

Аномальное поведение нулевой изотермы α -железа в области отрицательных давлений

Г. В. Синько¹⁾, Н. А. Смирнов

Российский федеральный ядерный центр, НИИ технической физики им. Е. И. Забабахина
456770 Снежинск, Россия

Поступила в редакцию 19 февраля 2004 г.

После переработки 16 апреля 2004 г.

С помощью детальных первопринципных расчетов электронной структуры кристаллов α -железа на изотерме $P(V, T = 0)$ обнаружено существование узкого интервала удельных объемов, при которых $dP/dV > 0$. По расчетам данная аномалия имеет место при давлениях от -3 до -5 ГПа и вызвана интенсивной перестройкой энергетического спектра кристалла, сопровождающейся почти одновременным возникновением восьми электронных топологических переходов.

PACS: 05.70.Ce, 64.30.+t, 71.25.Pi, 75.50.Vb

Железо является одним из основных конструкционных материалов, а также веществом земного ядра, и потому не ослабевают интерес к теоретическим и экспериментальным исследованиям его свойств. В частности, важное значение имеет надежный расчет холодных кривых и зависимости упругих постоянных различных кристаллических структур железа от давления. Поскольку на точность расчета упругих постоянных может влиять наличие в рассматриваемой области давлений электронных топологических переходов (ЭТП) [1], мы исследовали изменение электронного спектра нескольких кристаллических структур железа под давлением. Полностью результаты этой работы будут опубликованы позднее, в данном письме мы хотим обратить внимание только на один, по нашему мнению, весьма интересный результат, нуждающийся в экспериментальной проверке. Для кристаллов α -железа, обладающих ферромагнитными свойствами и имеющих объемно-центрированную структуру (*bcc FM*) обнаружено существование при относительно небольших отрицательных давлениях области удельных объемов, в которой $dP/dV > 0$. Помимо чисто теоретического интереса, этот результат, в случае его экспериментального подтверждения, будет иметь и практическое значение, поскольку позволит по-новому взглянуть на механизм образования так называемых гладких отколов при выходе ударных волн на поверхность α -железа [2]. В расчетах мы использовали хорошо зарекомендовавший себя в наших предыдущих работах [3–6] метод расчета электронной структуры кристаллов FPLMTO [7]. Обменно-корреляционный

функционал в форме [8] включал градиентные поправки [9]. Были учтены все релятивистские эффекты, за исключением спин-орбитального взаимодействия для валентных электронов, которые описывались в скалярно-релятивистском приближении. Специальный автоматический алгоритм выбора внутренних параметров метода [7] и проделанная работа по совершенствованию его численной реализации обеспечили физическую погрешность расчета удельной энергии в пределах 0.1 mRy/атом, математическая погрешность при расчете этой величины была значительно ниже. Электроны, занимающие в атоме железа состояния $3s$, $3p$, $3d$ и $4s$, относились к валентным, полукоровские состояния не выделялись. Базис включал орбитали s , p , d и f типа. Сетка для интегрирования по \mathbf{k} -пространству линейным методом тетраэдров строилась в зоне Бриллюэна, имеющей форму призмы, путем разбиения каждого ребра на 50 частей (сетка $50 \times 50 \times 50$). Варьирование числа точек сетки не привело к существенному изменению результатов.

Экспериментальные значения плотности, объемного модуля и производной объемного модуля по давлению при нормальных условиях, а также эти величины, рассчитанные при $T = 0$, $P = 0$ нами и другими авторами для структуры *bcc FM*, приведены в таблице. Расчетные зависимости давления и удельного магнитного момента от объема приведены на рис.1. На этом рисунке нанесены также результаты поставленных при нормальных условиях экспериментов по определению сжимаемости железа. Представленные данные позволяют сделать вывод о довольно высокой точности наших расчетов.

¹⁾e-mail: g.v.sinko@vniitf.ru

Расчетные и экспериментальные значения удельного объема V_0 , объемного модуля B_0 , производной объемного модуля по давлению B'_0 и удельного магнитного момента μ для кристаллов железа со структурой *bcc FM* при атмосферном давлении

	V_0 (a.u.) ³	B_0 (ГПа)	B'_0	μ (μ_B)
Данная работа	78.174	168.6	9.7	2.31
Расчет [11]	80.629	174.0	–	2.20
Расчет [12]	76.780	215.0	–	2.21
Расчет [13]	76.840	189.0	4.9	2.17
Эксперимент [14], $T = 293$ K	79.063	–	–	2.12
Эксперимент [15], $T = 293$ K	79.496	171.6	–	–
Эксперимент [16], $T = 293$ K	79.845	168.3	–	2.22
Эксперимент [17], $T = 293$ K	79.510	172.0	–	–
Эксперимент [18], $T = 293$ K	–	–	5.00	–
Эксперимент [19], $T = 293$ K	–	175.8	7.67	–
Экстраполяция данных из [20] на $T = 0$ K	79.075	–	–	–

