

СИЛЫ НАТЯЖЕНИЯ В ДЕФОРМИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Ю.А. Успенский

Показано, что изменение энергии кристалла, возникающее при произвольном смещении его атомов, может быть представлено как работа микроскопических сил поверхностного натяжения на межатомных границах. Выражение для микроскопического тензора напряжений дано в терминах теории функционала плотности.

Вычисление сил, возникающих в кристалле при малых искажениях его решетки, и расчет соответствующих изменений полной энергии являются одной из центральных задач физики твердого тела. Попытки решить ее в рамках традиционного метода силовых постоянных дали ограниченные результаты. В настоящей работе эта задача сформулирована на языке микроскопического тензора напряжений (МТН), что облегчает проведение расчетов на основе "первых принципов" (ПП).

Изменение потенциальной энергии кристалла, вызванное смещениями ядер u_i (i — номер ядра), запишем через работу внутренних сил:

$$\delta E = - \sum_i \int_0^1 d\lambda u_i (-Z_i e) E(\mathbf{R}_i, \{\mathbf{R}^{(0)} + \lambda \mathbf{u}\}). \quad (1)$$

Здесь $(-Z_i e) E(\mathbf{R}_i, \{\mathbf{R}\})$ — сила, действующая на ядро с зарядом $(-Z_i e)$ при расположении ядер $\{\mathbf{R}\}$; $E(\mathbf{R}_i, \{\mathbf{R}\})$ — напряженность электрического поля в точке $\mathbf{r} = \mathbf{R}_i$, созданная всеми зарядами, кроме $(-Z_i e)$. Введем поле сил

$$\mathbf{f}(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}\}) = \sum_i (-Z_i e) E(\mathbf{R}_i, \{\mathbf{R}\}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad (2)$$

и поле смещений $\mathbf{u}(\mathbf{r})$, равное \mathbf{u}_i при $\mathbf{r} = \mathbf{R}_i$ и произвольное в остальных точках пространства. С их помощью представим (1) в виде

$$\delta E = - \int_V d\mathbf{r} \int_0^1 d\lambda \mathbf{u}(\mathbf{r}) \mathbf{f}(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}^{(0)} + \lambda \mathbf{u}\}). \quad (3)$$

Запишем $\mathbf{f}(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}\})$ в виде дивергенции от некоего симметричного МНТ: $f_a(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}\}) = \nabla_\beta \sigma_{a\beta}(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}\})$ (конкретное выражение для $\sigma_{a\beta}$ будет дано ниже). Разделим объем кристалла V на области Ω_i , ограниченные поверхностями S_i , каждая из которых содержит одно ядро. Используя произвольность $\mathbf{u}(\mathbf{r})$, положим $\mathbf{u}(\mathbf{r}) = \mathbf{u}_i$ при $\mathbf{r} \in \Omega_i$. С помощью теоремы Остроградского — Гаусса перепишем (3) в виде

$$\delta E = - \sum_i \int_0^1 d\lambda u_{ia} \int_{\Omega_i} d\mathbf{r} \nabla_\beta \sigma_{a\beta}(\mathbf{r}, \lambda) = - \sum_i \int_0^1 d\lambda \oint_{(S_i)} dS_\beta u_{ia} \sigma_{a\beta}(\mathbf{r}, \lambda),$$

где $\sigma_{a\beta}(\mathbf{r}, \lambda) \equiv \sigma_{a\beta}(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}^{(0)} + \lambda \mathbf{u}\})$. Обозначим через S_{ij} участки поверхностей, общие для S_i и S_j , а нормали к ним будем считать совпадающими с нормальными к S_i . Суммируя вклады от таких участков, получим δE

как работу сил натяжения на поверхностях раздела S_{ij} , производимую на расстояниях $u_i - u_j$, и работу перемещения твердого тела как целого:

$$\delta E = - \sum_{(i,j)} \int_0^1 d\lambda (u_i - u_j)_\alpha \oint_{(S_{ij})} dS_\beta \sigma_{\alpha\beta}(r, \lambda) - \sum_{i \text{ ext}} \int_0^1 d\lambda u_{i\alpha} \oint_{(S_{i \text{ ext}})} dS_\beta \sigma_{\alpha\beta}(r, \lambda), \quad (4)$$

