

С 36  
Ш-571

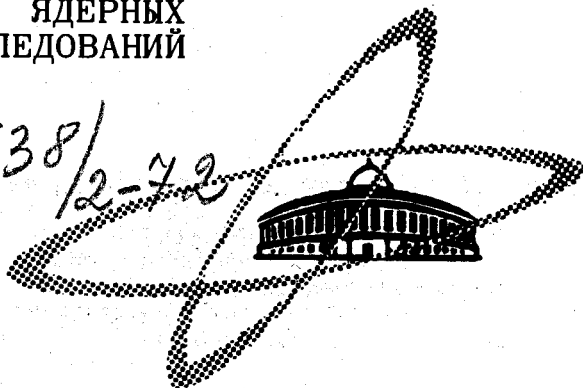
24/11-72

СООБЩЕНИЯ  
ОБЪЕДИНЕННОГО  
ИНСТИТУТА  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

P4 - 6497

2538/2-72



Т. Шиклош

САМОСОГЛАСОВАННАЯ ДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ  
АНГАРМОНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

ЛАБОРАТОРИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

1972

P4 - 6497

Т. Шиклош

САМОСОГЛАСОВАННАЯ ДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ  
АНГАРМОНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

Объединенный институт  
ядерных исследований  
БИБЛИОТЕКА

## Введение

Динамические, термодинамические и упругие свойства кристалла тесно связаны с колебаниями атомов кристаллической решетки. Атомы совершают колебания вблизи их положений равновесия в кристалле при всех температурах: при  $T = 0^0\text{K}$  из-за квантовомеханических нулевых колебаний, а при конечных температурах - в результате теплового движения. Спектр колебаний атомов решетки может быть рассчитан и тем самым могут быть вычислены физические величины, характеризующие макроскопические свойства кристаллов, если известен потенциал взаимодействия между атомами решетки. Потенциальная энергия кристалла в адиабатическом приближении может быть записана как функция от моментальных координатных векторов атомов решетки:  $U=U(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)^{1/}$ . Введем операторы смещений атомов  $u_\ell^a$  из положений равновесия  $\ell_a$  согласно определению

$$R_\ell^a = \langle R_\ell^a \rangle + u_\ell^a \equiv \ell_a + u_\ell^a, \quad (1)$$

где статистическое среднее берется по равновесному состоянию системы.

Если предположить, что амплитуды колебаний атомов решетки малы по сравнению с их равновесным расстоянием, то потенциальная энергия кристалла может быть разложена в ряд по малым амплитудам колебаний.

Динамическая теория кристалла, основы которой были заложены еще 60 лет тому назад в классических работах Дебая <sup>/2/</sup>, Борна и Кармана <sup>/3/</sup>, в основных чертах правильно отражает свойств кристалла уже в ее простейших приближениях: в гармоническом приближении (см., например, <sup>/1,4,5/</sup>) или в приближении, учитывающем по теории возмущения низшие порядки ангармонизма (см., например, <sup>/6/</sup>).

В последние годы, однако, снова наблюдается значительный интерес к динамической теории кристаллического состояния в связи с исследованием кристаллов с сильным ангармонизмом – так называемых квантовых кристаллов твердого *He* и кристаллов при высоких температурах, близких к температуре плавления. Оказалось, что общепринятая динамическая теория кристаллической решетки не применима в упомянутых случаях.

Частоты колебаний атомов гелия при  $T = 0^\circ\text{K}$  оказываются чисто мнимыми в квазигармоническом приближении <sup>/7/</sup>, что означает неустойчивость кристаллического состояния <sup>/1/</sup>, т.е. теория приводит к явному противоречию с опытом. (Квазигармоническим приближением обычно называется приближение, в рамках которого сохраняют лишь квадратичные члены разложения потенциальной энергии, однако учитывают тепловое расширение решетки).