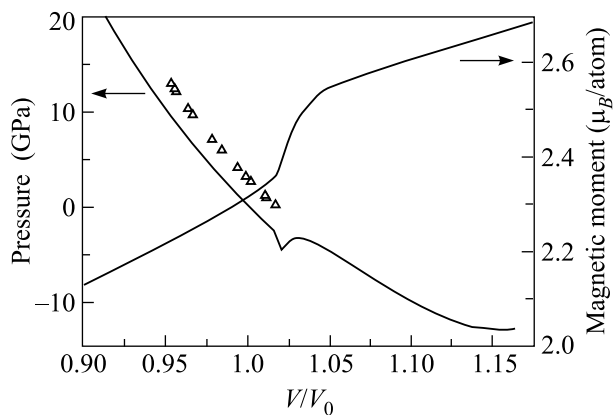


Рис.1. Давление и удельный магнитный момент α -железа в зависимости от относительного объема. Сплошные линии – расчет, треугольники – эксперимент [10].

На рис.1 и повсюду ниже в качестве V_0 мы используем вычисленное в данной работе значение удельного объема при $T = 0$ и $P = 0$.

На рис.2 показана расчетная зависимость удельной энергии от объема в области аномалии. Рис.3 в более крупном масштабе, чем рис.1, демонстрирует зависимость давления и удельного магнитного момента от объема в области аномалии. Изменение плотности состояний на поверхности Ферми в области аномалии показано на рис.4. Сложное поведение этой кривой обусловлено высокой концентрацией ЭТП в аномальной области. Естественно, что даже сетки $50 \times 50 \times 50$ недостаточно, чтобы точно описать сам момент возникновения ЭТП. Поэтому мелкие детали кривой, показанной на рис.4, зависят от числа точек в сетке, используемой для интегрирования по

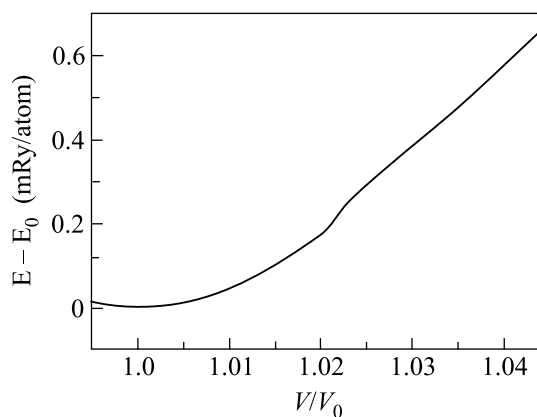


Рис.2. Удельная энергия α -железа в области аномалии в зависимости от относительного объема

k -пространству, но общий характер кривой устойчив при варьировании числа точек в сетке.

Согласно расчетам, в интервале $0.86 \leq V/V_0 \leq 1.23$ структура *bcc FM* испытывает 12 ЭТП. При этом восемь из них происходят при изменении удельного объема в пределах одного процента, что говорит о резкой перестройке энергетического спектра, которая и приводит к потере механической устойчивости кристалла. В процессе перестройки спектра резко меняется соотношение между количеством электронов с положительной и отрицательной проекцией спина, что приводит к почти скачкообразному изменению магнитного момента кристалла, зависимость которого от объема показана на рис.1 и 3.

В рассмотренном интервале удельных объемов из 16 электронов элементарной ячейки *bcc FM*, описываемых нами как валентные, те, что имеют положительную проекцию спина, распределяются по деся-

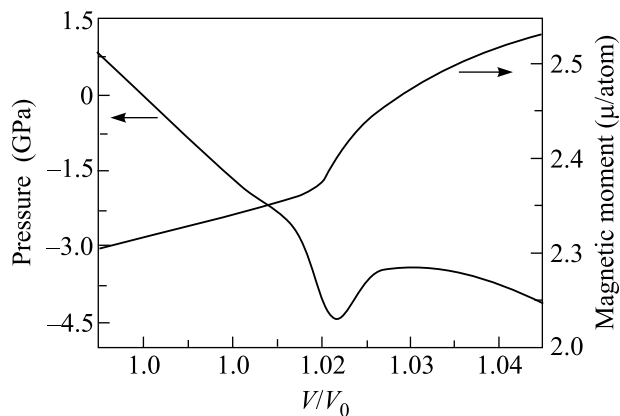


Рис.3. Давление и удельный магнитный момент α -железа в области аномалии в зависимости от относительного объема