где $S_{i \text{ ext}}$ — части поверхностей S_i , совпадающие с внешней границей кристалла. Если на кристалл не действует внешнее поле, то, как будет видно из (6) — (8), при удалении от образца $\sigma_{\alpha\beta}$ стремится к нулю достаточно быстро и вторым слагаемым в (4) можно пренебречь. Тогда при смещении кристалла как целого (все $u_i = u$) получаем из (4) $\delta E = 0$. Аналогично при вращении кристалла как целого ($u_{i\alpha} = \Omega_{\alpha\gamma} R_{i\gamma}$ и $\Omega_{\alpha\gamma} = -\Omega_{\gamma\alpha}$) выражение (4) дает $\delta E = 0$, что можно показать с помощью цепочки равенств:

$$\delta E = - \sum_{(i,j)} \int_0^1 d\lambda \Omega_{\alpha\gamma} (R_i - R_j)_\gamma \oint_{(S_{ij})} dS_\beta \sigma_{\alpha\beta}(r, \lambda) = \sum_i \int_0^1 d\lambda \Omega_{\alpha\gamma} \oint_{(S_i)} dS_\beta (r - R_i)_\gamma$$

$$\sigma_{\alpha\beta}(r, \lambda) = \sum_i \int_0^1 d\lambda \Omega_{\alpha\gamma} \int_{\Omega_i} dr [\sigma_{\alpha\beta}(r, \lambda) \nabla_\beta (r - R_i)_\gamma + (r - R_i)_\gamma \nabla_\beta \sigma_{\alpha\beta}(r, \lambda)] = \sum_i \int_0^1 d\lambda \Omega_{\alpha\gamma} \int_{\Omega_i} dr [\sigma_{\alpha\gamma}(r, \lambda) + (r - R_i)_\gamma f_\alpha(r, \lambda)] = 0.$$

В последней части равенства использовался тот факт, что, согласно (2), $(r - R_i)_\gamma f_\alpha(r) = 0$ всюду в Ω_i , а $\Omega_{\alpha\gamma} \sigma_{\alpha\gamma} = 0$ из соображений симметрии (матрица $\Omega_{\alpha\gamma}$ антисимметрична, а $\sigma_{\alpha\gamma}$ — симметрична). Таким образом, при описании с помощью МНТ энергия оказывается инвариантной относительно трансляций и вращений твердого тела как целого. В методе силовых постоянных такая инвариантность достигается за счет дополнительных ограничений, накладываемых на межатомные силы /1/.

Теперь конкретизируем вид МНТ, используя для этой цели теорию функционала плотности (ТФП) /2/, являющуюся основой современных методов расчета энергии кристаллов из ПП. Основное условие, которому должен удовлетворять МНТ $\sigma_{\alpha\beta}(r)$, следует из его связи с $f(r)$:

$$\nabla_\beta \sigma_{\alpha\beta}(r) = \sum_i (-Z_i e) E_\alpha(R_i) \delta(r - R_i). \quad (5)$$

Поскольку в ТФП энергия есть сумма кинетической, кулоновской и обменно-корреляционной энергий, будем искать МНТ в виде $\sigma_{\alpha\beta}(r) = \sigma_{\alpha\beta}^{\text{kin}}(r) + \sigma_{\alpha\beta}^{\text{coul}}(r) + \sigma_{\alpha\beta}^{\text{xc}}(r)$. Для $\sigma_{\alpha\beta}^{\text{kin}}(r)$ используем известное выражение для невзаимодействующих частиц (см., напр., /3/):

$$\sigma_{\alpha\beta}^{\text{kin}}(r) = \frac{1}{4m} \sum_n \left\{ (\hat{p}_\alpha \psi_n^*(r)) (\hat{p}_\beta \psi_n(r)) - \psi_n^*(r) (\hat{p}_\alpha \hat{p}_\beta \psi_n(r)) + \text{э.с.} \right\}, \quad (6)$$

где суммирование ведется по занятым электронным состояниям $|n\rangle$. Кулоновскую часть МНТ возьмем в виде тензора напряжений Максвелла, вычтя из него слагаемое, отвечающее самодействию ядер:

$$\sigma_{\alpha\beta}^{\text{coul}}(r) = (1/4\pi) \left\{ [E_\alpha(r) E_\beta(r) - (\delta_{\alpha\beta}/2) E_\gamma^2(r)] - \sum_i [E_\alpha^{(i)}(r) E_\beta^{(i)}(r) - (\delta_{\alpha\beta}/2) E_\gamma^{(i)2}(r)] \right\}. \quad (7)$$

