Письма в ЖЭТФ, том 60, вып.10, стр.706 - 710 © 1994г. 25 ноября

ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКАЯ ЭНЕРГИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ИКОСАЭДРИЧЕСКОГО КВАЗИКРИСТАЛЛА С БАЗИСОМ ПРИ НАЛИЧИИ БЕСПОРЯДКА ЗАМЕЩЕНИЯ

Д.В.Оленев, Ю.Х.Векилов

Московский институт стали и сплавов

117936 Москва, Россия

Поступила в редакцию 7 октября 1994 г.

Исследовано влияние беспорядка замещения на электростатическую энергию многокомпонентного икосаэдрического квазикристалла, структурой которого является декорированная сеть Аммана–Маккея. Усреднение флуктуаций зарядов ионов приводит в отсутствие ближнего порядка к величине средней валентности в конечном выражении для электростатической энергии. Полученное общее аналитическое выражение удобно для нахождения постоянной Маделунга декорированных сетей Аммана–Маккея.

Существенной проблемой физики квазикристаллов является выяснение причин стабильности квазипериодических фаз. Один из подходов к решению этой задачи — расчет энергии связи квазикристаллических структур,основными вкладами в которую являются электростатическая и зонная энергии. Смит и Ашкрофт рассчитали электростатическую энергию однокомпонентного икосаэдрического квазикристалла (ИК) со структурой, в основе которой лежит примитивная (недекорированная) сеть Аммана–Маккея (АМ), получающаяся в результате "замощения" пространства двумя типами ромбоэдров — острым и тупым,с атомами в их вершинах [1,2]. Однако структуры реальных квазикристаллов довольно плохо описываются этой моделью и расчет электростатической энергии многокомпонентных квазипериодических фаз является нетривиальной задачей. Более общей структурной моделью реального ИК является декорированная сеть АМ с беспорядком замещения в пределах различных "подрешеток" (атомы разных сортов могут располагаться не только в вершинах ромбоэдров, но также на их ребрах, гранях и "внутренностях", причем каждый набор указанных позиций характеризуется беспорядком замещения) [3]. Известно, что беспорядок замещения для кристаллической конфигурации не приводит к появлению дополнительного вклада в электростатическую энергию, и в конечном выражении фигурирует величина средней валентности ионов [4]. Для получения этого результата в [4] из-за некорректного усреднения флуктуаций зарядов было использовано свойство "разреженности" обратной решетки кристалла. Обратная же решетка ИК всюду плотна [5]. Поэтому формальное использование подхода [4] может привести к неправильным результатам. Целью данной работы является рассмотрение влияние беспорядка замещения на электростатическую энергию ИК с учетом особенностей строения обратной решетки декорированной сети АМ и оценка постоянной Маделунга (α_M) для ряда структурных моделей ИК. Последнее позволяет более обоснованно судить о роли зонной энергии в проблеме стабильности ИК.

Для простоты рассмотрим декорированную сеть АМ, в узлах которой находятся ионы двух типов A и B, "погруженную" в однородный отрицательно заряженный электронный фон. Структурно зависящая часть электростатической энергии запишется следующим образом

$$E^s = \frac{e^2}{2N} \sum_{\mathbf{R}_\parallel, \mathbf{R}'_\parallel}{}' \frac{(C_{\mathbf{R}_\parallel} Z_A + (1 - C_{\mathbf{R}_\parallel}) Z_B)(C_{\mathbf{R}'_\parallel} Z_A + (1 - C_{\mathbf{R}'_\parallel}) Z_B)}{|\mathbf{R}_\parallel - \mathbf{R}'_\parallel|} \tag{1}$$

где N — количество ионов квазикристалла; $C_{\mathbf{R}_\parallel}$ — числа заполнения ($C_{\mathbf{R}_\parallel} = 1$, если в узле с радиус-вектором $\mathbf{R}_\parallel$ находится ион типа A, и $C_{\mathbf{R}_\parallel} = 0$, если ион типа B); Z_A, Z_B — валентности ионов типа А и В соответственно.

