

РАСЧЕТ ОТНОШЕНИЙ ПРИВЕДЕННЫХ СТАТУСММ ПО СОСТОЯНИЯМ ИЗОТОПНЫХ ФОРМ КЛАСТЕРНЫМ МЕТОДОМ ДЛЯ МЕТАЛЛОВ С ОБЪЕМНО- ЦЕНТРИРОВАННОЙ КУБИЧЕСКОЙ РЕШЕТКОЙ

А.В.БОЧКАРЕВ, Д.А.КНЯЗЕВ, П.С.КОМАРОВ

(Кафедра неорганической и аналитической химии,
кафедра химии Калужского филиала Тимирязевской академии)

На основании литературных данных по упругим постоянным C_{11} , C_{12} , C_{44} металлов с объемноцентрированной решеткой (Li, Na, K, Rb, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, α -Fe) рассчитаны значения $\ln(s/s')f$ этих металлов при различных температурах от 50 до 400°К. Расчет осуществлялся с помощью модели, учитывающей силовую постоянную взаимодействия между замещаемым на изотоп атомом и его ближайшим соседом (α), а также соседом во второй координационной сфере (β). Кроме того, вводилась недиагональная силовая постоянная взаимодействия ($\alpha\alpha$). С использованием указанных силовых постоянных строились центросимметричные кластеры (фрагменты кристаллической решетки металла), для которых рассчитывались частоты нормальных колебаний методом GF-матриц и далее на основании полученных частот исходного и изотопно-замещенного кластеров рассчитывался $\ln(s/s')f$. Расчет выполнялся для кластеров размером 9, 15, 27 и 51 атом, а также для "кластера" размером 1 атом (т. е. для трехмерного гармонического осциллятора). Установлено, что $\ln(s/s')f$ слабо зависит от размера кластера и уже модель трехмерного осциллятора позволяет получить значение $\ln(s/s')f$, что является свидетельством того факта, что локализация изотопного эффекта, хорошо известная для молекул, проявляется также и в металлических кристаллах.

Равновесные изотопные эффекты являются мощным средством исследования. При этом во многих случаях, например в геохимии, они являются практически единственным средством, позволяющим изучать физико-химические аспекты равновесий, имевших место при образовании минеральных отложений и других геохимических объектов. Корректное использование равновесных изотопных эффектов как средства ис-

следования сложных биологических и геохимических процессов требует расчета величин отношений приведенных статусм по состояниям для изотопных форм кристаллических, жидких и других многочастичных систем. В настоящее время такой расчет в отличие от расчета $\ln(s/s')f$ для молекул встречает некоторые трудности. Причина этих трудностей лежит именно в многочастичном характере задачи.

Развитие теории равновесных изотопных эффектов (Юри, Бигелайзен, Майер) исторически со-
впало с развитием теории колеба-
ний молекул в трудах Вильсона и
др. Объектом теории колебаний
молекул в первую очередь стали
простые молекулы. Главной же
задачей теории равновесных хи-
мических изотопных эффектов
был поиск систем для практичес-
кого разделения изотопов, прежде
всего изотопов водорода и лития.
Поскольку именно простые низ-
комолекулярные вещества явля-
ются основой разделения ста-
бильных изотопов легких и сред-
них элементов методом химичес-
кого изотопного обмена, теория
равновесных изотопных эффек-
тов традиционно развивалась для
простых молекул. Проблема ис-
пользования величин равновес-
ных изотопных эффектов как
средства исследования находи-
лась при этом на втором плане,
поэтому величины равновесных
изотопных эффектов для кристал-
лов не рассчитывались. Второй
причиной, обусловившей отстава-
ние, явилось различие в термино-
логии, применяемой в теории ко-
лебаний молекул и в развитой не-
зависимо от нее динамической те-
ории кристаллических решеток.
Твердое тело в отличие от моле-
кулы состоит из очень большого
(порядка числа Авогадро) числа
атомов. Поэтому динамическая
теория твердых тел не использует
формализм GF-матриц и опери-
рует с понятиями, непривычными
для традиционных физико-хими-
ков (фононы, зона Бриллюэна,
волновой вектор и т.п.). Кроме
того, эта теория развита и исполь-
зуется преимущественно физика-
ми, которые весьма далеки от изо-

топных и особенно геохимических
задач. Именно поэтому химики-
изотописты мало интересовались
решением твердотельных задач. В
геохимии, где избежать изучения
твердых тел было невозможно,
развивалась в первую очередь экс-
периментальная база при отста-
вании теоретико-расчетной базы.
В настоящее время геохимиками
накоплен огромный массив экс-
периментальных данных по изотоп-
ному составу природных объек-
тов, причем эти данные получены
с высокой точностью. Весь накоп-
ленный материал нуждается в ин-
терпретации с использованием
как расчетных, так и чисто теоре-
тических подходов.

Наряду с важностью расчетных
методов необходимо отметить
значение методических вопросов,
возникающих в связи со свойства-
ми динамической матрицы кри-
сталла. Значение этих вопросов
возрастает в связи с проблемой
точности исходных данных. Дей-
ствительно известно, что серьез-
ным препятствием на пути ис-
пользования изотопных эффектов
является неточность силовых по-
лей молекул. В еще большей мере
это относится к кристаллам. В
указанной связи значительный
практический интерес могут пред-
ставлять соотношения сопряже-
ния изотопных эффектов и другие
подобные им правила, позволяю-
щие оценивать качество экспери-
ментальных данных, а в случае не-
обходимости получать недостаю-
щие данные по равновесному изо-
топному эффекту без использова-
ния конкретной численной ин-
формации о силовых постоянных.

