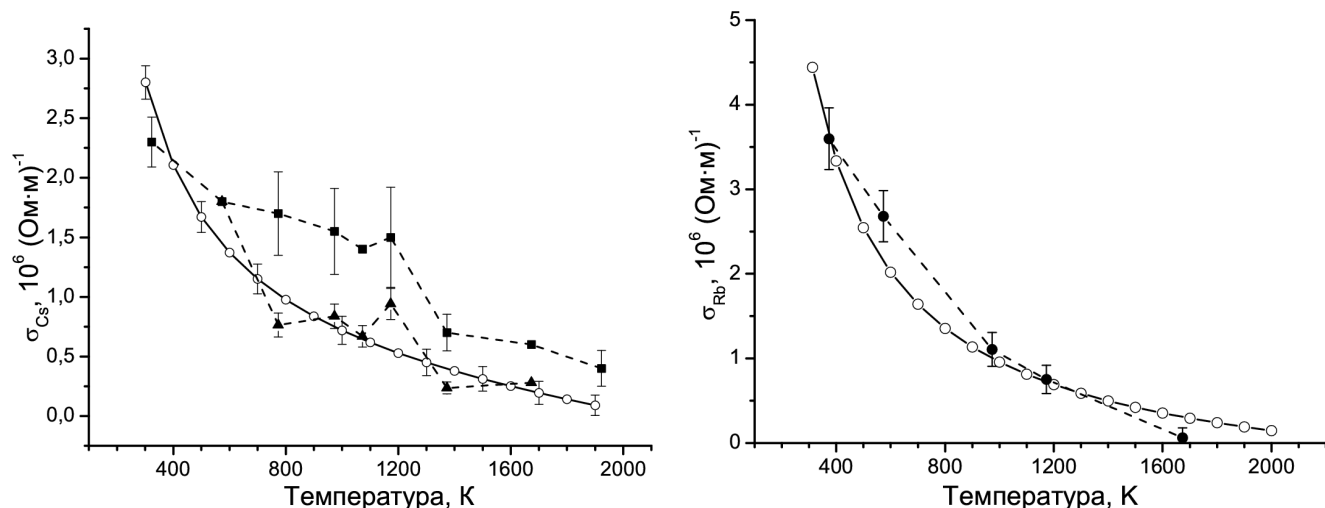


Рис. 2. Расчетная электропроводность жидкого цезия (слева) и рубидия (справа) в сравнении с экспериментом. \circ — экспериментальные данные [10]; \blacksquare — расчеты для модели из 1000 атомов Cs; \bullet — расчет для 4000 атомов Rb; \blacktriangle — расчет для 8000 атомов Cs

быть обусловлено недостаточными размерами нашей модели образца при наличии слабой локализации электронов, т. е. в температурном промежутке от 800 до 1400 K в расплаве появляются состояния, имеющие слабую локализацию, радиус которой сравним с размером модели.

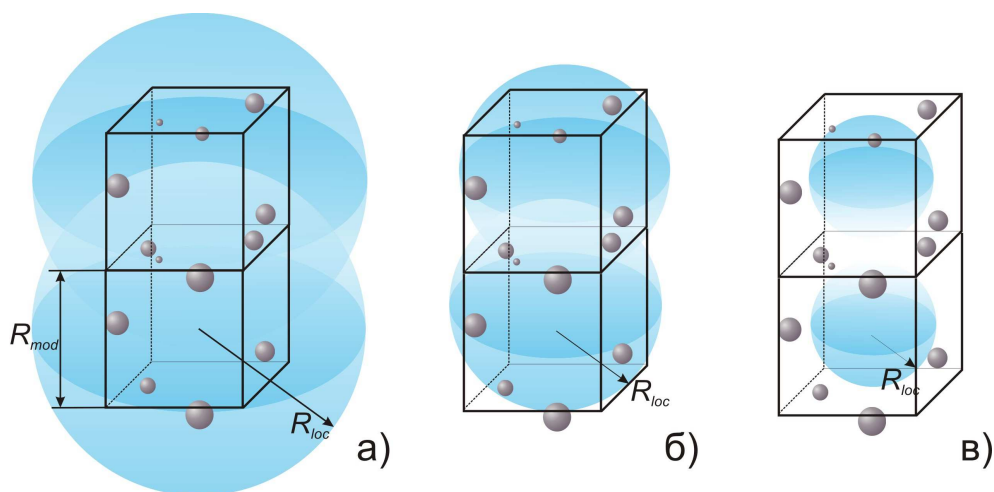


Рис. 3. Различные варианты локализации электронов на атомах в сравнении с характерным размером модели: а — $R_{loc} \gg R_{mod}$, б — $R_{loc} \approx R_{mod}$, в — $R_{loc} < R_{mod}$. Куб — суперячейка; серым шаром схематично обозначена электронная плотность; малые шары — атомы