Для кристаллов инертных газов *Ar*, *Kr* и *Xe* было проведено детальное сравнение экспериментальных данных и теоретических результатов, полученных на основе применения обычных методов теории возмущений <sup>/8/</sup> (см. также <sup>/9/</sup>). Установлено, что хотя применение обычных методов теории возмущений для расчета динамических, термодинамических и упругих величин, характеризующих свойств этих кристаллов, приведет к результатам, хорошо согласующимся с экспериментальными данными в области температур  $T < 1/3 T_m$  ( $T_m$  – температура плавления), при более высоких температурах:  $T > (0,3-0,5) T_m$

оно не дает адекватного описания свойств этих кристаллов, хотя амплитуды колебаний атомов решетки при этих температурах малы и достигают 6–10% межатомного равновесного расстояния. Следовательно, эффекты ангармонизма играют существенную роль при более высоких температурах:  $T > 0,5 T_m$  и гармонические нормальные колебания кристалла уже не могут быть рассмотрены как хорошо определенные элементарные возбуждения системы.

Поэтому возникает необходимость сформулировать динамическую теорию ангармонических кристаллов так, чтобы она позволяла описать свойства кристаллов, в том числе и квантовых кристаллов, вплоть до температур, близких к температуре плавления. Для достижения этой цели следует последовательно учитывать ангармоническое взаимодействие всех порядков, применяя самосогласованную теорию. На необходимость применения самосогласованного подхода обратил внимание Борн в 1951 году /10/.

В последние годы идея Борна получила дальнейшее развитие и были разработаны одновременно и независимо три эквивалентных варианта самосогласованной теории ангармонических кристаллов. В одной группе работ используется вариационный принцип для построения теории, элегантное изложение этого варианта теории дано в /11/. В другой группе работ применяется диаграммная техника для построения теории, подробное изложение этого варианта можно найти в книге /12/. В работах /13,14/ была независимо предложена самосогласованная динамическая теория ангармонических кристаллов, основанная на применении метода двумерных термодинамических функций Грина. Впоследствии было показано /11,15/, что все эти три варианта теории эквивалентны.

В настоящем сообщении кратко приводятся основные результаты цикла работ по теории ангармонических кристаллов. В разделе 2 в общем виде формулируется самосогласованная динамическая теория ангар-

монических кристаллов, основанная на применении метода двухвременных термодинамических функций Грина. В разделе 3 на основе этой теории исследуются свойства гранецентрированной кубической решетки с центральным парным взаимодействием ближайших соседей.

## 2. Общее рассмотрение

Согласно /14/, мы рассматриваем цепочку уравнений для однофононной функции Грина с учетом ангармонического взаимодействия всех порядков. При этом теория строится таким образом, что в качестве нулевого приближения используем псевдогармоническое приближение, описывающее распространение самосогласованных фононов без затухания. В этом приближении частоты  $\omega_{\vec{k}j}$  и векторы поляризации  $\vec{e}_{\vec{k}j}$  колебания решетки определяются из уравнения

$$\omega_{\vec{k}j}^2 e_{\vec{k}j}^\alpha = \frac{1}{MN} \sum_{\ell, m, \beta} e_{\vec{k}j}^\beta e^{i\vec{k} \cdot (\vec{\ell} - \vec{m})} \tilde{\Phi}_{\ell m}^{\alpha\beta}, \quad (2)$$

которое отличается от соответствующего уравнения гармонического приближения тем, что силовая матрица  $\tilde{\Phi}_{\ell m}^{\alpha\beta}$ , входящая в уравнение (2), является ренормированной матрицей, определяемой вторым производным от среднего значения межатомного потенциала:

$$\begin{aligned} \tilde{\Phi}_{\ell m}^{\alpha\beta} &= \nabla_\ell^\alpha \nabla_m^\beta \langle U(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) \rangle = \\ &= \exp \left\{ \frac{1}{2} \sum_{\ell, m} \langle (\vec{u}_\ell \cdot \vec{\nabla}_\ell) (\vec{u}_m \cdot \vec{\nabla}_m) \rangle \right\} \nabla_\ell^\alpha \nabla_m^\beta U_0(\vec{\ell}_1, \dots, \vec{\ell}_N). \end{aligned} \quad (3)$$

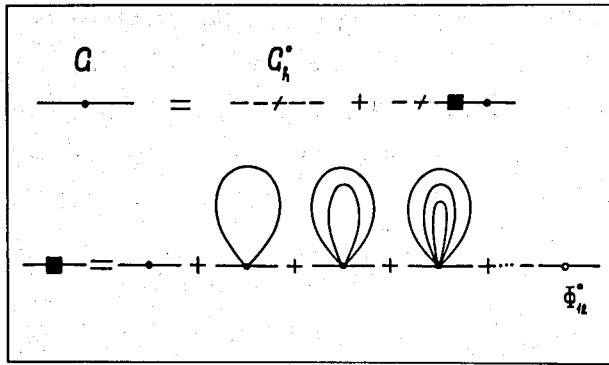


Рис. 1. Схематический вид уравнения для однофонной функции Грина в псевдогармоническом приближении.