Кристаллы с металлической
связью являются, по-видимому,
наиболее сложным случаем с точ-

ки зрения теоретического моделирования силового поля, поскольку взаимодействие между атомами в решетке металла является дальнедействующим и нецентральным. Поэтому необходимо использовать для каждого конкретного случая подходящую модель силового поля; кроме того, существует общее мнение, что модели силового поля, которые учитывают только взаимодействия ближайших и следующих за ними соседей, абсолютно неприемлемы для расчета металлических кристаллов. Это мнение противоречит хорошо известному факту, согласно которому равновесный изотопный эффект (значение $\ln(s/s')$ данного соединения) зависит только от ближайшего и следующего за ним соседа атома, замещаемого на изотоп [2].

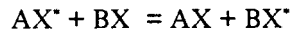
Необходимо сделать важное замечание. По данным Бигеляйзена [2], взаимодействие ядер, имеющих квадрупольный момент, с s-электронами, участвующими в формировании валентных орбиталей, способно вызвать изотопную разность уровней энергии молекул порядка 1 см^{-1} . Для большинства элементов эта величина пренебрежимо мала по сравнению с изо-

$$\ln \alpha_{AX/BX} = \ln(s/s') f_{AX^*/AX} - \ln(s/s') f_{BX^*/BX} + \ln K_{fs}, \quad (2)$$

где $\ln K_{fs}$ представляет собой указанную поправку электронно-ядерного взаимодействия. Из (2) видно, что расчет значений $\ln(s/s')$ необходим и в этом случае. Кроме того, оценка $\ln K_{fs}$ в насто-

Задачей данной статьи является изучение вопроса о том, можно ли рассматривать изотопное возмущение в металле таким же локализованным возмущением, каким оно является в молекулах, или же в металлах мы сталкиваемся с существенно новой ситуацией. В настоящей работе мы представляем расчет значений $\ln(s/s')$ для металлов с объемноцентрированной решеткой на основании кластерной модели.

Согласно статистической термодинамике изотопного обмена для реакции изотопного обмена



(* обозначает тяжелый изотоп, А и В — молекулярный остаток) коэффициент разделения изотопов $\alpha_{AX/BX}$ рассчитывается как

$$\ln \alpha_{AX/BX} = \ln(s/s') f_{AX^*/AX} - \ln(s/s') f_{BX^*/BX}. \quad (1)$$

топным сдвигом уровней энергии в колебательных спектрах, вызванным различием масс. Однако такая поправка не уменьшается с массой и для тяжелых элементов становится сравнимой с величиной "классического" изотопного эффекта, а для урана даже превосходит его. Поэтому для тяжелых элементов формулу (1) следует заменить на следующую формулу [5]:

ящее время проводится на основании экспериментальных значений $\ln \alpha$ и расчетных значений $\ln(s/s')$ путем вычисления разности, так что роль точного расчета $\ln(s/s')$ даже возрастает.

Словесные постоянные для объемноцентрированной решетки

Пусть кристалл возмущен однородной деформацией, описываемой тензором e_{ij} . Выберем один из атомов в моноатомной объем-

ноцентрированной решетке в качестве начала отсчета (координаты $x=y=z=0$, "атом 1"). Тогда смещение атома с координатами (x, y, z) записывается как

$$\begin{cases} u_x = e_{xx}x + e_{xy}y + e_{xz}z \\ u_y = e_{xy}x + e_{yy}y + e_{yz}z \\ u_z = e_{xz}x + e_{yz}y + e_{zz}z \end{cases}$$

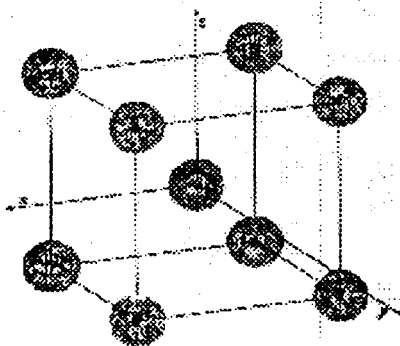


Рис. 1. Ближайшие соседи центрального атома в объемноцентрированной кубической решетке.

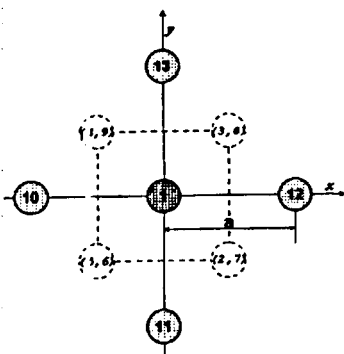


Рис. 2. Соседи второго порядка в объемноцентрированной кубической решетке.

Соседи атома 1 показаны на рис. 1 и 2. Обозначив постоянную решетку (ребро куба в данном случае) через a , можем записать компоненты смещения атомов при произвольной деформации (u_x , u_y и u_z , табл. 1).

Теперь можно записать приращение энергии, вызванное деформацией. Для этого необходимо сначала определить вид модели

потенциальной энергии, т. е. записать матрицу силовых постоянных. Для сравнения кристаллических кластеров с молекулами мы введем и обозначим силовые постоянные так, как это принято в теории колебаний молекул (табл. 2). Используя введенные нами обозначения, мы можем записать потенциальную энергию как

$$U_0 = \frac{\alpha}{2} (\Delta \xi_{1,2}^2 + \Delta \xi_{1,3}^2 + \dots + \Delta \xi_{1,9}^2) + \frac{\beta}{2} (\Delta \xi_{1,10}^2 + \Delta \xi_{1,11}^2 + \dots + \Delta \xi_{1,15}^2) +$$

$$\alpha \alpha (\Delta \xi_{1,2} \Delta \xi_{1,3} + \Delta \xi_{1,2} \Delta \xi_{1,5} + \dots + \Delta \xi_{1,8} \Delta \xi_{1,9}) + \dots + \quad (3)$$

$$\alpha \beta' (\Delta \xi_{1,10} \Delta \xi_{1,2} + \Delta \xi_{1,10} \Delta \xi_{1,3} + \dots + \Delta \xi_{1,15} \Delta \xi_{1,5}).$$