Как показано в работе И. М. Лифшица [11], в бесконечных неупорядоченных системах все состояния можно разделить на локализованные и делокализованные. В процессе понижения плотности с ростом температуры в веществе происходит постепенное разупорядочение структуры, приводящее к локализации электронов в пределах некоторого кластера. Радиус такого кластера можно назвать радиусом локализации. В бесконечных системах с ростом беспорядка наблюдался бы постепенный переход от идеальной делокализованной системы,

волновые функции которой распространяются на все пространство (рис. 3, а), к волновым функциям, которые затухают с расстоянием (рис. 3, в). Метод суперячейки, используемый нами в расчетах, предполагает получение бесконечной системы путем применения периодических граничных условий к атомному кластеру — суперячейке. Периодические граничные условия при увеличении радиуса локализации приводят к тому, что при превышении радиусом локализации размеров модели волновая функция автоматически распространяется на все пространство. Таким образом, в нашей модели слабо локализованные состояния (рис. 3, б) могут не появиться вовсе, что приводит к завышенному значению проводимости.

Для проверки гипотезы, высказанной выше, и уточнения результатов расчета мы получили новый кластер, состоящий из 8000 атомов цезия и такого же количества пустых сфер. Ожидалось, что в кластере, линейные размеры которого в 2 раза больше, можно будет пронаблюдать более слабо локализованные состояния, чем в исходном, и, соответственно, расчет электропроводности будет более точным. Были проведены расчеты электропроводности для температур из середины температурного интервала, результаты которых показаны на рис. 2 черными кругами. Из рисунка ясно видно, что при увеличении размера кластера для средних температур электропроводность цезия уменьшается, и средняя ошибка составляет около 15%.

Также был рассчитан обратный коэффициент пространственной локализации электронов (КПЛ) [12] по формуле

$$КПЛ(\Psi) = \sum_i \psi_i^4 / \left(\sum_i \psi_i^2 \right)^2 \quad (3)$$

для состояний, отвечающих различным температурам. Делокализованные состояния должны иметь маленький КПЛ (порядка N^{-1} для системы из N атомов), для полностью локализованных состояний этот коэффициент равняется единице.

На рис. 4 показана температурная зависимость КПЛ для указанного диапазона. Видно, что для температур, близких к температуре плавления, этот коэффициент близок к нулю. Затем, по мере возрастания температуры начинает возрастать и КПЛ.

Это окончательно подтвердило гипотезу о возникновении слабой локализации электронов в Cs при T выше 600 К и необходимости использования для получения точных результатов ячейки с 8000 атомами.

