

Ш-571

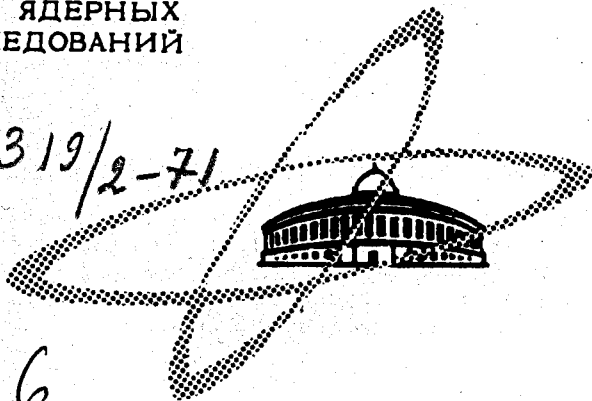
5/vii-71

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

2319/2-71

P 4-5826



5826

ЛАБОРАТОРИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Т. Шиклош, В.Л. Аксенов

ТЕРМОДИНАМИКА
СИЛЬНОАНГАРМОНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

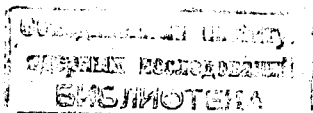
1971

P 4-5826

Т. Шиклош, В.Л. Аксенов

ТЕРМОДИНАМИКА
СИЛЬНОАНГАРМОНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

Направлено в physica status solidi



1. Введение

В последнее время развита самосогласованная теория сильноангармонических кристаллов, позволяющая самосогласованным образом учесть вклад от всех ангармонических членов в низших порядках теории возмущений (см. ^{/1-3/} и литературу, цитированную в ^{/3/}). Свойства трехмерной решетки, а именно гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки с центральным взаимодействием ближайших соседей, были рассмотрены в ^{/4/} в случае малого внешнего давления. Свойства этой решетки в случае произвольного внешнего давления рассматривались в псевдогармоническом приближении в ^{/5/}.

В настоящей работе мы учтем затухание самосогласованных фононов при рассмотрении свойств ГЦК решетки с центральным парным взаимодействием ближайших соседей при произвольных внешних давлениях. Более подробное изложение данной работы дано в ^{/6/}.

2. Самосогласованная система уравнений

Рассмотрим ГЦК решетку из N атомов с массой M . Для исследования свойств решетки с центральным парным взаимодействием ближайших соседей в ^{/4/} с использованием метода, развитого в ^{/3/}, получена самосогласованная система уравнений. Однофононная функция Грина получена в следующем виде:

$$G_k(\omega) = \langle\langle A_k | A_k^+ \rangle\rangle_\omega = \frac{2\omega_k}{\omega^2 - \omega_k^2 - 2\omega_k \Pi_k(\omega)} \quad (1)$$

Частоты ω_k ($k = \{\vec{k}, j\}$) в выражении (1) определены в псевдогармоническом приближении^{/3/} следующим соотношением:

$$\omega_k^2 = \frac{f(\theta, \ell)}{f} \omega_{0k}^2, \quad (2)$$

где ω_{0k} - гармонические частоты, соответствующие силовой постоянной f при внешнем давлении $P = 0$.

Ренормированные фононные частоты $\epsilon_k(\omega)$ и затухание фононов $\Gamma_k(\omega)$ определяются приближенными выражениями

$$\epsilon_k \approx \omega_k + \text{Re} \Pi_k(\omega); \quad \Gamma_k(\omega) = -\text{Im} \Pi_k(\omega + i\delta). \quad (3)$$

Оператор собственной энергии $\Pi_k(\omega)$ в эффективном кубическом приближении имеет вид

$$\begin{aligned} \Pi_k(\omega) = & \frac{g^2(\theta, \ell)}{4M^3N} \sum_{p, p'} \frac{F^2(-k, p, p')}{\omega_k \omega_p \omega_{p'}} \left\{ \frac{(n_p + n_{p'} + 1)(\omega_p + \omega_{p'})}{\omega^2 - (\omega_p + \omega_{p'})^2} \right. \\ & \left. - \frac{(n_p - n_{p'})(\omega_p - \omega_{p'})}{\omega^2 - (\omega_p - \omega_{p'})^2} \right\} \Delta(\vec{p} + \vec{p}' - \vec{k}), \end{aligned} \quad (4)$$

где $n_p = [\exp(\omega_p/\theta) - 1]^{-1}$ и $F(k_1, k_2, k_3)$ - безразмерная сумма, которая дана в^{/4/}.