Формально (1) можно переписать следующим образом

$$E^s = \frac{e^2}{2N} \sum_{\mathbf{R}_\parallel, \mathbf{R}'_\parallel}{}' \frac{(C_{\mathbf{R}_\parallel} Z_A + (1 - C_{\mathbf{R}_\parallel}) Z_B)(C_{\mathbf{R}'_\parallel} Z_A + (1 - C_{\mathbf{R}'_\parallel}) Z_B)}{|\mathbf{R}_\parallel - \mathbf{R}'_\parallel|} \cdot$$

$$\cdot \operatorname{erfc}(\eta^{1/2} |\mathbf{R}_\parallel - \mathbf{R}'_\parallel|) + \frac{e^2}{2} \int_{(\infty)} d^3 \mathbf{r}_\parallel g(\mathbf{r}_\parallel) P(\mathbf{r}_\parallel), \tag{2}$$

где η — параметр Эвальда,

$$g(\mathbf{r}_\parallel) = \frac{\operatorname{erf}(\eta^{1/2} |\mathbf{r}_\parallel|)}{|\mathbf{r}_\parallel|},$$

$$P(\mathbf{r}_\parallel) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_\parallel, \mathbf{R}'_\parallel} (C_{\mathbf{R}_\parallel} Z_A + (1 - C_{\mathbf{R}_\parallel}) Z_B)(C_{\mathbf{R}'_\parallel} Z_A + (1 - C_{\mathbf{R}'_\parallel}) Z_B) \cdot$$

$$\cdot \delta\left(\mathbf{r}_\parallel - \left(\mathbf{R}_\parallel - \mathbf{R}'_\parallel\right)\right) - (C Z_A^2 + (1 - C) Z_B^2) \delta(\mathbf{r}_\parallel),$$

C — концентрация ионов типа A.

Второе слагаемое в (2) после преобразования Пуассона запишется как

$$\frac{e^2}{2(2\pi)^3} \int_{(\infty)} d^3 \mathbf{q}_\parallel g(\mathbf{q}_\parallel) P(-\mathbf{q}_\parallel)$$

Вычисляя соответствующие фурье-трансформанты, можно записать

$$E^s = \frac{e^2}{2N} \sum_{\mathbf{R}_\parallel, \mathbf{R}'_\parallel}{}' \frac{(C_{\mathbf{R}_\parallel} Z_A + (1 - C_{\mathbf{R}_\parallel}) Z_B)(C_{\mathbf{R}'_\parallel} Z_A + (1 - C_{\mathbf{R}'_\parallel}) Z_B)}{|\mathbf{R}_\parallel - \mathbf{R}'_\parallel|} \cdot$$

$$\cdot \operatorname{erfc}(\eta^{1/2} |\mathbf{R}_\parallel - \mathbf{R}'_\parallel|) + \frac{e^2 N}{4\pi^2} \int_{(\infty)} d^3 \mathbf{q}_\parallel \frac{\exp(-\frac{\mathbf{q}_\parallel^2}{4\eta})}{\mathbf{q}_\parallel^2} \cdot$$

$$\cdot |Z_B S(\mathbf{q}_\parallel) + (Z_A - Z_B) C_{\mathbf{q}_\parallel}|^2 - e^2 \overline{Z^2} \left(\frac{\eta}{\pi}\right)^{1/2} \tag{3}$$

где

$$S(\mathbf{q}_\parallel) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_\parallel} \exp(i \mathbf{q}_\parallel \mathbf{R}_\parallel); \quad C_{\mathbf{q}_\parallel} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_\parallel} C_{\mathbf{R}_\parallel} \exp(i \mathbf{q}_\parallel \mathbf{R}_\parallel);$$

$$\overline{Z^2} = C Z_A^2 + (1 - C) Z_B^2.$$

Усредняя (3) по числам заполнения, в отсутствие ближнего порядка имеем

$$\overline{C_{\mathbf{R}_{\|}} C_{\mathbf{R}'_{\|}}} = C^2 + \delta_{\mathbf{R}_{\|},\mathbf{R}'_{\|}}(C - C^2);$$

$$\overline{C_{\mathbf{q}_{\|}}} = CS(\mathbf{q}_{\|});$$

$$\overline{C_{\mathbf{q}_{\|}} C^*_{\mathbf{q}_{\|}}} = C^2|S(\mathbf{q}_{\|})|^2 + \frac{1}{N}C(1 - C)$$