В псевдогармоническом приближении суммируется бесконечный ряд диаграмм самосогласованного фононного поля. На рис. 1 в схематическом виде представлено уравнение для однофонной функции Грина в псевдогармоническом приближении. Уравнение для ренормированной вершины  $\bar{V}_2$ , изображенной квадратиком, схематически приведено во второй строке через исходную вершину, изображенную в виде точки, и двухчастичные корреляционные функции, рассчитанные с помощью точной (псевдогармонической) функции Грина. Отметим здесь, что мы пользуемся приближением самосогласованного фононного поля, а не приближением среднего силового поля Хартри, которое не учитывает смещения атомов в решетке и может быть получено из нашего приближения, если при суммировании по  $l$  и  $m$  в уравнении (3) отпустить члены, соответствующие различным узлам ( $l \neq m$ ).

Помимо учета перенормировки энергии фононов самосогласованным фононным полем в следующих приближениях теории могут быть учтены возможные процессы неупругого рассеяния трех, четырех и большего числа фононов, приводящие к затуханию и дополнительной перенормировке частоты самосогласованных фононов [14,16].

Подробно исследована теория в эффективном кубическом приближении /14/, в котором учитываются процессы неупругого рассеяния трех фононов, приводящие в низшем порядке к затуханию самосогласованных фононов. В этом приближении мы получаем однофононную функцию в виде /14/:

$$G_{kj}^{\rightarrow}(\omega) = \frac{2\omega_{kj}^{\rightarrow}}{\omega^2 - \omega_{kj}^2 - 2\omega_{kj} \Pi_{kj}^{\rightarrow}(\omega)}. \quad (4)$$

При расчете массового оператора  $\Pi_{kj}^{\rightarrow}(\omega)$ , учитывающего трехфононные неупругие процессы рассеяния, мы суммируем бесконечный ряд диаграмм самосогласованного фононного поля (см. рис. 2, где точные функции Грина изображены жирными линиями с кружком, а нулевые - псевдогармонические - тонкими линиями). Уравнение для перенормированной вершины  $\tilde{V}_3$  приведено во второй строчке.

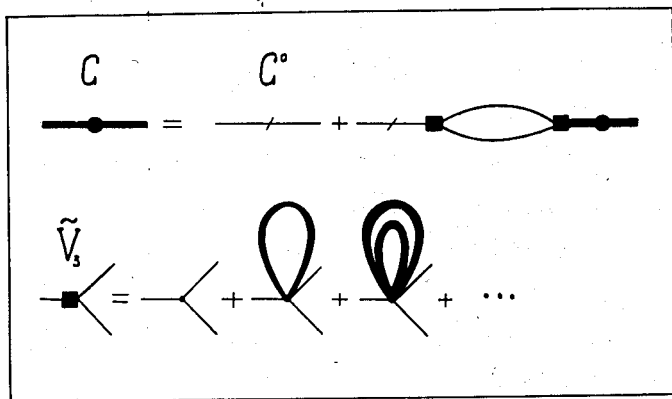


Рис. 2. Схематический вид уравнения для однофононной функции Грина в эффективном кубическом приближении.



Корреляционную функцию смещения атомов с помощью спектральной теоремы запишем в виде

$$\langle u_{\vec{l}}^{\alpha} u_{\vec{m}}^{\beta} \rangle = \frac{1}{MN} \sum_{kj} \frac{e_{\vec{k}j}^{\alpha} e_{\vec{k}j}^{\beta}}{2\omega_{\vec{k}j}} e^{i\vec{k}(\vec{l}-\vec{m})} \times \\ \times \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{e^{\omega/\theta} - 1} [ -Im \Gamma_{\vec{k}j}(\omega + i\delta) ] \quad (\theta = kT). \quad (5)$$

Уравнение состояния кристалла, полученное из условия равновесия кристалла при заданных внешних силах - в данном случае давления  $P$ , - имеет вид:

$$P = - \frac{1}{3V} \sum_{\vec{l}, \alpha} \vec{l} \nabla_{\alpha}^{\vec{l}} \langle U(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) \rangle, \quad (6)$$

где  $V$  - объем кристалла.