Таким образом, мы применили метод расчета проводимости металлов во

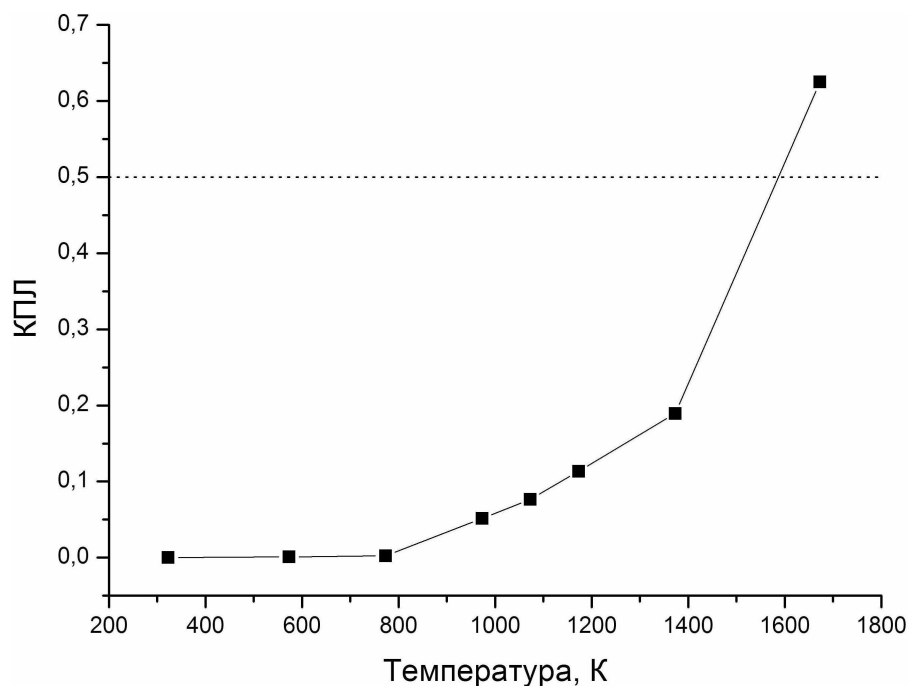


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента пространственной локализации электронов в расплаве цезия

всем диапазоне существования жидкой фазы к расчету свойств двух щелочных металлов — цезия и рубидия. Данный расчет был свободен от каких бы то ни было подгоночных параметров, и основан на гамильтониане, полученном из первых принципов. Ошибка в расчете проводимости составила около 15%. Из анализа результатов расчета нами были сделаны следующие основные выводы:

- 1) при проведении расчета электропроводности модельных кристаллов цезия экспериментальная проводимость при плавлении отвечает смещению атомов от позиций равновесия в среднем на 8%, что совпадает с критерием Линдемманна. Таким образом, основным механизмом возникновения сопротивления в металлах как в жидком, так и в твердом состоянии является рассеяние электронов на несовершенствах структуры;
- 2) жидкие щелочные металлы претерпевают переход «металл–неметалл» при температуре около 1900 К, что согласуется с результатами экспериментов;
- 3) структура цезия и рубидия при приближении к критической области изменяется похожим образом — в ней возникают обособленные кластеры из малого количества атомов; причиной перехода «металл–неметалл» в щелочных металлах служит Андерсоновская локализация электронов на этих атомных кластерах;

В четвертой главе было проведено исследование влияния изменений в электронной и атомной структуре жидкой ртути на переход «металл–неметалл» в ней.

Модели жидкой ртути из 4000 атомов были получены Д. К. Белащенко [13] методом Шоммерса для 5 температур, охватывающих диапазон 293–1723 К, на основе данных дифракционного эксперимента [14]. Описанная выше методика была применена к этим моделям, и получены следующие результаты.

Сравнивая зависимость плотности состояний на уровне Ферми и коэффициента подвижности электронов от температуры (рис. 5), можно видеть, что при температуре 1723 К наблюдается падение плотности состояний на энергии Ферми. Это является подтверждением высказываемой в литературе гипотезы о щели в плотности состояний как причине перехода «металл–неметалл». Однако, в температурном промежутке от 400 до 1600 К плотность состояний на уровне Ферми остается практически постоянной, в то время как коэффициент подвижности электронов уменьшается в 2 раза. Это свидетельствует, что падение проводимости, экспериментально наблюдаемое в ртути, связано не только с появлением запрещенной зоны, но и с изменением подвижности электронов, связанным, по всей видимости, с изменением ближнего атомного порядка.

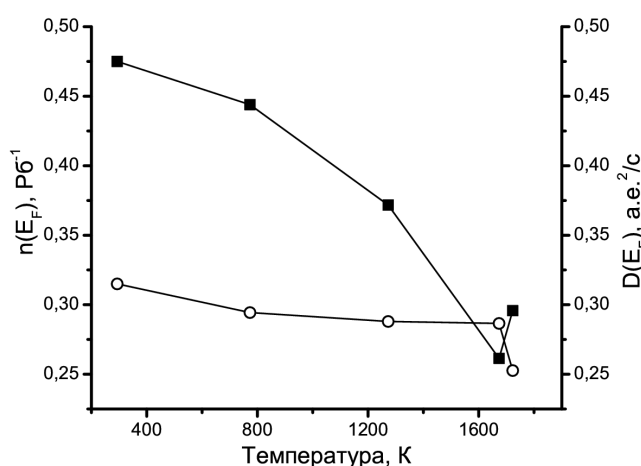


Рис. 5. Зависимость плотности состояний ртути n и подвижности электронов D на энергии Ферми от температуры. ○ — $n(E_F)$, ● — $D(E_F)$