Псевдогармоническая $f(\theta, \ell)$ и эффективная кубическая $g(\theta, \ell)$ силовые постоянные определяются самосогласованным образом:

$$f(\theta, \ell) = \bar{\phi}''(\ell); \quad g(\theta, \ell) = \bar{\phi}''''(\ell), \quad (5)$$

где $\bar{\phi}(\ell)$ - самосогласованный потенциал, который приближенно имеет вид /4/

$$\bar{\phi}(\ell) \approx \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left[\frac{1}{2} \overline{u^2(\ell)} \right]^n \phi^{(2n)}(\ell). \quad (6)$$

Средние квадратичные относительные смещения соседних атомов $\overline{u^2(\ell)}$, выражаются через функцию Грина (1) следующим образом:

$$\overline{u^2(\ell)} = \frac{1}{z f(\theta, \ell) N} \sum_k \frac{\omega_k}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega \coth \frac{\omega}{2\theta} [-\text{Im} G_k(\omega + i\delta)], \quad (7)$$

где z - число ближайших соседей (для ГЦК решетки $z = 12$).

Кроме температуры $\theta = kT$, свойства решетки определяются также объемом V или внешним давлением P . Согласно /3,4/ эти параметры связаны уравнением

$$P = - \frac{z\ell}{6v} \bar{\phi}'(\ell) = \frac{2\sqrt{2}}{\ell^2} \bar{\phi}'(\ell), \quad (8)$$

где $v = (V/N) = (\ell^3/\sqrt{2})$, ℓ - равновесное расстояние между соседними атомами.

Тепловые свойства ангармонического кристалла определяются внутренней энергией E и свободной энергией F , которые с использованием результатов /1,3,4/ мы представим в следующем виде:

$$E = \langle H \rangle = \frac{Nz}{2} \{ \bar{\phi}(\ell) + \frac{1}{2} f(\theta, \ell) \overline{u^2(\ell)} \} + 5 \bar{F}_3(\theta), \quad (9)$$

$$F = \theta \sum_k \ln \{ 2 \sinh (\omega_k / 2 \theta) \} + \quad (10)$$

$$+ \frac{Nz}{2} \{ \bar{\phi}(\ell) - \frac{1}{2} f(\theta, \ell) \overline{u^2(\ell)} \} + \bar{F}_3(\theta),$$

где $\bar{F}(\theta)$ - эффективная кубическая поправка к свободной энергии, которая дана в ^{/4/}.

Таким образом, как динамические (3), так и термодинамические свойства ангармонического кристалла определяются самосогласованной системой уравнений (1), (2), (4)-(8). Для решения этой системы необходимо задать межатомный парный потенциал $\phi(R)$ в уравнении (6). Как и в ^{/4/}, мы будем использовать модельный потенциал Морза. Гармоническая силовая постоянная для этого потенциала, $f = \phi''(r_0) = 2 \epsilon a^2$, где ϵ - глубина потенциала, r_0 - среднее расстояние между соседними атомами. Как и в ^{/4/}, выберем $a r_0 = 6$. Удобно ввести приведенное давление $P^* = P(\sigma^3 / \epsilon)$, где $\sigma^6 = r_0^6 / 2$ - параметр потенциала Ленарда-Джонса (12-6).

Рассмотрим случай постоянного внешнего давления $P = const$, но в отличие от ^{/4/} не будем предполагать P малым. Безразмерная псевдогармоническая силовая постоянная в этом случае принимает вид

$$a^2 = \frac{f(\theta, \ell)}{f} = \frac{P^*}{12} \left(\frac{\ell}{r_0} \right)^2 + \frac{e^{-y}}{2} \{ 1 + \sqrt{1 + \frac{P^*}{6} \left(\frac{\ell}{r_0} \right)^2 e^y} \}, \quad (11)$$

где $y = (f / 2 \epsilon) \overline{u^2(\ell)}$ - безразмерное среднее квадратичное относительное смещение соседних атомов.

