Письма в ЖЭТФ, том 13, стр. 218 – 221 *20 февраля 1971 г.*

ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКАЯ ЭНЕРГИЯ НЕУПОРЯДОЧЕННОГО СПЛАВА

Г.Л. Краско

В настоящее время довольно успешно развивается электронная теория сплавов, в основе которой лежит метод псевдопотенциалов (см. например, [1, 2]). Как следует из теории, важный вклад в полную энергию сплава дает электростатическая энергия решетки ионов в поле равномерно распределенного отрицательного заряда. Выражение для электростатической энергии E_{es} полностью неупорядоченного бинарного сплава было получено в [1] путем обобщения соответствующего выражения для энергии зонной структуры сплава E_{bs}. При этом оказалось, что E_{es} так же как и E_{bs} состоит из двух частей: энергии "средней" решетки ионов (в которую входит сумма по узлам обратной решетки) и так называемой разностной энергии, пропорциональной $(Z_A - Z_B)^2$ (Z_A и Z_B – заряды ионов типа A и B) и выражающейся в виде суммы по всем разрешенным циклическими граничными условиями точкам обратного пространства, кроме векторов обратной решетки.

Как известно, электростатическую энергию системы зарядов в однородном компенсирующем поле удобно определять с помощью преобразования Эвальда. В методе Эвальда фигурирует параметр η, характеризующий размер гауссовых "шапок" распределения заряда, одетых на каждый из узлов решетки. Величина η выбирается таким образом, чтобы обеспечить оптимально быструю сходимость

рядов. Окончательный результат, при этом, не должен зависеть от η. Однако выражение для E_{es}, приведенное в [1], не удовлетворяет этому требованию: первый член – электростатическая энергия "среднего" кристалла от η не зависит, в то время как второй член является функцией η.

В настоящей работе будет показано, каким образом можно осуществить преобразование Эвальда для сплава с произвольным расположением ионов. При этом оказывается, что в неупорядоченном сплаве при отсутствии ближнего порядка (случай, рассмотренный в [1]) разностный член в выражении для E_{es} вообще отсутствует. Если же имеется корреляция в расположении ионов (ближний порядок), то члены $\sim(Z_A - Z_B)^2$ отличны от нуля, причем соответствующее выражение, как и должно быть, не зависит от η.

Рассмотрим кристаллическую решетку, в узлах которой произвольным образом расположены положительные точечные ионы с зарядами Z_A и Z_B; $N_A = cN$ и $N_B = (1-c)\,N$ – числа соответственно ионов A и B в циклическом объеме $\Omega = N\Omega_0$, c – концентрация ионов A (Ω_0 – средний атомный объем, N – полное число ионов $N = N_A + N_B$). Решетка погружена в однородно распределенный отрицательный заряд с плотностью $\bar{Z}/\Omega$, где $\bar{Z} = Z_A c + Z_B(1-c)$. В общем случае плотность заряда, создаваемая в точке r распределением точечных ионов в узлах решетки, может быть записана в виде

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \{ Z_A C_{\mathbf{R}} + Z_B(1 - C_{\mathbf{R}}) \}\, \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \qquad (1)$$

где суммирование производится по всем узлам решетки, а $C_{\mathbf{R}}$ – случайная величина, принимающая значение 1, если узел $\mathbf{R}$ занят ионом A, и 0, если узел $\mathbf{R}$ занят ионом B (очевидно $C_{\mathbf{R}}^2 \equiv C_{\mathbf{R}}$).

Определим потенциал, создаваемый распределением (1) вместе с однородным отрицательным зарядом[1]. Вычислим сначала потенциал ϕ_1 отрицательного заряда и совокупности гауссовых распределений положительного заряда $\Delta\rho_1$:

$$\Delta\rho_1 = \sum_{\mathbf{R}} \{ Z_A C_{\mathbf{R}} + Z_B(1 - C_{\mathbf{R}}) \}\, (\eta/\pi)^{3/2} e^{-\eta(\mathbf{r}-\mathbf{R})^2}. \qquad (2)$$

Разлагая $\Delta\rho_1$ в ряд Фурье в объеме Ω и решая затем уравнение Пуассона, получаем:

$$\phi_1(\mathbf{r}) = \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\mathbf{q}}{}' \frac{1}{q^2} e^{-q^2/4\eta} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{R}} \{ Z_A C_{\mathbf{R}} + Z_B(1 - C_{\mathbf{R}}) \}\, e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}}, \qquad (3)$$

где вектор $\mathbf{q}$ пробегает все значения квазиконтинуума кроме $\mathbf{q} = 0$, а суммирование по $\mathbf{R}$ распространяется на все узлы решетки.