Здесь

$$\Delta \xi_{ij} = \left[(x_j - x_i + \Delta x_j - \Delta x_i)^2 + (y_j - y_i + \Delta y_j - \Delta y_i)^2 + (z_j - z_i + \Delta z_j - \Delta z_i)^2 \right]^{1/2} -$$

$$\left[(x_j - x_i)^2 + (y_j - y_i)^2 + (z_j - z_i)^2 \right]^{1/2}.$$

Таблица 1

Компоненты смещения атомов при произвольной деформации u_x, u_y и u_z

Атом	Координаты x, y, z			$2u_x/a$	$2u_y/a$	$2u_z/a$
1	0	0	0	0	0	0
2	a/2	-a/2	a/2	$e_{xx} - e_{xy} + e_{xz}$	$e_{xy} - e_{yy} + e_{yz}$	$e_{xz} - e_{yz} + e_{zz}$
3	a/2	a/2	a/2	$e_{xx} + e_{xy} + e_{xz}$	$e_{xy} + e_{yy} + e_{yz}$	$e_{xz} + e_{yz} + e_{zz}$
4	-a/2	a/2	a/2	$-e_{xx} + e_{xy} + e_{xz}$	$-e_{xy} + e_{yy} + e_{yz}$	$-e_{xz} + e_{yz} + e_{zz}$
5	-a/2	-a/2	a/2	$-e_{xx} - e_{xy} + e_{xz}$	$-e_{xy} - e_{yy} + e_{yz}$	$-e_{xz} - e_{yz} + e_{zz}$
6	-a/2	-a/2	-a/2	$-e_{xx} - e_{xy} - e_{xz}$	$-e_{xy} - e_{yy} - e_{yz}$	$-e_{xz} - e_{yz} - e_{zz}$
7	a/2	-a/2	-a/2	$e_{xx} - e_{xy} - e_{xz}$	$e_{xy} - e_{yy} - e_{yz}$	$e_{xz} - e_{yz} - e_{zz}$
8	a/2	a/2	-a/2	$e_{xx} + e_{xy} - e_{xz}$	$e_{xy} + e_{yy} - e_{yz}$	$e_{xz} + e_{yz} - e_{zz}$
9	-a/2	a/2	-a/2	$-e_{xx} + e_{xy} - e_{xz}$	$-e_{xy} + e_{yy} - e_{yz}$	$-e_{xz} + e_{yz} - e_{zz}$
10	-a	0	0	$-2e_{xx}$	$-2e_{xy}$	$-2e_{xz}$
11	0	-a	0	$-2e_{xy}$	$-2e_{yy}$	$-2e_{yz}$
12	a	0	0	$+2e_{xx}$	$+2e_{xy}$	$+2e_{xz}$
13	0	a	0	$+2e_{xy}$	$+2e_{yy}$	$+2e_{yz}$
14	0	0	a	$+2e_{xz}$	$+2e_{yz}$	$+2e_{zz}$
15	0	0	-a	$-2e_{xz}$	$-2e_{yz}$	$-2e_{zz}$

Представим смещения $\Delta \xi_{ij}$ как функции $e_{\zeta, \eta}$, $\zeta, \eta = x, y, z$ (табл. 3). Подставляя полученные формулы для $\Delta \xi_{ij}$ в формулу (3), получаем

после приведения подобных членов выражение для U_0 как функции $e_{\zeta, \eta}$

$$\begin{aligned}
 U = & a^2 (e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + e_{zz}^2) \left(\frac{\alpha}{3} + \beta + \alpha\alpha + \alpha\alpha' + \frac{\alpha\alpha''}{3} + \beta\beta' + \frac{4\alpha\beta}{\sqrt{3}} + \frac{4\alpha\beta'}{\sqrt{3}} \right) + \\
 & + 2a^2 (e_{xx}e_{yy} + e_{xx}e_{zz} + e_{yy}e_{zz}) \left(\frac{\alpha}{3} + \alpha\alpha + \alpha\alpha' + \frac{\alpha\alpha''}{3} + 2\beta\beta' + \frac{4\alpha\beta}{\sqrt{3}} + \frac{4\alpha\beta'}{\sqrt{3}} \right) + \\
 & \frac{4a^2}{3} (e_{xy}^2 + e_{xz}^2 + e_{yz}^2) (\alpha - \alpha\alpha - \alpha\alpha' + \alpha\alpha''). \quad (4)
 \end{aligned}$$

Энергия ω , запасенная в единице объема деформированного кристалла (плотность энергии деформации), равна [4]

$$\omega = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} C_{ijkl} e_{ij} e_{kl} \quad (5)$$

Полная энергия кристалла

$$W = \iiint_V \left(\frac{1}{2} \sum_{ijkl} C_{ijkl} e_{ij} e_{kl} \right) dV, \quad \text{где}$$

V — объем кристалла. Константы C_{ijkl} (эластические постоянные) представляют собой компоненты тензора модулей упругости. Для кубического кристалла уравнение (5) упрощается и имеет вид [4]:

$$\omega = \frac{1}{2} \left\{ C_{11} (e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + e_{zz}^2) + 2C_{12} (e_{xx}e_{yy} + e_{xx}e_{zz} + e_{yy}e_{zz}) + 4C_{44} (e_{xy}^2 + e_{xz}^2 + e_{yz}^2) \right\}. \quad (6)$$

(Поскольку для кубического кристалла в силу симметрии $C_{xxxx} = C_{yyyy} = C_{zzzz} = C_{11}$, $C_{xxyy} = C_{yyxx} = C_{xxzz} = C_{12}$, $C_{xyxy} = C_{yxyx} = C_{xzzz} = C_{44}$, $C_{xxyy} = \dots = 0$).