Выражения для самосогласованного потенциала $\bar{\phi}(\ell)$, равновесных расстояний между атомами ℓ и эффективной кубической силовой постоянной $g(\theta, \ell)$ имеют следующий вид:

$$\bar{\phi}(\ell) = -\epsilon \left\{ \alpha^2 - \frac{P^*}{8} \left(\frac{\ell}{r_0} \right)^2 \right\},$$

$$\ell = r_0 \left\{ 1 + \frac{1}{12} \ln \frac{\alpha^2 - \frac{P^*}{24} \left(\frac{\ell}{r_0} \right)^2}{\left[\alpha^2 - \frac{P^*}{12} \left(\frac{\ell}{r_0} \right)^2 \right]^4} \right\}, \quad (12)$$

$$g(\theta, \ell) = g \left\{ \alpha^2 - \frac{P^*}{36} \left(\frac{\ell}{r_0} \right)^2 \right\},$$

где $g = \phi'''(r_0) = -6\epsilon\alpha^3$.

Интегрирование выражения (7) в случае конечного затухания фононов не может быть проведено так же легко, как в случае псевдогармонического приближения^{/5/} и требует численного интегрирования. Поэтому мы воспользуемся приближенным выражением (7) в предельных случаях высоких и низких температур.

3. Предел высоких температур ($\theta \gg \omega_n$)

Используя вид оператора собственной энергии (4) в приближении высоких температур^{/4/}, получаем уравнение самосогласования (7) в следующем виде:

$$\frac{4\gamma}{T^*} \left\{ 1 - \left[\frac{P^* \left(\frac{\ell}{r_0} \right)^2}{6T^*} - B \right] \gamma \right\} - \left\{ 1 - \left[\frac{P^* \left(\frac{\ell}{r_0} \right)^2}{3T^*} - B \right] \gamma \right\}^2 e^\gamma = 0, \quad (7a)$$

где $B = 0,22 \left\{ 2 + \left[1 + (P^*/6) (\ell/r)^2 e^\gamma \right]^{-1/2} \right\}^2$ и $T^* = \theta/\epsilon$ - приведенная температура. Удобно также ввести безразмерную температуру $\tau = \theta/\omega_{0L} = \lambda T^*/11,76$, где $\lambda = z\epsilon/\epsilon_0^{(0)}$ - безразмерная константа связи атомов, $\epsilon_0^{(0)} \approx 1,02 \omega_{0L}$ - нулевая энергия на атом в гармоническом приближении, $\omega_{0L} = (8f/M)^{1/2}$ - максимальная величина гармонических частот.

Уравнение самосогласования (7a) имеет различное число действительных решений в зависимости от значений P^* и T^* . Физическое решение — то, которое переходит в гармоническое при устремлении ангармонических членов к нулю. Зависимость решения уравнения (7a) от приведенной температуры и приведенного давления дана на рис. 1. Если давление ($P^* < P_c^*$) и температура ($T^* < T_g^*(P^*)$) достаточно малы, уравнение (7a) имеет действительные решения, меньшее из которых, y_1 , является физическим. Это решение соответствует устойчивому кристаллическому состоянию S_1 . При температуре неустойчивости $T_g^*(P^*)$ это решение совпадает с другим решением, y_2 , и при $T^* > T_g^*(P^*)$ решения y_1 и y_2 становятся комплексно сопряженными. Соответственно частоты фононов тоже становятся комплексными, что показывает на колебательную неустойчивость решетки в состоянии S_1 . Решение y_2 соответствует неустойчивому состоянию S_2 , которое обозначено на всех рисунках прерывистой линией. Заметим, что при $P^* > 0$ в области $T^* \geq T_g^*$ уравнение (7a) имеет другое действительное решение y_3 , которое соответствует устойчивому состоянию S_3 .

В области достаточно высоких давлений и температур $P^* > P_c^*$ или $T^* > T_c^*$ уравнение (7a) всегда имеет два действительных решения, меньшее из которых является физическим. Критическая температура T_c^* и критическое давление P_c^* характеризуются исчезновением колебательной неустойчивости решетки. Эти величины имеют следующие значения: $P_c^* \approx 1,35$, $T_c^* \approx 0,98$. Зависимость приведенной температуры неустойчивости T_g^* от приведенного давления P^* представлена на рис. 2.