Тогда

$$E^s = \frac{e^2}{2N}(\overline{Z})^2 \sum_{\mathbf{R}_{\|},\mathbf{R}'_{\|}}{}' \frac{\operatorname{erfc}(\eta^{1/2}|\mathbf{R}_{\|} - \mathbf{R}'_{\|}|)}{|\mathbf{R}_{\|} - \mathbf{R}'_{\|}|} + \frac{e^2 N}{4\pi^2}(\overline{Z})^2 \cdot$$

$$\cdot \int_{(\infty)} d^3\mathbf{q}_{\|} \frac{\exp(-\frac{\mathbf{q}_{\|}^2}{4\eta})}{\mathbf{q}_{\|}^2}|S(\mathbf{q}_{\|})|^2 + e^2(Z_A - Z_B)^2 C(1 - C)(\frac{\eta}{\pi})^{1/2} -$$

$$- e^2\overline{Z^2}(\frac{\eta}{\pi})^{1/2}, \qquad (4)$$

где $\overline{Z} = CZ_A + (1 - C)Z_B$.

Можно показать [3], что для бесконечного ($N \to \infty$) ИК с базисом

$$S(\mathbf{q}_{\|}) = \frac{\rho(\mathbf{q}_{\|})}{\rho(0)} = \frac{1}{\rho(0)} \frac{(2\pi)^3}{a^6} \sum_{\mathbf{Q}} \delta(\mathbf{q}_{\|} - \mathbf{Q}_{\|}) G_u(\mathbf{Q}),$$

где $\rho(\mathbf{q}_{\|})$ — фурье-трансформанта плотности ИК, a — период шестимерной гиперрешетки, из которой производится проецирование с целью получения декорированной сети АМ;

$$G_u(\mathbf{Q}) = \sum_k \exp\left[i\mathbf{Q}_{\|}\mathbf{r}_{k_{\|}}\right] n_k(\mathbf{Q}_{\perp}),$$

k — индекс "подрешетки" декорированной сети АМ; $\mathbf{Q}_{\|}, \mathbf{Q}_{\perp}$ — параллельная и перпендикулярная составляющие вектора $\mathbf{Q}$ обратной решетки шестимерного кристалла; $\mathbf{r}_{k_{\|}}$ — параллельная составляющая радиус-вектора базиса шестимерной гиперрешетки; $n_k(\mathbf{Q}_{\perp})$ — весовой множитель, представляющий фурье-образ функции формы для k-ой "подрешетки" декорированной сети АМ [3].

Тогда (4) приводится к виду

$$E^s = \frac{1}{2}(\overline{Z})^2 e^2 \{ \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_{\|},\mathbf{R}'_{\|}}{}' \frac{\operatorname{erfc}(\eta^{1/2}|\mathbf{R}_{\|} - \mathbf{R}'_{\|}|)}{|\mathbf{R}_{\|} - \mathbf{R}'_{\|}|} +$$

$$+ \frac{4\pi}{v_0} \sum_{\mathbf{Q}} \frac{\exp(-\frac{\mathbf{Q}_{\|}^2}{4\eta})}{\mathbf{Q}_{\|}^2} |L(\mathbf{Q})|^2 - 2(\frac{\eta}{\pi})^{1/2} \} \qquad (5)$$

где v_0 — средний объем, приходящийся на один ион ($v_0 = \frac{a^6}{\sum_k V_k N_k}$);

$$L(\mathbf{Q}) = \frac{G_u(\mathbf{Q})}{\sum_k V_k N_k};$$

V_k — объем полиэдра функции формы для k-ой "подрешетки" декорированной сети АМ, N_k — декорация k-ой "подрешетки": $N_k = 1$, если k-ая "подрешетка" занята, $N_k = 0$, если пуста.