Определим теперь потенциал ϕ_2, создаваемый распределением положительных точечных зарядов (1) и распределением гауссовых "шапок" отрицательного заряда $\Delta\rho_2 = -\Delta\rho_1$. Непосредственное интегрирование уравнения Пуассона дает:

$$\phi_2(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \{ Z_A C_{\mathbf{R}} + Z_B(1 - C_{\mathbf{R}}) \}\, \frac{1 - \mathrm{erf}\,[\sqrt{\eta}\,/\,|\mathbf{r} - \mathbf{R}|]}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|}. \qquad (4)$$

---

[1] Мы будем следовать варианту метода Эвальда, изложенному в [3].

Суммарный потенциал ϕ не должен зависеть от η. Легко проверить, что это требование удовлетворяется, если принять постоянную интегрирования уравнения Пуассона равной

$$-\frac{\pi}{\eta\Omega}\sum_{\mathbf{R}}\{Z_A C_{\mathbf{R}} + Z_B(1-C_{\mathbf{R}})\} = -\frac{\pi N}{\eta\Omega}\bar{Z}.$$

Тогда

$$\phi(\mathbf{r}) = \phi_1(\mathbf{r}) + \phi_2(\mathbf{r}) - \frac{\pi}{\eta\Omega_0}\bar{Z}, \tag{5}$$

Полная энергия распределения заряда (1) в поле (5) равна, очевидно,

$$\frac{1}{2}\int_{\Omega} d^3\mathbf{r}\,\rho(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r}),$$

причем из произведения $\rho\phi$ должны быть исключены все члены, относящиеся к одному и тому же узлу решетки. Таким образом, электростатическая энергия в расчете на один ион

$$E_{es} = \frac{1}{2}\left\{\frac{4\pi}{\Omega_0}\sum_{\mathbf{q}}{}' \frac{1}{q^2} e^{-q^2/4\eta}\,|Z_B S_{\mathbf{q}} + (Z_A - Z_B)C_{\mathbf{q}}|^2 + \right.$$

$$+\frac{1}{N}\sum_{\mathbf{R}}\sum_{\substack{\mathbf{R}'\\ \mathbf{R}\neq\mathbf{R}'}}[Z_B + (Z_A - Z_B)C_{\mathbf{R}}][Z_B + (Z_A - Z_B)C_{\mathbf{R}'}]\frac{1-\operatorname{erf}[\sqrt{\eta}\,|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|]}{|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|} -$$

$$\left. -\frac{\pi}{\eta\Omega_0}(\bar{Z})^2 - 2\sqrt{\frac{\eta}{\pi}}(\overline{Z^2})\right\}. \tag{6}$$

Здесь $\quad S_{\mathbf{q}} = \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{qR}}; \qquad C_{\mathbf{q}} = \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{R}} C_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{qR}}$

и принято обозначение $(\overline{Z^2}) = Z_A^2 c + Z_B^2(1-c)$. Последнее слагаемое в фигурных скобках как раз компенсирует вклад членов с $\mathbf{R} = \mathbf{R}'$, которые оставлены в первой сумме по $\mathbf{q}$.