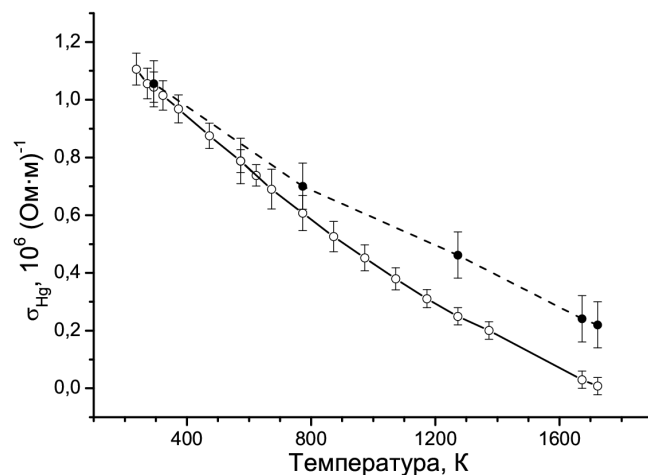


Рис. 6. Температурная зависимость электропроводности ртути. ○ — экспериментальные данные [15, 16], ■ — результаты расчета

На рис. 6 приводятся вычисленная и экспериментальная зависимости электропроводности ртути от температуры. Наблюдается очевидное сходство теоретически полученных результатов с экспериментальными данными при низких температурах (300–700 К), и сильное расхождение при высоких. Это может быть связано с двумя причинами: недооценкой локализации электронных состояний при высоких температурах, связанных с недостаточным объёмом модели, и недооценкой глубины псевдощели, появляющейся при повышении температуры в плотности электронных состояний ртути. Действительно, ПЭС, полученная методом ЛМТО, имеет гораздо более выраженную псевдощель, чем используемая

в наших расчетах ПЭС, полученная методом рекурсии. Это связано с ограничением метода — конечная длина цепной дроби, применяемой для получения ПЭС, предполагает дискретный спектр энергий, на которых можно точно найти плотность состояний. Для получения непрерывной плотности состояний проводится усреднение, при котором глубина псевдощели, очевидно, уменьшается.

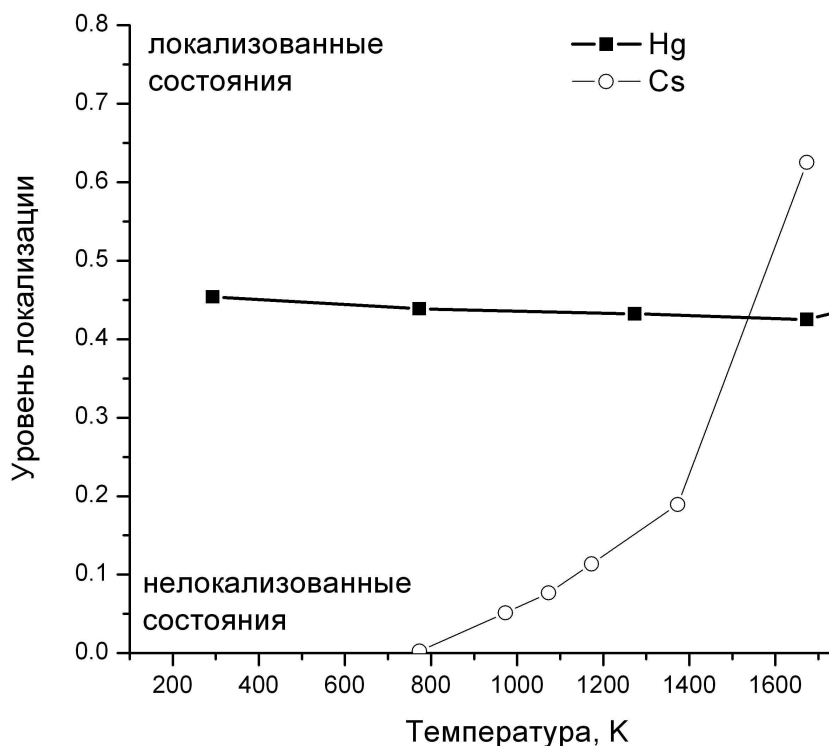


Рис. 7. Обратный коэффициент пространственной локализации электронов в ртути и цезии — зависимость от температуры

Таким образом, проведенное моделирование подтвердило происходящее с ростом температуры «расползание» пиков плотности состояний $6s$ - и $6p$ -зон, между которыми располагается уровень Ферми в жидкой ртути. По этой причине при температурах выше 1700 К начинает возникать провал в плотности электронных состояний на энергии Ферми. Обнаруженный нами провал имеет характер псевдощели (в отличие от работы [17]), поскольку падение плотности состояний происходит не до нуля. По-видимому, этот провал и является причиной резкого перехода «металл–неметалл» в области температур 1700–1820 К. В то же время монотонное падение проводимости в области температур 300–1700 К явно связан с изменением коэффициента подвижности электронов, который с ростом температуры уменьшается в два раза, тогда как уменьшение плотности состояний на энергии Ферми составляет около 20%.