Энергия U_0 , представляемая формулой (3), равна удвоенной энергии кристалла, приходящейся на один атом. Это связано с тем, что каждый из пары взаимодействующих атомов вносит ровно половину в полную энергию кристалла. Далее, поскольку в объемноцентрированной кубической решетке на единицу объема приходится $2/a^3$ атомов, мы име-

$$\text{ем равенство } \omega = \left(\frac{U_0}{2} \right) \left(\frac{2}{a^3} \right) = \frac{U_0}{a^3}.$$

(В этом равенстве $\frac{U_0}{2}$ представляет собой энергию в расчете на один атом, а $\frac{2}{a^3}$ есть число атомов в единице объема кристалла.)

Используя уравнения (4) и (5), мы получаем систему уравнений

$$\begin{cases} \frac{\alpha}{3} + \beta + \alpha\alpha + \alpha\alpha' + \frac{\alpha\alpha''}{3} + \beta\beta' + \frac{4\alpha\beta}{\sqrt{3}} + \frac{4\alpha\beta'}{\sqrt{3}} = \frac{aC_{11}}{2}, \\ \frac{\alpha}{3} + \alpha\alpha + \alpha\alpha' + \frac{\alpha\alpha''}{3} + 2\beta\beta' + \frac{4\alpha\beta}{\sqrt{3}} + \frac{4\alpha\beta'}{\sqrt{3}} = \frac{aC_{12}}{2}, \\ \alpha - \alpha\alpha - \alpha\alpha' + \alpha\alpha'' = \frac{3aC_{44}}{2}. \end{cases}$$

Эта система является недоопределенной. Отсюда следует, что необходимо принять некие допущения о силовых постоянных, т. е. модель силового поля. Допущение о том, что в кристалле действуют

только центральные силы (все силовые постоянные, кроме α и β , равны нулю), явно недостаточно, поскольку эластические постоянные C_{11} , C_{12} и C_{44} не подчиняются правилам Коши (табл. 4). Очевид-

Таблица 2

Обозначения для силовых постоянных
Постоянные взаимодействия ближайших соседей

Bond	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9
1-2	α							
1-3	$\alpha\alpha$	α						
1-4	$\alpha\alpha'$	$\alpha\alpha$	α					
1-5	$\alpha\alpha$	$\alpha\alpha'$	$\alpha\alpha$	α				
1-6	$\alpha\alpha'$	$\alpha\alpha''$	$\alpha\alpha'$	$\alpha\alpha$	α			
1-7	$\alpha\alpha$	$\alpha\alpha'$	$\alpha\alpha''$	$\alpha\alpha'$	$\alpha\alpha$	α		
1-8	$\alpha\alpha'$	$\alpha\alpha$	$\alpha\alpha'$	$\alpha\alpha''$	$\alpha\alpha'$	$\alpha\alpha$	α	
1-9	$\alpha\alpha''$	$\alpha\alpha'$	$\alpha\alpha$	$\alpha\alpha'$	$\alpha\alpha$	$\alpha\alpha'$	$\alpha\alpha$	α

Постоянные взаимодействия соседей второго порядка

Bond	1-10	1-11	1-12	1-13	1-14	1-15
1-2	$\alpha\beta'$	$\alpha\beta$	$\alpha\beta$	$\alpha\beta'$	$\alpha\beta$	$\alpha\beta'$
1-3	$\alpha\beta'$	$\alpha\beta'$	$\alpha\beta$	$\alpha\beta$	$\alpha\beta$	$\alpha\beta'$
1-4	$\alpha\beta$	$\alpha\beta'$	$\alpha\beta'$	$\alpha\beta$	$\alpha\beta$	$\alpha\beta'$
1-5	$\alpha\beta$	$\alpha\beta$	$\alpha\beta'$	$\alpha\beta'$	$\alpha\beta$	$\alpha\beta'$
1-6	$\alpha\beta$	$\alpha\beta$	$\alpha\beta'$	$\alpha\beta'$	$\alpha\beta'$	$\alpha\beta$
1-7	$\alpha\beta'$	$\alpha\beta$	$\alpha\beta$	$\alpha\beta'$	$\alpha\beta'$	$\alpha\beta$
1-8	$\alpha\beta'$	$\alpha\beta'$	$\alpha\beta$	$\alpha\beta$	$\alpha\beta'$	$\alpha\beta$
1-9	$\alpha\beta$	$\alpha\beta'$	$\alpha\beta'$	$\alpha\beta$	$\alpha\beta'$	$\alpha\beta$
1-10	β	$\beta\beta$	$\beta\beta'$	$\beta\beta$	$\beta\beta$	$\beta\beta$
1-11	$\beta\beta$	β	$\beta\beta$	$\beta\beta'$	$\beta\beta$	$\beta\beta$
1-12	$\beta\beta'$	$\beta\beta$	β	$\beta\beta$	$\beta\beta$	$\beta\beta$
1-13	$\beta\beta$	$\beta\beta'$	$\beta\beta$	β	$\beta\beta$	$\beta\beta$
1-14	$\beta\beta$	$\beta\beta$	$\beta\beta$	$\beta\beta$	β	$\beta\beta'$
1-15	$\beta\beta$	$\beta\beta$	$\beta\beta$	$\beta\beta$	$\beta\beta'$	β