Зависимость ренормированных частот фононов ϵ_k / ω_{0k} и затухания фононов Γ_k / ϵ_k от приведенной температуры представлена на рис. 3. На рис. 4 представлен термодинамический потенциал $g = (1/3N\epsilon) \cdot (F + 3PV)$ как функция T^* . Зависимость приведенного объема $v^* = (V\sqrt{2}/Nr_0^3) = (\ell/r_0^3)$ от P^* показана на рис. 5. Отметим, что при-

веденные кривые имеют вандерваальсовский характер. Аналогичный результат был получен в ^{17/}.

4. Предел низких температур ($\theta \ll \omega_D$)

Используя вид оператора собственной энергии (4) в приближении низких температур ^{14/}, получаем уравнение самосогласования (7) в виде

$$\lambda a \gamma(a) = \left\{ 1 - \frac{0,4}{\lambda} \frac{[a^2 - \frac{P^*}{36} (\frac{\ell}{r_0})^2]^2}{a^5} \right\}^{-1} +$$

$$+ 49,6 \left(\frac{r}{a}\right)^4 \left\{ 1 + \frac{5,4}{\lambda} \frac{[a^2 - \frac{P^*}{36} (\frac{\ell}{r_0})^2]^2}{a^5} \right\}. \quad (76)$$

В низкотемпературном пределе представляется интересным исследовать кристаллы со слабой связью. Если $\lambda \geq \lambda_s = 2,24$, решения уравнения (76) ведут себя аналогично решениям уравнения (7а) в пределе высоких температур. Зависимость температуры неустойчивости T_s^* от P^* представлена на рис. 2 для $\lambda = 3$. Для случая $\lambda = 3$ получаем следующие значения для критического давления и критической температуры: $P_c^* \approx 1,5$, $T_c^* \approx 0,82$. Энтропия $s = (1/Nk)S$ как функция приведенной температуры в случае $\lambda = 3$ показана на рис. 6. Кривые $v^*(P^*)$ и $g(T^*)$ имеют вид, аналогичный виду соответствующих кривых высокотемпературного приближения.

Если константа связи достаточно мала ($\lambda < \lambda_s = 2,24$), кристалл становится неустойчивым даже при $r = 0$, так как в этом случае нулевая энергия колебаний достаточно велика и нулевые колебания разрушают решетку. Но с повышением внешнего давления возникает

устойчивое состояние, которое имеет характеристики, аналогичные случаю $\lambda > \lambda_0$. Решение уравнения (76) для $\lambda = 2$ представлено на рис. 7.

5. Обсуждение

Полученные в данной работе результаты хорошо согласуются с рассмотрением при малых давлениях^{/4/} и расчётами в псевдогармоническом приближении для произвольных давлений^{/5/}.

Наиболее интересный результат состоит в том, что решетка, как связанное состояние атомов, обусловленное притягательной частью межатомного потенциала, при малых давлениях (меньших, чем критическое $P^* < P_c^*$) становится неустойчивой при температуре неустойчивости T_m^* по отношению к распространению коллективных возбуждений – самосогласованных фононов. Заметим, что кривая неустойчивости рис. 2 ($\tau \gg 1$) лежит близко к приведенной кривой плавления твердых инертных газов: $T_m^* \approx 0,5(1 + 0,2 P^*)$ ^{/8/}. Поэтому можно думать, что колебательная неустойчивость дает один из основных вкладов в явление плавления при малых давлениях ($P^* < P_c^*$). Отметим также вандерваальсовское поведение физических свойств кристалла вдоль кривой $T_m^*(P^*)$ на рис. 2, что указывает на фазовый переход 1 рода. Такое вандерваальсовское поведение является типичным для самосогласованных теорий. Необходимо подчеркнуть, что наблюдаемое второе устойчивое состояние S_2 , которое характеризуется значительно большими средними квадратами относительных смещений атомов по сравнению с S_1 , ввиду однофазной постановки задачи также является кристаллическим. Чтобы получить более близкую к плавлению картину, необходимо учесть возможность жидкого состояния.