В пятой главе приведены результаты расчетов температурной зависимости электропроводности жидкого железа, а также обсуждены основные физические факторы, определяющие эту зависимость.

Для расчетов были построены [18] атомные модели железа, состоящие из 3998 атомов. Для каждой из температур (1823, 1873, 1923, 2023 К) использовали свою модель, соответствующую экспериментальной функции радиального распределения для этой температуры [19]. Средняя невязка полученной парной корреляционной функции составила от 2,5 до 3,8% для различных температур. Качество моделей и особенности изменений атомного строения были проверены методами статистико-геометрического анализа Вороного–Делоне.

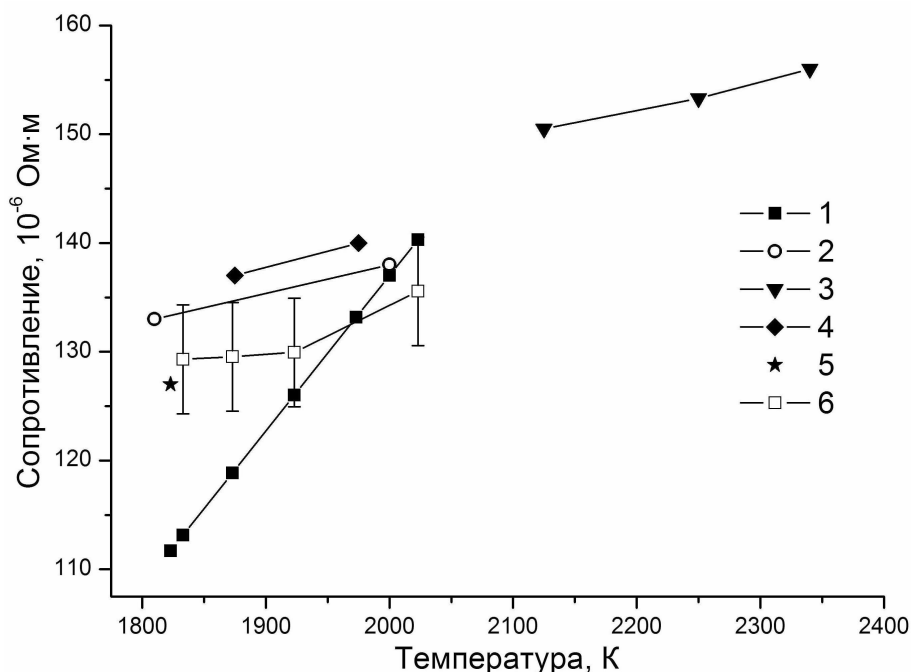


Рис. 8. Зависимость удельного сопротивления расплава железа от температуры (1–4 — экспериментальные данные (1 — [20], 2 — [21], 3 — [22], 4 — [23]), 5 — расчет Бозе [24], 6 — настоящая работа)

Полученная зависимость электропроводности расплава железа от температуры показана на рис. 8. Видно, что расчетные данные лежат в пределах диапазона разброса различных экспериментальных данных. Отметим также, что расчет для первой температуры диапазона практически повторил результат, полученный ранее Бозе [24]. Относительно высокая погрешность полученных нами результатов, указанная на рис. 8, связана со следующим обстоятельством. Полученная плотность электронных состояний является усреднением дискретного спектра энергетических уровней. Из-за этого обстоятельства нельзя говорить об абсолютно точном нахождении энергии Ферми не приходится — можно лишь найти границы энергетического коридора, в который попадает уровень Ферми. Энергия Ферми в железе при невысоких температурах попадает на крутой склон d -зоны, т.е. малая ошибка в измерении энергии Ферми может полечь за собой большую ошибку в измерении плотности состояний на энергии Ферми.