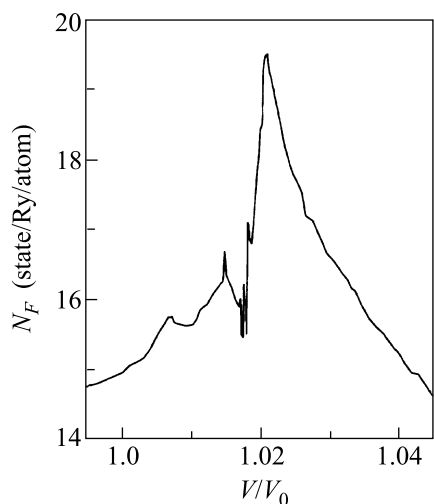


Рис.4. Плотность состояний на поверхности Ферми α -железа в зависимости от относительного объема

ти зонам. Будем нумеровать их в порядке возрастания энергии $1^+ - 10^+$. Электроны, имеющие отрицательную проекцию спина, распределяются по восьми зонам. Эти зоны будем нумеровать также в порядке возрастания энергии $1^- - 8^-$. Зоны $1^+ - 6^+$ и $1^- - 5^-$ полностью заполнены во всем рассмотренном интервале сжатий, заполнение остальных зон меняется. Изменение топологии соответствующих частей поверхности Ферми проиллюстрировано на рис.5-11.

Зона 10^+ во всем рассмотренном интервале сжатий является частично заполненной. Топология части поверхности Ферми, относящейся к зоне 10^+ , не изменяется, а ее форма показана на рис.5. В полностью заполненной при достаточно большом отрицательном давлении зоне 9^+ с ростом давления появляются дырки, и относящаяся к ней часть поверх-

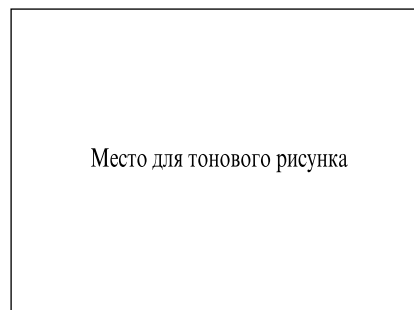


Рис.5. Часть поверхности Ферми α -железа, относящаяся к зоне 10^+

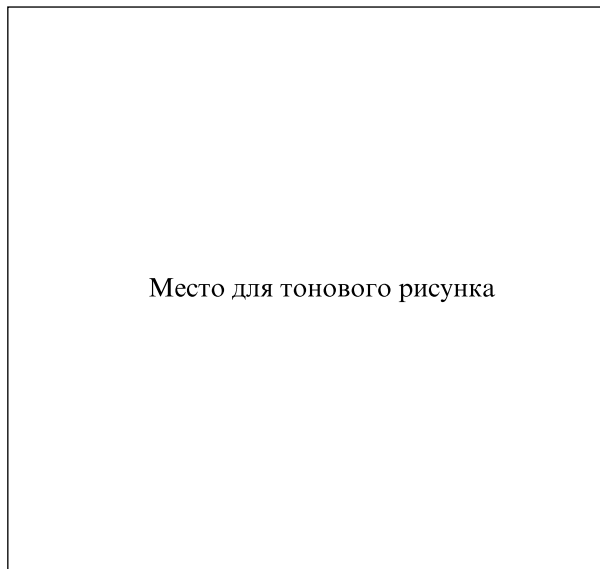


Рис.6. Электронные топологические переходы в зоне 9^+

ности Ферми испытывает два ЭТП, показанные на рис.6. В полностью заполненных при отрицательном давлении зонах 8^+ и 7^+ с ростом давления также появляются дырки, и в каждой из них возникает поверхность Ферми, соответствующие части которой показаны на рис.7 и 8. В зоне 8^- , которая при достаточно большом отрицательном давлении пуста, с рос-