Здесь $E(\mathbf{r})$ — полная напряженность электрического поля; $E^{(i)}(\mathbf{r})$ — напряженность, созданная только i -м ядром. Поскольку в (4) поверхности раздела не проходят через ядра, то при конкретных расчетах вклад, исключаяющий самодействие, можно опустить. Что касается $\sigma_{\alpha\beta}^{xc}(\mathbf{r})$, то, подставляя (6) и (7) в (5) и используя уравнение Кона — Шэма (одноэлектронное уравнение Шредингера с потенциалом $V(\mathbf{r}) = V_{\text{сoul}}(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r})$ в ТФП) и уравнение Пуассона, получим равенство:

$$\nabla_{\beta} \sigma_{\alpha\beta}^{xc}(\mathbf{r}) = -\rho(\mathbf{r}) \nabla_{\alpha} V_{xc}(\mathbf{r}), \quad (8)$$

где $\rho(\mathbf{r})$ — плотность электронов. Для функционалов типа Лангрета — Мела [4], где плотность обменно-корреляционной энергии $\epsilon_{xc}(\mathbf{r}) = \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}), t(\mathbf{r}))$ и $t(\mathbf{r}) \equiv |\nabla\rho(\mathbf{r})|^2/2$, уравнение (8) может быть разрешено:

$$\sigma_{\alpha\beta}^{xc}(\mathbf{r}) = -\delta_{\alpha\beta} \rho(\mathbf{r}) [V_{xc}(\mathbf{r}) - \epsilon_{xc}(\mathbf{r})] - \rho(\mathbf{r}) [\delta\epsilon_{xc}(\rho, t)/\delta t(\mathbf{r})] (\nabla_{\alpha}\rho(\mathbf{r})) (\nabla_{\beta}\rho(\mathbf{r})). \quad (9)$$

Для более простого приближения локальной плотности, широко применяемого при численных расчетах, где $\epsilon_{xc}(\mathbf{r}) = \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$, (9) совпадает с выражением для $\sigma_{\alpha\beta}^{xc}$, полученным в [5], исходя из аналогии с однородным электронным газом.

В качестве примера использования (4) получим выражение для δE в первом порядке по u при однородной деформации одноатомного кристалла ($u_{ia} = \epsilon_{\alpha\beta} R_{i\beta}$, $\epsilon_{\alpha\beta} = \epsilon_{\beta\alpha}$ — тензор деформации). Выбирая поверхности S_{ij} совпадающими с гранями ячейки Вигнера — Зейца S_n (они перпендикулярны к векторам R_n , соединяющим данный атом с его соседями), найдем:

$$\delta E^{(1)}/N \equiv \Omega_0 \epsilon_{\alpha\beta} \bar{\sigma}_{\alpha\beta} = (\epsilon_{\alpha\beta}/2) \sum_n \left\{ R_{n\beta} \oint_{(S_n)} dS_{\gamma} \sigma_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}, \{R^{(0)}\}) + (a \rightarrow \beta) \right\}.$$

Еще более простой и физически очевидной оказывается формула для давления

$$P = - (1/3) \text{Sp} \{ \bar{\sigma}_{\alpha\beta} \} = - (3\Omega_0)^{-1} \sum_n |R_n| \oint_{(S_n)} dS \sigma_{nn}(\mathbf{r}, \{R^{(0)}\}), \quad (10)$$

где $\bar{\sigma}_{\alpha\beta}$ — макроскопический тензор напряжений, $\sigma_{nn} \equiv e_n \sigma_{\alpha\beta} e_{n\beta}$, $e_n \equiv R_n/|R_n|$, Ω_0 — объем ячейки. При замене ячейки Вигнера — Зейца на сферу того же объема (10) переходит в формулу [6], с успехом используемую при вычислении уравнения состояния из ПП. Отметим, что при данном подходе δE выражается только через $\psi_n(\mathbf{r})$, $\rho(\mathbf{r})$ и $E(\mathbf{r})$ на границах ячейки, где $\rho(\mathbf{r})$ меняется слабо даже в переходных металлах. Это обстоятельство смягчает требования, предъявляемые к зонным расчетам, — они должны хорошо воспроизводить электронную структуру только вблизи поверхностей раздела. Что касается вычисления δE во втором порядке по u , то для этого надо либо вычислить $\delta E^{(1)}$ для недеформированного и деформированного кристаллов, либо развить теорию возмущений для $\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ в первом порядке по u .

ЛИТЕРАТУРА

1. Борн М., Хуан Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток. М., ИЛ, 1958.
2. Теория неоднородного электронного газа, под ред. Лундквиста С., Марча Н. М., Мир, 1987.
3. Зубарев Д. Н. Неравновесная статистическая термодинамика. М., Наука, 1971.
4. Nielsen O. H., Martin R. M. Phys. Rev., B32, 3780 (1985).
5. Langreth D. C., Mehl M. J. Phys. Rev., B28, 1809 (1983).
6. Pettifor D. G. Comm. Phys., 1, 141 (1976).

Поступила в редакцию 11 декабря 1987 г.