Для устранения этой ошибки необходимо провести усреднение по большому количеству расчетов.

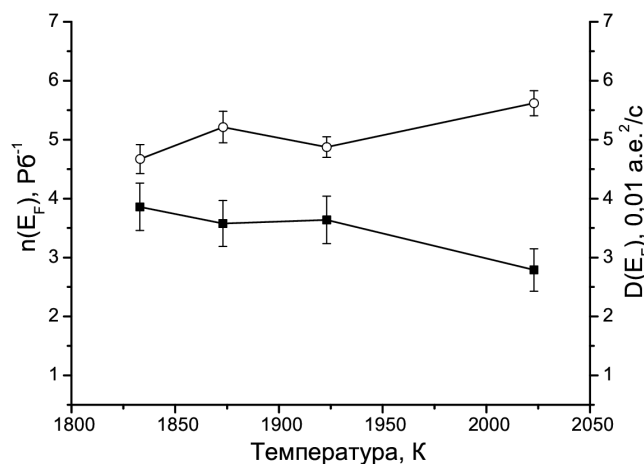


Рис. 9. Зависимость плотности состояний n железа на уровне Ферми (■) и коэффициента подвижности электронов D (○) от температуры

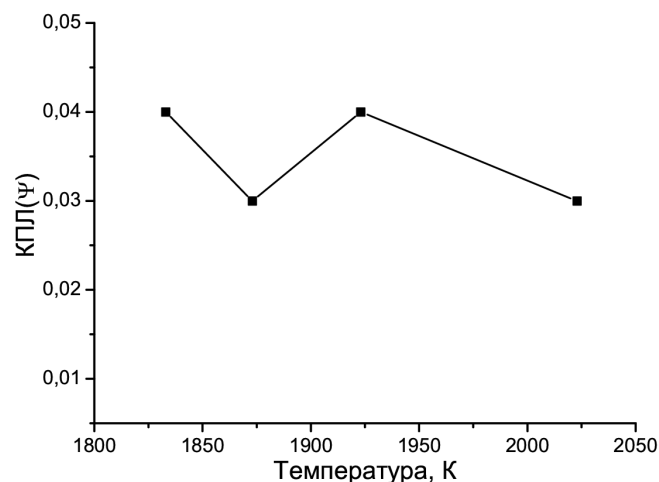


Рис. 10. Зависимость коэффициента пространственной локализации электронов от температуры в расплаве железа

Для проверки и уточнения выводов, полученных в работе [24], были построены отдельно множители, входящие в формулу Кубо–Гринвуда: количество электронов на энергии Ферми и коэффициент подвижности (рис. 9). Видно, что незначительное уменьшение проводимости связано в большей степени с изменением плотности состояний на энергии Ферми. Для проверки данного утверждения был рассчитан обратный коэффициент пространственной локализации электронов (КПЛ) для различных температур, который изображен на рис. 10. Видно, что для всех температур из диапазона КПЛ близок к нулю, что может означать постоянство и высокую степень делокализации электронных состояний расплава в исследованном температурном диапазоне, и, таким образом, подтвердить гипотезу о главенствующей роли $d-d$ -переходов в механизме электропроводности железа.

В заключении перечислены результаты, полученные в ходе диссертационного исследования, и сделаны выводы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ

1. Разработан программный комплекс «КРАЭТС», который основан на первопринципной методике расчета электронных и транспортных свойств для неупорядоченных структур. Показано, что он с приемлемой точностью позволяет проводить вычисления плотности электронных состояний и электропроводности расплавов различных типов металлов в широком диапазоне температур.

2. Показано, что электропроводность щелочных металлов (цезия и рубидия) при увеличении температуры изменяется вследствие изменения их структуры, а именно появления в структуре малых атомных кластеров и локализации на них электронов проводимости.
3. Показано, что в то время, как увеличение сопротивления ртути с температурой можно связать с изменением коэффициента подвижности электронов, переход «металл–неметалл» в ней является следствием открытия щели в плотности состояний на энергии Ферми системы.
4. Показано, что изменение электропроводности жидкого железа связано с изменением его электронной структуры, а именно положения уровня Ферми с ростом температуры.