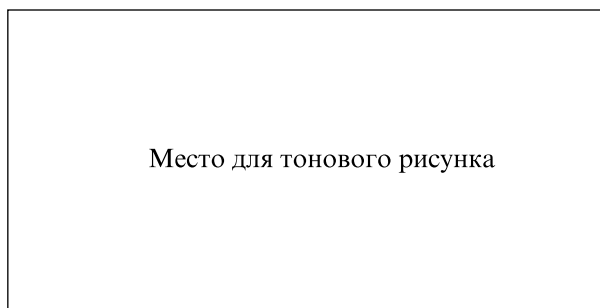
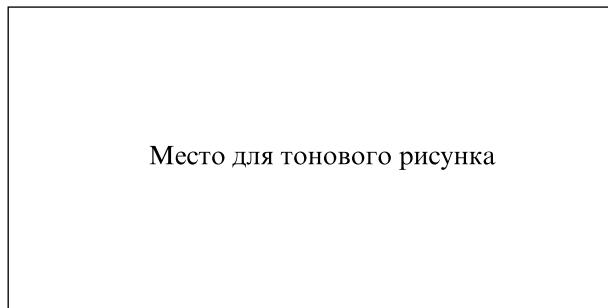
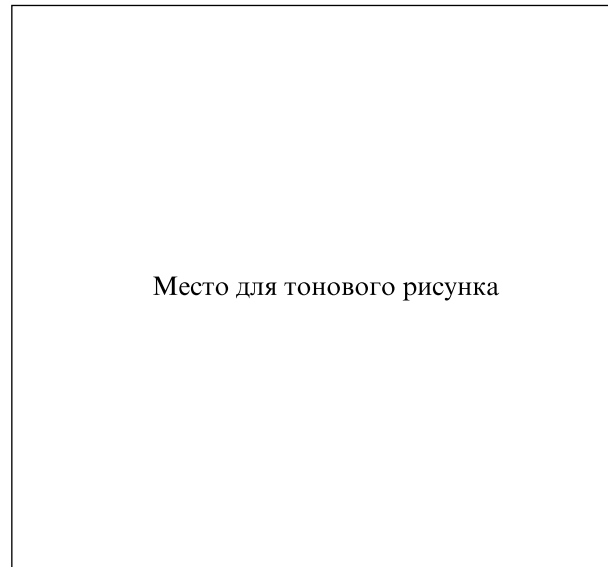
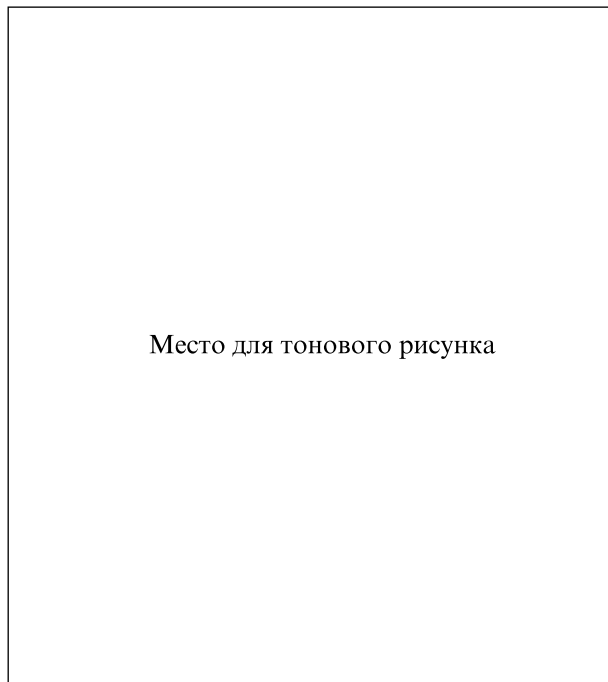
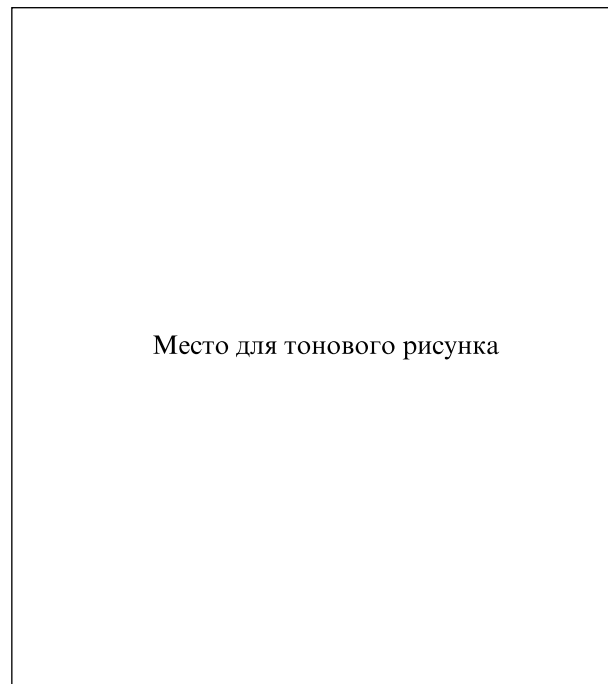