Смещения $\Delta\xi_{1,j}$ как функции $e_{\zeta,\eta}$, $\zeta,\eta = x,y,z$

Смещение	e_{xx}	e_{xy}	e_{xz}	e_{yy}	e_{yz}	e_{zz}
$2\sqrt{3}\Delta\xi_{1,2}/a$	1	-2	2	1	-2	1
$2\sqrt{3}\Delta\xi_{1,3}/a$	1	2	2	1	2	1
$2\sqrt{3}\Delta\xi_{1,4}/a$	1	-2	-2	1	2	1
$2\sqrt{3}\Delta\xi_{1,5}/a$	1	2	-2	1	-2	1
$2\sqrt{3}\Delta\xi_{1,6}/a$	1	2	2	1	2	1
$2\sqrt{3}\Delta\xi_{1,7}/a$	1	-2	-2	1	2	1
$2\sqrt{3}\Delta\xi_{1,8}/a$	1	2	-2	1	-2	1
$2\sqrt{3}\Delta\xi_{1,9}/a$	1	-2	2	1	-2	1
$\Delta\xi_{1,10}/a$	1	0	0	0	0	0
$\Delta\xi_{1,11}/a$	0	0	0	1	0	0
$\Delta\xi_{1,12}/a$	1	0	0	0	0	0
$\Delta\xi_{1,13}/a$	0	0	0	1	0	0
$\Delta\xi_{1,14}/a$	0	0	0	0	0	1
$\Delta\xi_{1,15}/a$	0	0	0	0	0	1

Примечание. $\Delta\xi_{1,2} = (a/(2\sqrt{3}))(e_{xx} - 2e_{xy} + 2e_{xz} + e_{yy} - 2e_{yz} + e_{zz})$ и т.д.).

но, необходимо учесть также нецентральные силы. Из трех уравнений можно определить только три силовые постоянные. Поскольку ясно, что наиболее важной силовой постоянной является силовая постоянная α , описывающая взаимодействие ближайших

соседей, мы учитываем силовые постоянные α и β , а также недиагональную силовую постоянную взаимодействия $\alpha\alpha$. В этом приближении мы получаем следующую систему для определения силового поля (в матричной форме):

$$\begin{pmatrix} 1 & 3 & 3 \\ 1 & 0 & 3 \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \\ \alpha\alpha \end{pmatrix} = \frac{3a}{2} \begin{pmatrix} C_{11} \\ C_{12} \\ C_{44} \end{pmatrix}. \quad (7)$$

Результаты для металлов с объемноцентрированной кубической решеткой представлены в табл. 4.

Мы рассчитали силовые постоянные путем решения системы (7) для различных температур, ис-

Таблица 4

Силловые постоянные и величины $\ln(s/s')f$ для металлов с объемно-центрированной кубической решеткой (a — параметр решетки в ангстремах, F — силловая постоянная соответствующей двухатомной молекулы в мдин/ангстрем. Результаты расчета $\ln(s/s')f$ при различных температурах даны для кластера $n=51$)

T, К	Эластические постоянные, GPa			Силловые постоянные, мдин/ангстрем			$\ln(s/s')f$
	C_{11}	C_{12}	C_{44}	α	β	$\alpha\alpha$	
Li, $a = 3.51$, $F(Li_2) = 0.247$							
50	14.71	12.36	11.15	0.0603	0.00412	0.00159	0.45242
100	14.33	12.047	10.653	0.05792	0.00401	0.00183	0.14783
150	13.963	11.74	10.167	0.0556	0.0039	0.00207	0.06917
200	13.58	11.447	9.69	0.05333	0.00374	0.00231	0.03884
250	13.41	11.3	9.26	0.05144	0.0037	0.00269	0.02459
300	13.32	11.27	8.75	0.04939	0.0036	0.00332	0.01677
Na, $a = 4.2906$, $F(Na_2) = 0.168357$							
50	8.5	7.09	6.03	0.04051	0.00302	0.00171	0.03305
100	8.29	6.905	5.705	0.03865	0.00297	0.00193	0.00877
150	8.08	6.735	5.375	0.03678	0.00289	0.00219	0.00382
200	7.85	6.58	5.015	0.03479	0.00272	0.00252	0.00207
250	7.87	6.61	4.69	0.03327	0.0027	0.00309	0.0013
300	7.66	6.385	4.34	0.03122	0.00274	0.00329	0.00086
350	7.43	6.18	3.97	0.02911	0.00268	0.00356	0.0006
400	7.17	6.06	3.53	0.02679	0.00238	0.00407	0.00043
K, $a = 5.32$, $F(K_2) = 0.097$							
0	4.16	3.41	2.87	0.02398	0.002	0.00108	
50	4.13	3.41	2.71	0.02302	0.00192	0.0014	0.01442
100	4.08	3.39	2.53	0.02191	0.00184	0.00172	0.00362
150	4	3.34	2.33	0.02061	0.00176	0.00201	0.00155
200	3.9	3.27	2.14	0.01933	0.00168	0.00225	0.00083
250	3.79	3.2	1.94	0.01799	0.00157	0.00251	0.00051
300	3.675	3.155	1.87	0.01749	0.00138	0.00256	0.00034
350	3.44	3.06	1.59	0.01562	0.00101	0.00293	0.00023
Rb, $a = 5.7$, $F(Rb_2) = 0.082$							
0	3.415	2.88	2.22	0.02039	0.00152	0.00141	
50	3.33	2.795	2.07	0.01925	0.00152	0.00155	0.00273
100	3.18	2.67	1.92	0.01802	0.00145	0.0016	0.00065
150	3.025	2.55	1.77	0.0168	0.00135	0.00167	0.00027
200	2.87	2.42	1.61	0.0155	0.00128	0.00173	0.00014

V, a=3.024, F(V₂)= 1.585072

50	234.48	120.26	46.2	0.29354	0.1727	0.08398	0.05929
100	233.67	120.1	45.515	0.29104	0.17171	0.08458	0.01971
150	232.63	120.03	44.775	0.28843	0.17025	0.08533	0.00946
200	231.45	119.93	44.16	0.28623	0.16862	0.08592	0.00547
250	230.4	119.7	43.635	0.28418	0.16739	0.08625	0.00354
300	229.35	119.42	43.14	0.28218	0.16622	0.0865	0.00246

