

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

20

Е.Г.Бровман, Ю.Каган, А.Холас

В последние годы были предприняты прецизионные измерения уравнения состояния щелочных металлов, точнее изотерм $\Omega_0(P)$ (Ω_0 - объем элементарной ячейки) в широком интервале давлений [1 - 3]. Результаты демонстрировали резкое отклонение от линейности и близкий к универсальному характер зависимости $\Omega_0(P)$ для разных металлов, если кривые откладывать в переменных $\Omega_0(P)/\Omega_0(0)$ и $P/V_{(0)}$, где $\Omega_0(0)$ и $V(0)$ - объем элементарной ячейки и обратная сжимаемость для нормальных условий, т.е. $P = 0, T = 0$. Полученные в последнее время общие результаты по многоэлектронной теории металлов [4-7], развивавшейся главным образом в аспекте анализа фононного спектра металлов, энергии связи, сжимаемости и модулей упругости, позволяют также найти уравнение состояния для непреходных металлов. При этом уравнение состояния получается в простой, прозрачной с физической точки зрения форме, совершенно не требующей громоздких зонных расчетов. Представляет интерес сравнить теоретические результаты с полученными экспериментальными данными.

Зависимость давления от Ω_0 может быть найдена прямым дифференцированием по объему выражения для полной энергии. В металле статическая энергия (энергией нулевых колебаний мы пренебрегаем) может быть представлена в форме

$$E = E_l + E_e, \quad (1)$$

где E_l - энергия решетки, погруженной в однородный отрицательный фон а полная энергия электронной системы в поле фиксированных ионов E_e находится в виде ряда по степеням псевдопотенциала электрон-ионного взаимодействия V_q [4, 5]

$$E_e = \sum_{m=0} E^m. \quad (2)$$

Соответственно с этим общее выражение для давления имеет вид:

$$P = P_l + \sum_{m=0} P^m \quad (3)$$

(см. подробнее [7]).

Для кристаллов кубической симметрии с одним атомом в элементарной ячейке значение E_l хорошо известно. При этом для P_l легко находим

$$P_1 = - (Z^2 e^2 / \Omega_0^{4/3}) \xi. \quad (4)$$

(Для объемно-центрированных решеток $\xi = 0,480$).

$P^{(0)}$ — давление взаимодействующего электронного газа.

$P^{(1)}$ — давление, связанное с некулоновской частью электрон-ионного взаимодействия (кулоновская часть исчезает из-за электрической нейтральности системы)

$$P^{(1)} = Zb / \Omega_0^2. \quad (5)$$

Значение константы b определяется из предела $q \rightarrow 0$ для псевдопотенциала V_q , описывающего электрон-ионное взаимодействие.

$$V_q \rightarrow - (4\pi Z e^2 / q^2 \Omega_0) + (b / \Omega_0).$$

Остальные члены в (3) представляют собой производные по объему от членов ряда (2) с $m \geq 2$, которые описывают энергию косвенного взаимодействия между ионами через электроны проводимости [4,5]. При этом каждый член ряда содержит малый параметр V_k / ϵ_F (V_k — значение псевдопотенциала в точке обратной решетки) в m -ой степени. В металлах типа Na и K этот параметр имеет очень малое значение, что позволяет пренебречь многоионным косвенным взаимодействием, описываемым членами с $m \geq 3$.

Что же касается вклада парного взаимодействия $P^{(2)}$, то этот член должен быть принят во внимание. Соответствующее значение энергии $E^{(2)}$ имеет вид

$$E^{(2)} = - \frac{\Omega}{2} \sum_{k \neq 0} |V_k|^2 \frac{\pi(k)}{\epsilon(k)}; \quad \epsilon(q) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \pi(q). \quad (6)$$

Для определения (6) и (5) необходимо знать псевдопотенциал электрон-ионного взаимодействия. Мы использовали двухпараметрический модельный псевдопотенциал (яма при $r < r_0$, кулоновское взаимодействие при $r > r_0$), введенный ранее при анализе фононного спектра металлов [5]. При этом из параметров находилась автоматически из уравнения $P = 0$, и соответствующего равновесного значения $\Omega_0(0)$, а второй — по экспериментальному значению модуля сдвига C_{44} , зависящего от псевдопотенциала только через $V_{k \neq 0}$. Относительно определения $\epsilon(q)$ см. [5].