После стандартной процедуры учета структурно-независящих вкладов в электростатическую энергию получаем

$$E^s = \frac{1}{2}(\overline{Z})^2 e^2 \{ \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_\parallel, \mathbf{R}'_\parallel}{}' \frac{\operatorname{erfc}(\eta^{1/2}|\mathbf{R}_\parallel - \mathbf{R}'_\parallel|)}{|\mathbf{R}_\parallel - \mathbf{R}'_\parallel|} +$$

$$+ \frac{4\pi}{v_0} \sum_{\mathbf{Q}}{}' \frac{\exp(-\frac{\mathbf{Q}_\parallel^2}{4\eta})}{\mathbf{Q}_\parallel^2} |L(\mathbf{Q})|^2 - \frac{\pi}{\eta v_0} - 2(\frac{\eta}{\pi})^{1/2} \}. \tag{6}$$

Учитывая приближение, сделанное при переходе от (4) к (5), последнюю формулу преобразуем к виду

$$E^s = \frac{1}{2}(\overline{Z})^2 e^2 \{ \sum_{|\mathbf{R}_\parallel|}{}' n_{|\mathbf{R}_\parallel|} \frac{\operatorname{erfc}(\eta^{1/2}|\mathbf{R}_\parallel|)}{|\mathbf{R}_\parallel|} +$$

$$+ \frac{4\pi}{v_0} \sum_{\mathbf{Q}}{}' \frac{\exp(-\frac{\mathbf{Q}_\parallel^2}{4\eta})}{\mathbf{Q}_\parallel^2} |L(\mathbf{Q})|^2 - \frac{\pi}{\eta v_0} - 2(\frac{\eta}{\pi})^{1/2} \}, \tag{7}$$

где $n_{|\mathbf{R}_\parallel|}$ — частота "встречаемости" векторов в декорированной сети АМ с заданной длиной $|\mathbf{R}_\parallel|$;

$$n_{|\mathbf{R}_\parallel|} = \lim_{N \to \infty} \frac{N_{|\mathbf{R}_\parallel|}}{N};$$

$N_{|\mathbf{R}_\parallel|}$ — количество векторов с длиной $|\mathbf{R}_\parallel|$.

Из выражения (7) видно, что при беспорядке замещения для рассмотренной квазипериодической структуры получается выражение для электростатической энергии, подобное эвальдовскому,в которое входит средняя валентность ионов. Этот результат является общим как для кристаллических, так и для квазикристаллических структур вне зависимости от степени "разреженности" обратной решетки. Следует отметить, что рассмотренный подход охватывает довольно широкий класс икосаэдрических моделей, основанных на декорации сетей АМ , исключая лишь модели с наличием ближнего порядка в пределах квазикристаллических конфигураций.

Полученное аналитическое выражение для E_{es} позволяет рассчитать электростатическую энергию любой квазикристаллической конфигурации с беспорядком замещения и легко обобщается на случай квазипериодической структуры с беспорядком замещения в пределах различных "подрешеток" декорированной сети АМ. Им также можно пользоваться при расчете постоянных Маделунга различных квазирешеток. В качестве примера приведем оценки постоянной Маделунга для трех квазикристаллических структур (для оценок $n_{|\mathbf{R}_\parallel|}$ использовался фрагмент сети АМ, состоящий из 6291 атома в вершинах ромбоэдров): $\alpha_M^{\text{в}} = 1,66$ (заняты вершины ромбоэдров сети АМ), $\alpha_M^{\text{р}} = 1,56$ (заняты середины ребер ромбоэдров сети АМ), $\alpha_M^{\text{вр}} = 1,55$ (заняты и вершины, и середины ребер ромбоэдров сети АМ). Постоянная Маделунга изученных квазирешеток существенно ниже, чем для типичных плотноупакованных кристаллических структур ($\alpha_M \sim 1,79$). Можно предположить, что это общее свойство декорированных сетей АМ. Это, очевидно, указывает на существенность вклада зонной энергии в их стабильность.

Рассмотренный подход справедлив также и для квазикристаллов с симметрией, отличной от икосаэдрической.

---

1. A.P.Smith and N.W.Ashcroft, Phys. Rev. B **38**, 12942 (1988).
2. A.P.Smith, Phys. Rev. **42**, 1189 (1990).
3. Д.В.Оленев, П.А.Коржавый, Ю.Х.Векилов, ЖЭТФ **104**, 4130 (1993).
4. Г.Л.Краско, Письма в ЖЭТФ **13**, 218 (1971).
5. V.Elser, Phys.Rev.B **32**, 4892 (1985).