Nb, a=3.2986

0	252.6	132	30.51	0.2765	0.19891	0.12554	
50	252.57	133.5	30.313	0.27763	0.19638	0.12764	0.04293
100	251.33	134.08	29.595	0.27567	0.19338	0.12924	0.01321
150	250.05	133.63	29.035	0.27304	0.19202	0.12938	0.00615
200	248.85	133.18	28.688	0.27119	0.19078	0.12925	0.00351
250	247.65	133.38	28.488	0.2707	0.18847	0.12974	0.00226
300	246.4	135.1	28.53	0.27299	0.18357	0.13182	0.00158
350	245.8	132.3	28.19	0.26826	0.18719	0.12878	0.00116
400	244.5	131.3	28.17	0.26695	0.1867	0.12757	0.00088

Ta, a=3.3029

0	265.67	156.23	88.233	0.52136	0.18072	0.08422	
50	265.6	156.57	87.5	0.51905	0.18006	0.08555	0.0084
100	265.07	156.67	86.333	0.51484	0.17902	0.08711	0.00247
150	264.2	156.67	85.133	0.51038	0.17759	0.0886	0.00114
200	263.17	156.57	84.2	0.50679	0.17604	0.08963	0.00065
250	262.1	156.3	83.2	0.50274	0.17472	0.09054	0.00041
300	260.5	154.97	82.433	0.49824	0.17428	0.08984	0.00029
350	257.45	152.8	81.8	0.49321	0.17282	0.08794	0.00021
400	256.4	152.55	81.05	0.49011	0.1715	0.08856	0.00016

Cr, a=2.885, F(Cr₂)= 2.448

0	394.4	88.8	103.78	0.4329	0.44083	-0.0162	
50	393.3	88.5	103.73	0.43242	0.43968	-0.0165	0.07322
100	390	87.7	103.25	0.42999	0.43607	-0.0168	0.02557
150	378	96.3	102.4	0.43654	0.40635	-0.0066	0.01253
200	372.6	99.5	101.8	0.43805	0.39395	-0.0025	0.00732
250	364.4	90.8	101.17	0.42659	0.39467	-0.0112	0.00466
300	348	70	100.74	0.4027	0.40102	-0.0333	0.06309
350	360.8	81	100.25	0.41301	0.40361	-0.0208	0.00237

Mo, a=3.147

50	477	160.55	109.75	0.57803	0.49793	0.05995	0.19879
100	475.25	161.15	109.48	0.57776	0.49424	0.06098	0.06673
150	473.5	161.55	109.2	0.57726	0.49085	0.06178	0.03222
200	471.5	161.95	108.7	0.57596	0.48708	0.06284	0.01869
250	468.5	162.25	108.25	0.57472	0.48188	0.06373	0.01211
300	465.5	162.55	107.8	0.57348	0.47669	0.06461	0.00845

350	462.5	162.9	107.25	0.57195	0.47142	0.06567	0.00622
400	460.5	163.2	106.8	0.57071	0.4678	0.06656	0.00476

W, a=3.1652

0	534	205	163.3	0.82481	0.52068	0.0495	
50	534	205	163.2	0.82446	0.52068	0.04961	0.02453
100	532	204.35	162.8	0.82226	0.51854	0.04932	0.00771
150	530	204.25	162.4	0.82072	0.51553	0.04967	0.00363
200	528	204.1	161.75	0.81822	0.5126	0.05027	0.00208
250	526	203.8	161.15	0.81573	0.50991	0.05062	0.00134
300	523.33	203.6	160.5	0.81318	0.50601	0.05116	0.00093
350	521	204.2	159.8	0.8114	0.50137	0.0527	0.00069
400	518	204.1	159.2	0.80914	0.49678	0.05329	0.00053

α ---Fe, a=2.8662, F(Fe₂)= 1.013387

0	242.5	137.8	121.4	0.53956	0.15005	0.01763	
50	241.8	137.4	121	0.53784	0.14962	0.01763	0.12385
100	240.5	136.9	120.8	0.53666	0.14847	0.0173	0.04253
150	239	136.2	120.3	0.5343	0.14732	0.01709	0.02072
200	237.5	135.7	119.8	0.53215	0.14589	0.01709	0.01206
250	235.3	135.1	119	0.52892	0.1436	0.0173	0.00782
300	236.77	145.43	117	0.53358	0.13089	0.03056	0.00555
350	233.27	144.57	115.97	0.52932	0.12712	0.03074	0.00407
400	230.3	142.83	114.7	0.52337	0.12535	0.03024	0.00309

пользуя температурные зависимости эластических постоянных. Приведенные в табл. 4 данные по эластическим постоянным взяты из [6]; в тех случаях, когда существует несколько экспериментальных работ по эластическим постоянным, мы брали среднее арифметическое для каждой температуры. Cs и Ba не представлены в таблице, так как для них отсутствуют литературные данные по эластическим постоянным. Тот факт, что эластические постоянные (и соответственно силовые постоянные) кристалла зависят от температуры, отражает агармоничность колебаний решетки. Использование силовых постоянных, зависящих от температуры, является, таким образом, способом учета агармоничности.

Расчет $\ln(s/s')f$ кристаллических твердых тел можно проводить в принципе двумя способами: кластерным методом и путем прямого интегрирования функции $\ln(s/s')(\vec{k})$, где \vec{k} — волновой вектор по первой зоне Бриллюэна. В настоящей работе мы рассмотрим кластерный подход.