Наличие критической температуры T_c^* и критического давления P_c^* означает окончание колебательной неустойчивости решетки: ее колебания не разрушают связанного состояния атомов, которое теперь ста-

билизировано внешним давлением. Поэтому кажется естественным, что плавление при высоких давлениях обуславливается переходом порядок-беспорядок, где основную роль играют короткодействующие корреляции. Для исследования этой проблемы необходимо принять во внимание часть твердой сердцевины в межатомном потенциале, а также возможность появления вакансий.

Считаем своим приятным долгом выразить благодарность Н.М. Плакиде за постоянные обсуждения и советы.

Литература

1. Ph.F. Choquard. The Anharmonic Crystal, W.A. Benjamin, Inc., New York/Amsterdam, 1967.
2. N.M. Plakida and T. Siklós. Acta Phys.Hung., 25, 17 (1968).
3. N.M. Plakida and T. Siklós. phys.stat.sol., 33, 103 (1969).
4. N.M. Plakida and T. Siklós. phys.stat.sol., 39, 171 (1970).
5. T. Siklós. Acta Phys.Hung, 30, N2 (1971); Preprint JINR E4-5390, Dubna, 1970.
6. T. Siklós and V.L. Aksienov. Acta Phys.Hung. (submitted). Preprint JINR E4-5772, E4-5773, E4-5774, Dubna, 1971.
7. L. von Heimendahl. Diplomarbeit, Physik Department, T.H. München, 1970.
8. A. Michels and C. Prins. Physica (Utrecht), 28, 101 (1962).

Рукопись поступила в издательский отдел

21 мая 1971 года.

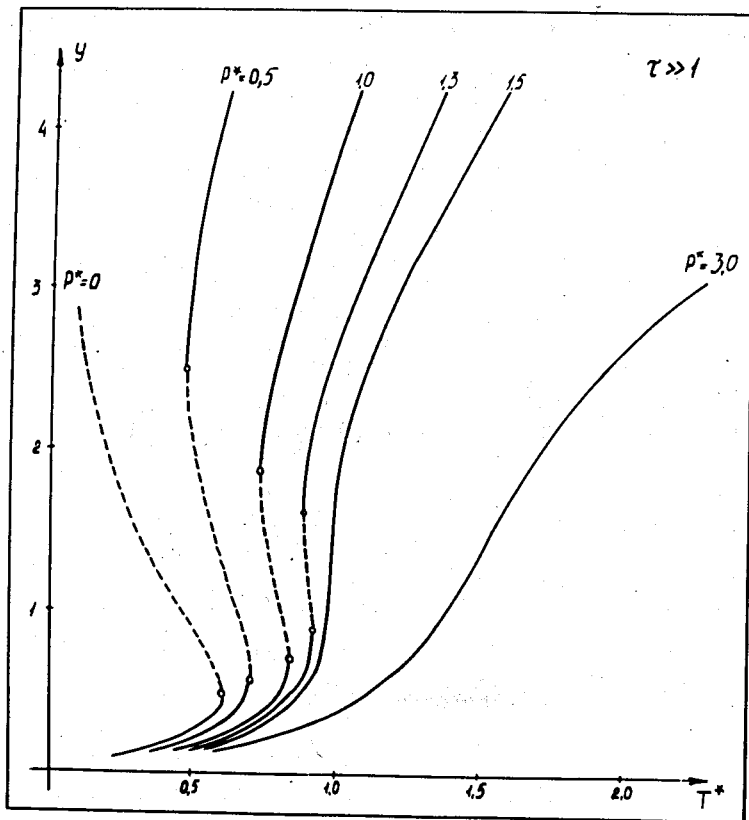


Рис. 1. Действительные решения уравнения самосогласования в пределе высоких температур.