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:

1. *Соболев, А. Н.* Определение электропроводности жидкого цезия в широком диапазоне температур методом рекурсии с использованием параметризации Андерсена / А. Н. Соболев, А. А. Мирзоев // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Физика. Химия»*. — 2003.— № 6.— С. 50–54.
2. *Vorontsov, A. G.* Electronic structure and properties of liquid caesium up to critical point by LMTO calculations / A. G. Vorontsov, A. N. Sobolev, A. A. Mirzoev // Abstracts of the XII International Conference “Liquid Alloys and Metals”.— 2004.— P. LAM12-V04.
3. *Соболев, А. Н.* Расчет электропроводности жидкого цезия в широком диапазоне температур / А. Н. Соболев, А. Г. Воронцов, А. А. Мирзоев // Труды XI Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов».— 2004.— т. 1.— С. 208–211.
4. *Воронцов, А. Г.* Расчет электропроводности расплава Fe методами из первых принципов / А. Г. Воронцов, А. Н. Соболев // Материалы XI Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ.— 2005.— Т. 1.— С. 184.
5. *Соболев, А. Н.* Расчет электропроводности расплава Fe методами из первых принципов / А. Н. Соболев, А. Г. Воронцов, А. А. Мирзоев // Материалы XI Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ.— 2005.— т. 1.— С. 222.
6. *Воронцов, А. Г.* Особенности перехода «металл–неметалл» в расплавах цезия и ртути / А. Г. Воронцов, А. Н. Соболев // Тезисы докладов XXXI международной зимней школы физиков–теоретиков «Коуровка–2006».— Екатеринбург: Изд-во Института физики металлов УрО РАН.— 2006.— С. 71.

7. *Соболев, А. Н.* Природа температурной зависимости электропроводности расплава ртути / А. Н. Соболев, А. Г. Воронцов, А. А. Мирзоев // *Известия Челябинского научного центра УрО РАН.*— 2006.— № 1.— С. 5–9.
8. *Соболев, А. Н.* КРАЭТС — Компьютерный расчет Электронных и Транспортных Свойств / А. Н. Соболев, А. Г. Воронцов, А. А. Мирзоев // *Инновации в науке и образовании.*— 2006.— № 1.— С. 13.
9. *Соболев, А. Н.* Температурная зависимость электропроводности расплава железа, вычисленная методами из первых принципов / А. Н. Соболев, А. Г. Воронцов, А. А. Мирзоев // Труды VIII российского семинара «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов».— Курган.— 2006.— С. 75–76.
10. Electronic structure of liquid cesium: the temperature dependence up to critical point / A. Vorontsov, A. Mirzoev, G. Vyatkin, A. Sobolev // *J. Non-cryst. Solids.*— 2007.— Vol. 353.— P. 3206–3210.
11. *Соболев, А. Н.* Зависимость электропроводности жидкого железа от температуры: первопринципный расчет / А. Н. Соболев, А. Г. Воронцов, А. А. Мирзоев // *Расплавы.*— 2007.— № 5.— С. 54–61.
12. Analysis of the electronic structure of liquid rubidium by the methods of ab initio molecular dynamics, linear muffin-tin orbitals and recursion / A. A. Mirzoev, A. A. Mirzoev Jr., A. N. Sobolev, B. R. Gelchinski // *J. Phys.: Condens. Matter.*— 2008.— Vol. 20.— P. 114104.

Библиографический список

1. *Kubo, R.* Statistical-mechanical theory of irreversible processes. I. General theory and simple applications to magnetic and conduction problems / R. Kubo // *J. Phys. Soc. Japan.* — 1957. — Vol. 12, no. 6. — P. 570–586.
2. *Skriver, H.* The LMTO method: muffin-tin orbitals and electronic structure / H. Skriver. — Springer-Verlag, 1984. — 281 p.
3. *Haydock, R.* The recursive solution of the Schrödinger equation / R. Haydock // *Solid State Physics* / Ed. by F. Seitz, D. Turnbull, H. Ehrenreich. — New York: Academic press, 1980. — Vol. 35. — P. 215–294.
4. *Glötzel, D.* Self-consistent electronic structure of Si, Ge and diamond by the LMTO–ASA method / D. Glötzel, B. Segall, O. K. Andersen // *Solid State Commun.* — 1980. — Vol. 36, no. 5. — P. 403–406.
5. *Медведев, Н. Н.* Метод Вороного–Делоне в исследовании структуры некристаллических систем / Н. Н. Медведев. — Новосибирск: Издательство СО РАН, 2000. — 214 с.