Кластерный метод расчета представляет собой расчет колебательных частот и $\ln(s/s')f$ для "кластеров", т. е. для небольших фрагментов кристалла, в которых центральный атом подвергается изотопному замещению. Кластерный подход использует привычный в теории колебаний молекул метод GF-матриц. Необходимо

подчеркнуть, что модельный кластер не является реальной "молекулой": в кластере используются межатомные расстояния, геометрические параметры и силовые постоянные бесконечного кристалла (оптимизация геометрии не производится, поскольку нас интересует именно бесконечный реальный кристалл). Основная идея кластерного метода базируется на упомянутом выше принципе локализации изотопных эффектов. То обстоятельство, что в металлическом кристалле взаимодействия имеют большую протяженность (являются дальнедействующими), не противоречит идее локализации, поскольку, во-первых, мы неявно учитываем дальнедействующие силы, когда мы используем в расчете класте-

ра силовое поле и геометрию реального кристалла. Во-вторых, что более важно, нас интересует именно интегральная величина изотопного эффекта, а не фоновый спектр кристалла. Кроме того, очевидно, что кластерный метод в отличие от метода интегрирования по зоне Бриллюэна не использует в принципе симметрию и может быть, следовательно, применен для расчета несовершенных кристаллов и аморфных твердых тел.

Расчет колебательных частот для кластера удобнее проводить в декартовых координатах. Поэтому нам необходимо будет перевести силовые постоянные из естественных координат в декартовы. Для объемноцентрированной кубической решетки имеем

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial \Delta x_1} = & \alpha \left\{ \Delta \xi_2 \frac{\partial \Delta \xi_2}{\partial \Delta x_1} + \Delta \xi_3 \frac{\partial \Delta \xi_3}{\partial \Delta x_1} + \dots + \Delta \xi_9 \frac{\partial \Delta \xi_9}{\partial \Delta x_1} \right\} + \\ & \beta \left\{ \Delta \xi_{10} \frac{\partial \Delta \xi_{10}}{\partial \Delta x_1} + \Delta \xi_{11} \frac{\partial \Delta \xi_{11}}{\partial \Delta x_1} + \dots + \Delta \xi_{15} \frac{\partial \Delta \xi_{15}}{\partial \Delta x_1} \right\} + \\ & \alpha \alpha \left\{ \Delta \xi_2 \frac{\partial \Delta \xi_3}{\partial \Delta x_1} + \Delta \xi_3 \frac{\partial \Delta \xi_2}{\partial \Delta x_1} + \dots + \Delta \xi_8 \frac{\partial \Delta \xi_9}{\partial \Delta x_1} + \Delta \xi_9 \frac{\partial \Delta \xi_8}{\partial \Delta x_1} \right\}. \end{aligned} \quad (8)$$

Расчет декартовых силовых постоянных путем прямого диффе-

ренцирования даст (центральный атом обозначен как атом 1):

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \Delta x_1^2} = \frac{\partial^2 U}{\partial \Delta y_1^2} = \frac{\partial^2 U}{\partial \Delta z_1^2} = \frac{8\alpha}{3} + 2\beta + \frac{8\alpha\alpha}{3},$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \Delta x_1 \partial \Delta y_1} = \frac{\partial^2 U}{\partial \Delta x_1 \partial \Delta z_1} = \frac{\partial^2 U}{\partial \Delta y_1 \partial \Delta z_1} = 0.$$

Для ближайших соседей дифференцирование (8) дает

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \Delta x_1 \partial \Delta x_{nn}} = \frac{\partial^2 U}{\partial \Delta y_1 \partial \Delta y_{nn}} = \frac{\partial^2 U}{\partial \Delta z_1 \partial \Delta z_{nn}} = -\frac{\alpha}{3} - \frac{\alpha\alpha}{3},$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \Delta x_1 \partial \Delta y_{nn}} = \frac{\partial^2 U}{\partial \Delta y_1 \partial \Delta x_{nn}} = \left(-\frac{\alpha}{3} - \frac{\alpha\alpha}{3}\right) \text{sign}(x_{nn} - x_1) \text{sign}(y_{nn} - y_1);$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \Delta x_1 \partial \Delta z_{nn}} = \frac{\partial^2 U}{\partial \Delta z_1 \partial \Delta x_{nn}} = \left(-\frac{\alpha}{3} - \frac{\alpha\alpha}{3}\right) \text{sign}(x_{nn} - x_1) \text{sign}(z_{nn} - z_1);$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \Delta y_1 \partial \Delta z_{nn}} = \frac{\partial^2 U}{\partial \Delta z_1 \partial \Delta y_{nn}} = \left(-\frac{\alpha}{3} - \frac{\alpha\alpha}{3}\right) \text{sign}(y_{nn} - y_1) \text{sign}(z_{nn} - z_1),$$

а для соседей второго порядка

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \Delta x_1 \partial \Delta x_{nnn}} = -\frac{\beta x_{nnn}^2}{\xi_{nnn}^2}; \quad \frac{\partial^2 U}{\partial \Delta y_1 \partial \Delta y_{nnn}} = -\frac{\beta y_{nnn}^2}{\xi_{nnn}^2}; \quad \frac{\partial^2 U}{\partial \Delta z_1 \partial \Delta z_{nnn}} = -\frac{\beta z_{nnn}^2}{\xi_{nnn}^2};$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 U}{\partial \Delta x_1 \partial \Delta y_{nnn}} &= \frac{\partial^2 U}{\partial \Delta x_1 \partial \Delta z_{nnn}} = \frac{\partial^2 U}{\partial \Delta y_1 \partial \Delta x_{nnn}} = \frac{\partial^2 U}{\partial \Delta y_1 \partial \Delta z_{nnn}} = \\ &= \frac{\partial^2 U}{\partial \Delta z_1 \partial \Delta x_{nnn}} = \frac{\partial^2 U}{\partial \Delta z_1 \partial \Delta y_{nnn}} = 0. \end{aligned}$$

$$\left(\text{Здесь } \text{sign}(x) = \begin{cases} -1, x < 0 \\ 0, x = 0 \\ 1, x > 0 \end{cases}, \quad \xi_{nnn}^2 = x_{nnn}^2 + y_{nnn}^2 + z_{nnn}^2. \right)$$