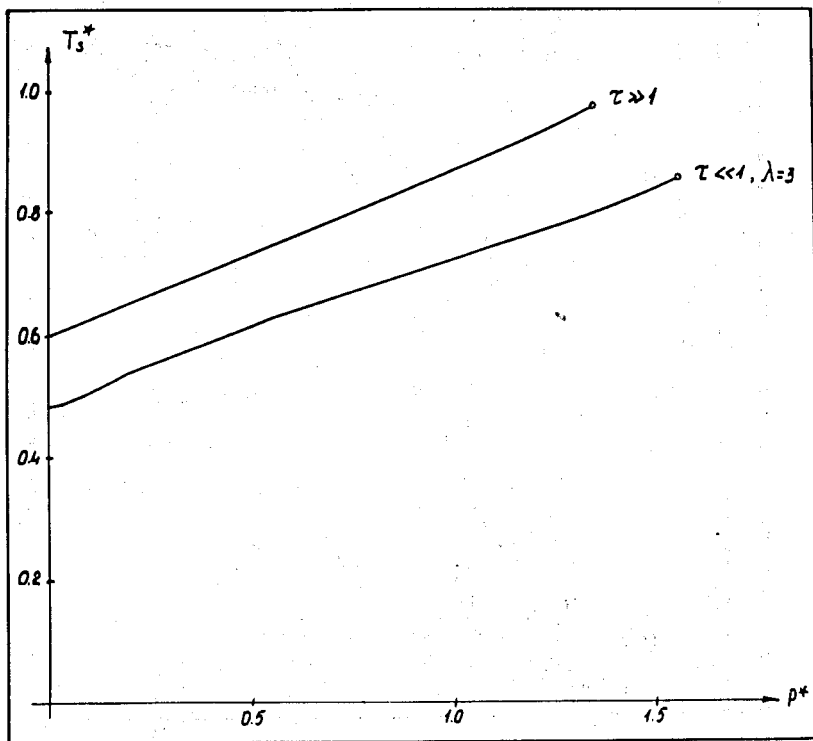


Рис. 2. Приведенная температура неустойчивости T_s^* как функция приведенного давления p^* .

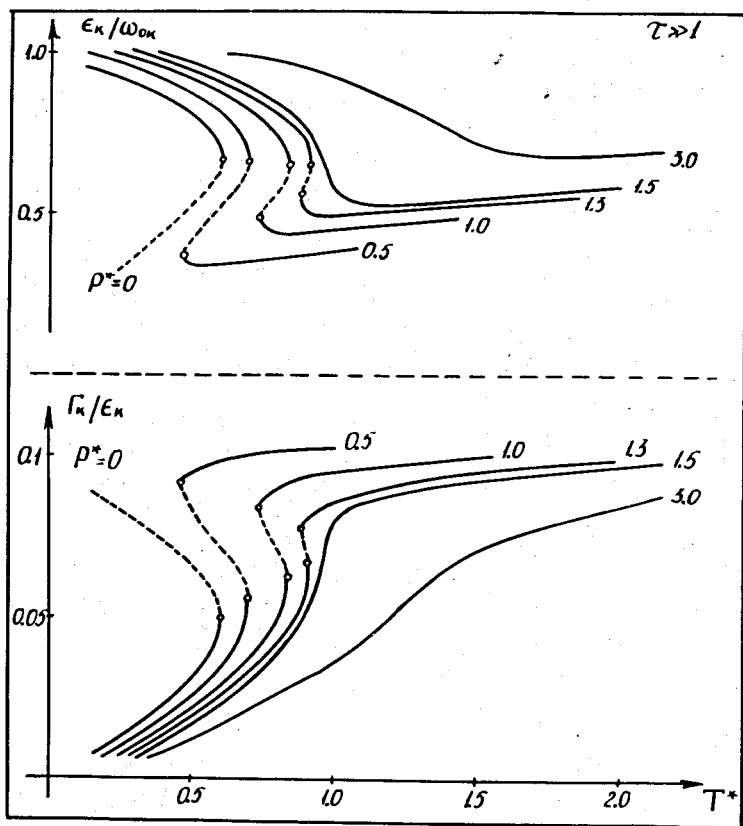


Рис. 3. Зависимость ренормированных частот фононов ϵ_k / ω_{0k} и затухания фононов Γ_k / ϵ_k от приведенной температуры T^* в пределе высоких температур.