Рис.7. Электронный топологический переход в зоне 8^+

Рис.8. Электронный топологический переход в зоне 7^+ Рис.10. Электронные топологические переходы в зоне 7^- Рис.9. Электронные топологические переходы в зоне 8^- Рис.11. Электронные топологические переходы в зоне 6^-

том давления появляются электроны и относящаяся к этой зоне часть поверхности Ферми испытывает три ЭТП, показанные на рис.9. В частично заполненной во всем рассмотренном интервале сжатий зоне 7^- с ростом давления происходит 2 ЭТП, показанные на рис.10. В зоне 6^- , также частично заполненной при достаточно большом отрицательном давлении, с ростом давления происходит 3 ЭТП и в результате эта зона полностью заполняется. Изменение соответствующей части поверхности Ферми можно видеть на рис.11. Из показанных на рис.5-11 ЭТП переход $9^{+.1}$ происходит при $V/V_0 \approx 1.057$, переход $6^-.3$ – при $V/V_0 \approx 0.99$, переход $8^-.2$ – при $V/V_0 \approx 0.96$ и переход $8^-.3$ – при $V/V_0 \approx 0.88$. Восемь остальных ЭТП происходят в интервале относительных объемов $1.016 < V/V_0 < 1.023$.

До сих пор, насколько нам известно, подобных аномалий на зависимостях удельной энергии и давления кристаллов от объема не наблюдалось ни в расчетных, ни в экспериментальных работах. Поэтому чрезвычайно интересно экспериментально исследовать кристаллы α -железа при отрицательных давлениях и низких температурах на предмет выявления

необычного поведения их упругих свойств. В этой связи очень полезным может оказаться новый метод измерения скорости звука, предложенный в [21], позволяющий измерять скорость звука как при сжатии, так и при растяжении кристалла. Могут оказаться полезными и опыты с нитевидными кристаллами (вискерами) железа. Косвенным подтверждением наличия аномалии в упругих свойствах α -железа может стать и обнаружение резкого изменения магнитного момента железного образца при выходе ударной волны на его поверхность.

Работа выполнена при поддержке МНТЦ (проект #1181) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант #04-02-17292).

1. И. М. Лифшиц, ЖЭТФ, **38**, 1569 (1960).
2. J. O. Erkman, J. Appl. Phys., **32**, 939 (1961).
3. M. I. Katsnelson, G. V. Sin'ko, N. A. Smirnov et. al., Phys. Rev. **B61**, 14420 (2000).
4. Г. В. Синько, Н. А. Смирнов, Письма в ЖЭТФ **75**, 217 (2002).
5. G. V. Sin'ko and N. A. Smirnov, J.Phys.: Condens. Matter, **14**, 6989 (2002).
6. Г. В. Синько, Н. А. Смирнов, в сб. *Физика экстремальных состояний вещества – 2003*, под ред. В. Е. Фортова и др., Изд-во ИПХФ РАН, Черногловка, 2003.
7. S. Yu. Savrasov and D. Yu. Savrasov, Phys. Rev. **B46**, 12181 (1992).
8. J. F. Janak, V. L. Moruzzi, and A. R. Williams, Phys. Rev. **B12**, 1257 (1975).
9. J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko et al., Phys. Rev. **B46**, 6671 (1992).
10. *Structure data of elements and intermetallic phases*, Landolt-Bornstein v.14/III, Springer-Verlag, Berlin, 1988.
11. T. C. Leung, C. T. Chan, and B. N. Harmon, Phys. Rev. **B44**, 2923 (1991).
12. P. Dufek, P. Blaha, and K. Schwarz, Phys. Rev. **B50**, 7279 (1994).
13. L. Stixrude, R. E. Cohen, and D. J. Singh, Phys. Rev. **B50**, 6442 (1994).
14. W. B. Pearson, *Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Pergamon Press, Inc., New York, 1958.
15. K. A. Gschneidner, Jr., Solid State Physics **16**, 275, (1964).
16. Ч. Киттель, *Введение в физику твердого тела*, М.: Наука, 1978.
17. A. P. Jephcoat, H. K. Mao, and P. M. Bell, J. Geophys. Res. **91**, 4677 (1986).
18. M. W. Guinan and D. N. Beshers, J. Phys. Chem. Solids **29**, 541 (1968).
19. S. N. Vaidya and G. C. Kennedy, J. Phys. Chem. Solids, **31**, 2329 (1970).
20. С. И. Новикова, *Тепловое расширение твердых тел*, (М., Наука, 1974).
21. Г. С. Безручко, Г. И. Канель, С. В. Разоренов, ТВТ, **42**, No.2, (2004).