Для расчета $\ln(s/s')$ кристалла использовалась следующая процедура. Мы рассматривали фрагменты объемноцентрированной решетки, образованные из 1, 9, 15, 27 и 51 атома ("кластер" из 1 атома представляет собой трехмерный гармонический осциллятор с таким же силовым полем, как в

других кластерах). Далее мы строили GF-матрицы для кластеров в координатах декартовых смещений и проводили расчет частот нормальных колебаний сначала для незамещенного кластера, а затем для такого же кластера, в котором центральный атом замещен на изотоп. Решение векового

уравнения проводилось обычным методом [1]. Величина $\ln(s/s')f$ рас-

считывалась далее по известной формуле Юри [3]:

$$\ln(s/s')f = \frac{1}{l} \sum_{i=1}^N \ln \left\{ \left[\frac{\text{sh}(u_i/2)}{u_i} \right] / \left[\frac{\text{sh}(u_i^*/2)}{u_i^*} \right] \right\}$$

где l — число эквивалентных атомов, замещаемых на изотоп (в настоящей работе $l=1$ для всех кластеров), N — число колебательных степеней свободы, $u_i = \hbar c \nu_i / kT$ — безразмерные “приведенные частоты”, \hbar — постоянная Планка, k — постоянная Больцмана, c — скорость света, T — абсолютная температура, ν_i — i -я колебательная частота в см^{-1} , знаком * обозначены частоты тяжелой изотопной формы. Сходимость показана в табл. 5. Результаты расчета $\ln(s/s')f$ при

различных температурах представлены в табл. 4.

Заключение

Как можно видеть из табл. 5, сходимость хорошая и простейший возможный “кластер” с $n=1$ (трехмерный гармонический осциллятор) дает требуемый результат. Это, конечно, не означает, что силы в кристалле металла являются короткодействующими. Просто силовые постоянные в естественных колебательных координатах, которые мы использова-

Таблица 5

Зависимость расчетной величины $\ln(s/s')f$ от числа атомов в кластере ($T=300\text{K}$)

Металлы	Число атомов в кластере	$\ln(s/s')f$	Металл	Число атомов в кластере	$\ln(s/s')f$
${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$	1	0.017564	${}^{93}\text{Nb}/{}^{95}\text{Nb}$	1	0.001569
	9	0.017483		51	0.001566
	15	0.017482	${}^{180}\text{Ta}/{}^{181}\text{Ta}$	1	0.000291
	27	0.017483		51	0.00029
	${}^{23}\text{Na}/{}^{24}\text{Na}$	51	0.017482	${}^{52}\text{Cr}/{}^{53}\text{Cr}$	1
1		0.000854	51	0.003059	
${}^{39}\text{K}/{}^{41}\text{K}$	51	0.000853	$\alpha\text{-}{}^{54}\text{Fe}/{}^{56}\text{Fe}$	1	0.005431
	1	0.000345		27	0.005403
${}^{85}\text{Rb}/{}^{87}\text{Rb}$	51	0.000345	51	0.005403	
	1	6.47E-05	${}^{92}\text{Mo}/{}^{98}\text{Mo}$	1	0.008538
51	6.47E-05	51		0.008506	
${}^{50}\text{V}/{}^{51}\text{V}$	1	0.00248	${}^{184}\text{W}/{}^{186}\text{W}$	1	0.000935
	51	0.00247		51	0.000933

ли в данном случае (α , $\alpha\alpha$, β), учитывают дальнедействующие силы эффективным образом точно так же, как в молекулах. Это является общим свойством силовых постоянных в естественных координатах. Силовые постоянные в декартовой системе координат, обычно табулируемые для металлов и других кристаллов, не обладают таким свойством.

Следует отметить, что кластерная модель неспособна удовлетворительно воспроизвести фоновый спектр кристалла. Успешное применение модели трехмерного осциллятора ($n=1$) свидетельствует в данном случае о том, что изотопный эффект и в металлическом кристалле может рассматриваться как локализованный. С одной стороны, такая локализация облегчает расчет и использование изотопного эффекта. С другой стороны, однако, необходимо учитывать, что из данных по изотопному равновесию и в металле можно получить информацию о массах и силовом поле только ближайшего окружения замещаемого атома.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И.* Колебания молекул. 2-е изд. М.: Наука, 1972. — 2. *Князев Д.А., Мясоедов Н.Ф., Бочкарев А.В. и др.* Закономерности термодинамики изотопного обмена. Влияние на изотопный эффект фрагментов молекулы, удаленных от центра замещения. — Журн. физической химии, 1986, т.60, вып.12, с.2943—2947. — 3. *Князев Д.А., Мясоедов Н.Ф., Бочкарев А.В.* Теория равновесных изотопных эффектов водорода. — Успехи химии, 1992, т. 61, вып. 2, с.384—414. — 4. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика, т.VII. Теория упругости. М.: Наука, 1987. — 5. *Bigeleisen J.* Nuclear Size and Shape Effects in Chemical Reactions. *Isotope Chemistry of the Heavy Elements.* — *J.Amer.Chem.Soc.*, 1996 (to be published). — 6. *Landolt — Bornstein Handbook (Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology). New Series, Group III: Crystal and Solid State Physics.* Springer — Verlag: Berlin.

*Статья поступила 24 июля
1996 г.*