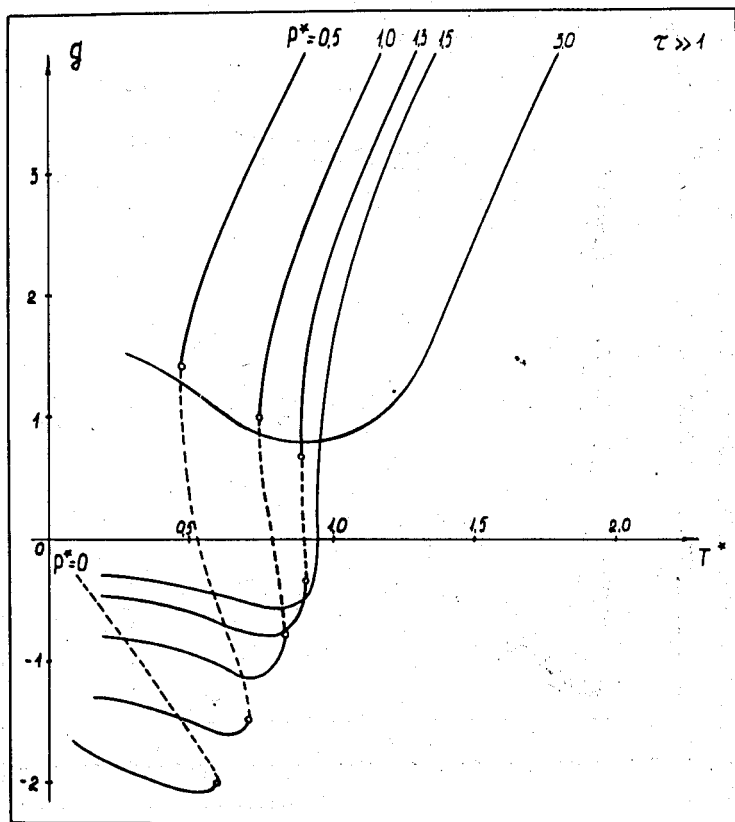


Рис. 4. Термодинамический потенциал g как функция от приведенной температуры T^* в пределе высоких температур.

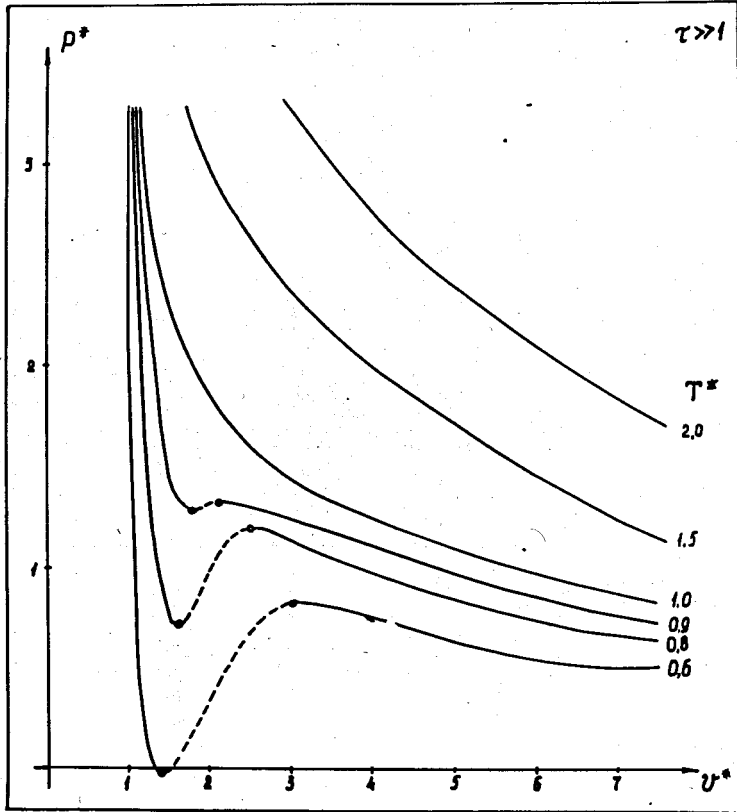


Рис. 5. Приведенный объем v^* как функция приведенного давления P^* в высокотемпературном пределе.