6. *Белащенко, Д. К.* Расчет структурных и диффузионных характеристик жидкого цезия по дифракционным данным / Д. К. Белащенко, А. С. Гинзбург, М. И. Менделев // *ЖФХ*. — 2000. — Т. 74, № 4. — С. 669–674.
7. Analysis of the electronic structure of liquid rubidium by the methods of ab initio molecular dynamics, linear muffin-tin orbitals and recursion / A. A. Mirzoev, A. A. Mirzoev Jr., A. N. Sobolev, B. R. Gelchinski // *J. Phys.: Condens. Matter*. — 2008. — Vol. 20. — P. 114104.
8. The static structure factor of cesium over the whole liquid range up to the critical point / R. Winter, F. Hensel, T. Bodensteiner, W. Gläser // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* — 1987. — Vol. 91, no. 12. — P. 1327–1330.
9. *Matsuda, K.* Instability of the electron gas in an expanding metal / K. Matsuda, K. Tamura, M. Inui // *Phys. Rev. Lett.* — 2007. — Vol. 98, no. 9. — P. 096401.
10. Жидкометаллические теплоносители тепловых труб и энергетических установок / П. И. Быстров, Д. Н. Каган, Г. А. Кречетова и др. — М.: Наука, 1988. — 263 с.
11. *Лифшиц, И. М.* О структуре энергетического спектра и квантовых состояниях неупорядоченных конденсированных систем / И. М. Лифшиц // *УФН*. — 1964. — Т. 83, № 4. — С. 617–663.
12. *Thouless, D. J.* Electrons in disordered systems and the theory of localization / D. J. Thouless // *Phys. Rep.* — 1974. — Vol. 13. — P. 93–142.
13. *Белащенко, Д. К.* Моделирование жидкой ртути по дифракционным данным и восстановление межионного потенциала / Д. К. Белащенко // *Теплофизика высоких температур*. — 2002. — Т. 40, № 2. — С. 240–249.
14. *Tamura, K.* Structural studies of expanded fluid mercury up to the liquid-vapor critical region / K. Tamura, S. Hosokawa // *Phys. Rev. B*. — 1998. — Vol. 58, no. 14. — P. 9030–9038.
15. *Кикоин, И. К.* Электропроводность и уравнение состояния ртути в области температур 0–2000°C и давлений 200–5000 атмосфер / И. К. Кикоин, А. П. Сенченков // *Физика металлов и металловедение*. — 1967. — Т. 24, № 5. — С. 843–858.
16. *Smithsells metals reference book* / Ed. by E. A. Brandes. — 7 edition. — London: Butterworths, 1997. — P. 14–11.
17. *Kresse, G.* Ab initio simulation of the metal–nonmetal transition in expanded fluid mercury / G. Kresse, J. Hafner // *Phys. Rev. B*. — 1997. — Vol. 55, no. 12. — P. 7539–7548.
18. *Воронцов, А. Г.* Температурное изменение структуры жидкого железа / А. Г. Воронцов, Д. К. Белащенко // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Физика. Химия»*. — 2005. — № 2. — С. 96–99.

19. *Waseda, Y.* Atomic distribution and magnetic moment in liquid iron by neutron diffraction / *Y. Waseda, K. Suzuki* // *Phys. Status Solidi*. — 1970. — Vol. 39. — P. 669–678.
20. *Регель, А. Р.* Физические свойства электронных расплавов / *А. Р. Регель, В. М. Глазов*. — М.: Наука, 1980. — 296 с.
21. *Зиновьев, В. Е.* Теплофизические свойства металлов при высоких температурах / *В. Е. Зиновьев*. — М.: Металлургия, 1989. — 384 с.
22. *Hixson, R. S.* Sound speed and thermophysical properties of liquid iron and nickel / *R. S. Hixson, M. A. Winkler, M. L. Hodgdon* // *Phys. Rev. B*. — 1990. — Vol. 42, no. 10. — P. 6485–6491.
23. Транспортные свойства металлических и шлаковых расплавов / *Б. М. Леппинских, А. А. Белоусов, С. Г. Бахвалов и др.*; под ред. *А. Н. Ватолина*. — М.: Металлургия, 1995. — 648 с.
24. *Bose, S. K.* Real-space calculation of the electrical resistivity of liquid 3d transition metals using tight-binding linear muffin-tin orbitals / *S. K. Bose, O. Jepsen, O. K. Andersen* // *Phys. Rev. B*. — 1993. — Vol. 48, no. 7. — P. 4265–4275.