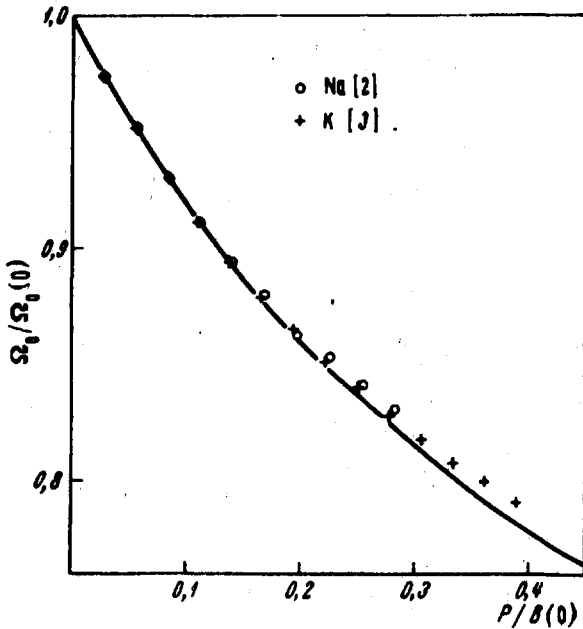
Как показывает непосредственный анализ, давление $P^{(0)}$ в металлах типа Na мало по сравнению с P_1 или $P^{(1)}$. Поэтому для определения этой величины можно воспользоваться результатами любой приближенной теории для энергии электронного газа, например, результатом Нозьера—Пайнса [8].

После того, как определены все вклады в выражения для $P(\beta)$, можно непосредственно найти связь между Ω_0 и давлением. Однако предварительно покажем, что отмеченная выше универсальная зависимость $\Omega_0(P)/\Omega_0(0)$ от $P/B(0)$ действительно должна иметь место в случае щелочных металлов. Для этого примем во внимание что в последних мал вклад не только $P^{(0)}$, но и $P^{(2)}$ и воспользуемся так называемой "нулевой моделью", т.е. представлением, в котором значениями V_k при $K \neq 0$ пренебрегается. Тогда из условия $P = 0$ имеем приближенно

$$b \cong \xi z e^2 \Omega_0^{-2/3} \quad (7)$$

В рамках нулевой модели обратная сжимаемость определяется как (см. подробнее [7])

$$B(P) \cong \Omega \frac{d^2 E}{d \Omega^2} \cong \frac{4}{3} \frac{z^2 e^2}{\Omega_0^{4/3}(P)} \xi + \frac{2zb}{\Omega_0^2(P)} \quad (8)$$



Подставляя сюда (7), имеем

$$B(0) = \frac{10}{3} \frac{z^2 e^2}{\Omega_0^{4/3}(0)} \xi \quad (9)$$

Отметим, что опущенный в (8) малый член, соответствующий электронной сжимаемости имеет (как и $P^{(0)}$) зависимость от Ω_0 , лежащую между $1/\Omega_0^{5/3}$ и $1/\Omega_0^{4/3}$, что непосредственно следует из обычного выражения для энергии электронного газа [8]. Поэтому в хорошем приближении

$$B(0) \sim \frac{1}{\Omega_0^{4/3}(0)}$$

Отсюда, возвращаясь к общему выражению для $P(\beta)$ и принимая во внимание (7), находим уравнение

$$\frac{P}{B(\beta)} \approx f \frac{\Omega_0}{\Omega_0(\beta)}, \quad (10)$$

которое является приближенным универсальным соотношением для щелочных металлов. Аналогичное соотношение было эмпирически найдено на основе анализа измерений для всей группы щелочных металлов [1]. Подчеркнем, что такой простой анализ был бы не справедлив в общем случае для произвольного металла из-за существенной роли P^2 , а также многочастичных членов в (3).

На рисунке приведена теоретическая кривая для полного уравнения состояния (с учетом P^2 и $P(\beta)$ при $T = 0$ в переменных $P/B(\beta)$ и $\Omega_0/\Omega_0(\beta)$). На этом же рисунке нанесены экспериментальные точки, полученные для Na [2] и K [3]. Видно, что имеет место хорошее согласие между теорией и экспериментом в широком интервале приложенных давлений.

Поступила в редакцию
28 апреля 1969г.

Литература

- [1] C.A.Swenson in "Solids under pressure". McGraw - Hill, N.- Y., 1963.
- [2] R.I.Beechcraft, C.A.Swenson. Phys. Chem. Sol., 18, 321, 1961.
- [3] C.E.Monford, C.A.Swenson. J. Phys. Chem. Sol., 26, 291, 1965.
- [4] Е.Г.Бровман, Ю.Каган. ЖЭТФ, 52, 557, 1967.
- [5] Ю.Каган, Е.Г.Бровман. Neutron Inelastic Scattering (Proc.Symp. Copenhagen) VI, 3, IAEA, Vienna, 1968.
- [6] Е.Г.Бровман, Ю.Каган. ЖЭТФ, 57, 1969.
- [7] Е.Г.Бровман, Ю.Каган, А.Холас. ЖЭТФ, 57, 1969.
- [8] D.Pines, P.Nozieres. The theory of Quantum Liquids Benjamin, N - Y., 1966, (имеется русский перевод: Д.Пайнс, Ф.Нозьер. Теория квантовых жидкостей, М., изд. "Мир" 1967.)