Выражение (6) справедливо при произвольном распределении ионов A и B на узлах решетки. Будем считать теперь распределение хаотическим и произведем усреднение. Если ближний порядок отсутствует, то (см. например, [4]):

$$\overline{C_{\mathbf{R}}C_{\mathbf{R}'}} = \begin{cases} c^2 & \text{при } \mathbf{R}\neq\mathbf{R}' \\ c & \text{при } \mathbf{R}=\mathbf{R}' \end{cases}; \quad \bar{C}_{\mathbf{q}} = cS_{\mathbf{q}}; \quad \overline{C_{\mathbf{q}}C_{\mathbf{q}'}} = \begin{cases} c^2|S_{\mathbf{q}}|^2 & \text{при } \mathbf{q}=\mathbf{h} \\ \dfrac{c(1-c)}{N} & \text{при } \mathbf{q}\neq\mathbf{h} \end{cases}$$

(h – любой вектор обратной решетки). Тогда

$$E_{es} = \bar{E}_{es} + \frac{1}{2}\left\{c(1-c)(Z_A - Z_B)^2\frac{4\pi}{\Omega}\sum_{\mathbf{q}}{}''\frac{1}{q^2}e^{-q^2/4\eta} - 2\sqrt{\frac{\eta}{\pi}}[(\overline{Z^2}) - (\bar{Z})^2]\right\}. \tag{7}$$

Два штриха у знака суммы означают, что суммирование проводится по всем точкам квазиконтинуума кроме узлов обратной решетки. В выражении (7) $\bar{E}_{es}$ – электростатическая энергия "средней" решетки, т. е. решетки положительных ионов заряда $\bar{Z}$ в однородном поле отрицательного заряда плотности $\bar{Z}/\Omega_o$:

$$\bar{E}_{es} = \frac{(\bar{Z})^2}{2}\left\{\frac{4\pi}{\Omega_o}\sum_q{}' \frac{1}{q^2} e^{-q^2/4\eta}|S_q|^2 + \sum_R{}' \frac{1-\mathrm{erf}[\sqrt{\eta}\,|R|]}{|R|} - \frac{\pi}{\eta\Omega_o} - 2\sqrt{\frac{\eta}{\pi}}\right\}. \tag{8}$$

Отметим, что выражение для E_{es} в [1] содержит только первые два члена из (7). Покажем теперь, что сумма двух последних слагаемых в (7) равна нулю. Действительно, вклад в сумму по квазиконтинууму узлов обратной решетки пренебрежимо мал ($\sim 1/N$), поэтому можно заменить эту сумму интегралом по всему обратному пространству. Последний легко берется, и в результате находим, что два последних члена в (7) в точности компенсируют друг друга. Окончательно получаем

$$E_{es} = \bar{E}_{es}. \tag{9}$$

Напомним, однако, что соотношение (9) получено в предположении о полном отсутствии в сплаве ближнего порядка. Учет последнего немедленно приводит к появлению дополнительного вклада в электростатическую энергию:

$$\Delta E_{es} = \frac{1}{2}(Z_A - Z_B)^2\left\{\sum_R \epsilon(R)\frac{1-\mathrm{erf}[\sqrt{\eta}\,|R|]}{|R|} + \frac{4\pi}{\Omega}\sum_q{}'' \frac{1}{q^2} e^{-q^2/4\eta}\right\}. \tag{10}$$

Здесь $\epsilon(R)$ параметры корреляции, определяемые соотношением [4]:

$$\overline{C_R\, C_{R'}}_{R\neq R'} = c^2 + \epsilon(R-R'), \quad \epsilon(q) = \frac{1}{N}\sum_{R\neq 0}\epsilon(R)\, e^{iqR}.$$

Легко убедиться, что величина ΔE_{es} не зависит от η ($\partial \Delta E_{es}/\partial\eta \equiv 0$), как и должно быть в соответствии с требованием преобразования Эвальда.

В заключение отметим, что полученные результаты справедливы как для решетки Бравэ, так и для решетки с базисом.

Институт металловедения
и физики металлов

Поступила в редакцию
15 января 1971г.

Литература

[1] W.A.Harrison. Pseudopotentials in the Theory of Metals, N.-Y., 1966 (пер. У.Харрисон. Псевдопотенциалы в теории металлов, Изд. Мир, 1968).

[2] J.E.Inglesfield. J.Phys., C2, 1285, 1293, 1969.

[3] J.C.Slater. Quantum Theory of Moleculs and Solids. vol. 3. Insulators, Semiconductors and Metals.N.-Y., 1967 (пер. Дж.Слэтер. Диэлектрики, полупроводники, металлы. Изд. Мир, 1969.

[4] М.А.Кривоглаз. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М., Изд. Наука, 1967.