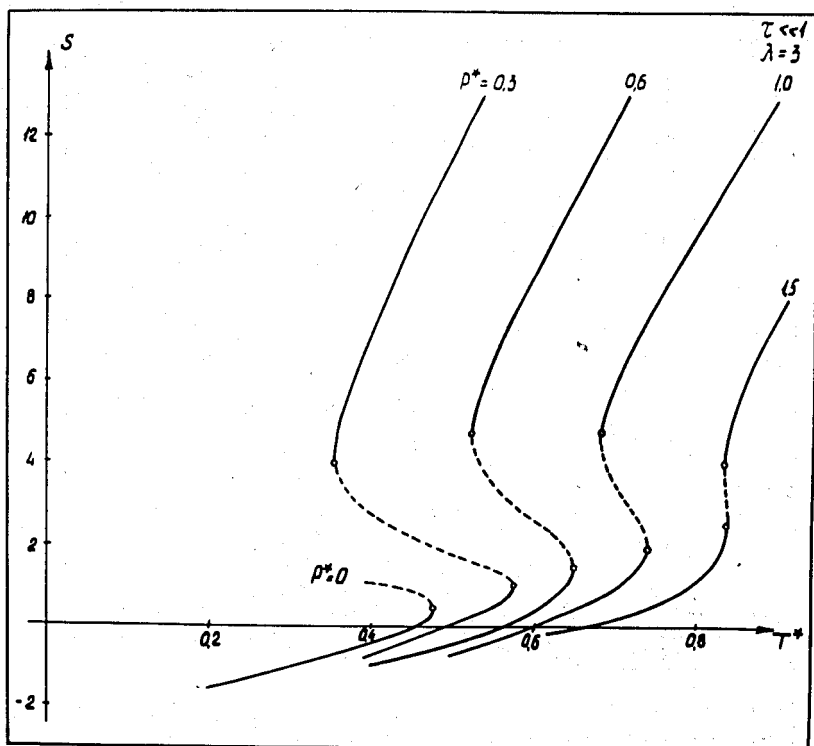


Рис. 6. Энтропия s как функция приведенной температуры в пределе низких температур ($\lambda = 3$)

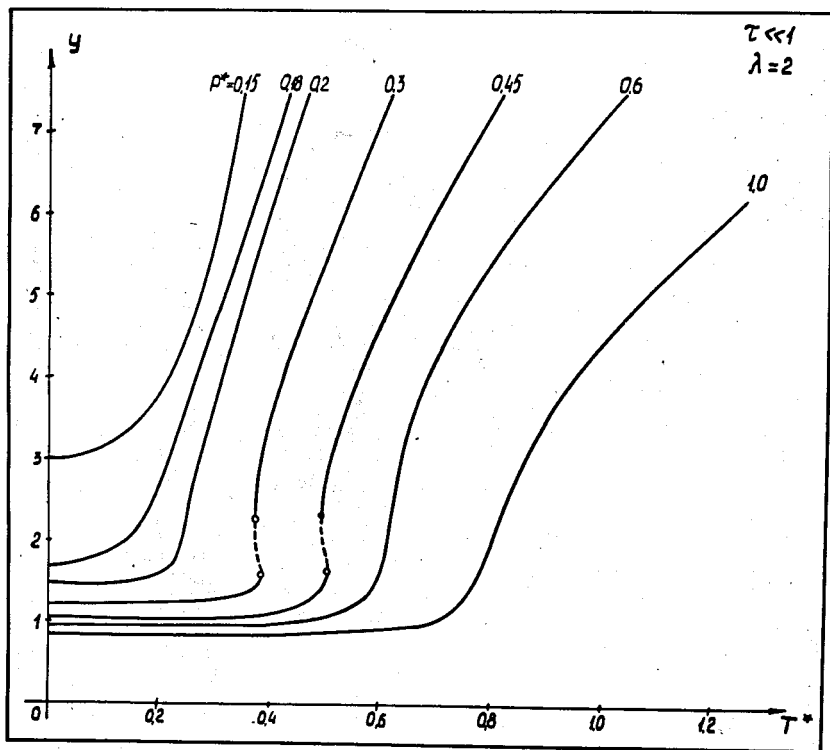


Рис. 7. Решение уравнения самосогласования в пределе низких температур ($\lambda = 2$).