Записанная самосогласованная система уравнений (2)-(6) определяет динамические, термодинамические и упругие свойства кристалла. Частота самосогласованных фононов определяется полюсами функции Грина (4):

$$\epsilon_{\vec{k}j}^{\rightarrow} = \omega_{\vec{k}j}^{\rightarrow} + Re \Pi_{\vec{k}j}^{\rightarrow}(\epsilon_{\vec{k}j}^{\rightarrow}), \quad (7)$$

а мнимая часть массового оператора определяет затухание фононов:

$$\Gamma_{\vec{k}j}^{\rightarrow} = -Im \Pi_{\vec{k}j}^{\rightarrow}(\epsilon_{\vec{k}j}^{\rightarrow} + i\delta). \quad (8)$$

Свободная и внутренняя энергии кристалла также могут быть записаны с помощью определенных выше величин <sup>/14,15/</sup>. Тогда, используя соответствующие соотношения термодинамики и статистической механики, можем рассчитать и ряд других величин, характеризующих динамические, термодинамические и упругие свойства кристалла.

Самосогласованная система уравнений (2)-(6) становится замкнутой, если задан явный вид межатомного потенциала. Тогда для каждого

типа кристаллической решетки расчеты могут быть доведены до конца и могут быть исследованы свойства кристалла во всей области его существования.

Заметим, что развитая теория была сначала применена нами для изучения модельной задачи - для исследования свойств ангармонической линейной цепочки /17/. При этом было впервые показано, что разработанная теория приведет к появлению явления неустойчивости: линейная цепочка становится неустойчивой при достаточно большой энергии нулевых колебаний атомов или при достаточно высокой температуре.

### 3. Динамические и термодинамические свойства кристалла

На основе кратко изложенной теории были исследованы свойства гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки с центральным парным взаимодействием ближайших соседей при постоянном внешнем давлении в псевдогармоническом приближении /18,19/, а также в эффективном кубическом приближении /20,21/. В расчетах был использован модельный потенциал Морза с выбором параметра потенциала  $ar_0 = 6$ . При таком выборе параметров потенциал Морза в области теплового расширения мало отличается от более реалистического потенциала Леннарда-Джонса (12-6) /12/.

Интересной особенностью полученной самосогласованной системы уравнений (2)-(6) является возникновение динамической неустойчивости решетки. Можно показать /18/-/21/, что решетка, как связанное состояние атомов, обусловленное притягивающей частью межатомного потенциала, при малых давлениях (меньших, чем критическое  $P < P_c$ ) становится неустойчивой при температуре неустойчивости  $T_s(P)$  по отношению к распространению коллективных возбуждений - самосогласованных фононов. Частота самосогласованных фононов  $\epsilon_{kj}$  в окрестности температуры неустойчивости  $T_s(P)$  может быть записана в виде /20/:

$\epsilon_{kj}^{\rightarrow} = C_1(\vec{k}j) + C_2(\vec{k}j)\sqrt{1-T/T_s(P)}$ , следовательно, при  $T > T_s(P)$  частота фононов становится комплексной, что означает неустойчивость данного состояния кристалла <sup>/1/</sup>. Отметим, что затухание самосогласованных фононов вблизи температуры неустойчивости мало и по порядку величины  $\Gamma_{kj}^{\rightarrow} / \epsilon_{kj}^{\rightarrow} \approx 10^{-1} / 20, 21/$ . Относительные смещения соседних атомов значительно меньше их равновесного расстояния и составляют примерно 10% равновесного расстояния при  $T = T_s(P)$ .

Зависимость приведенной температуры неустойчивости  $T_s^*(P^*)$  от приведенного давления  $P^*$  представлена на рис. 3, где  $T^* = kT / \epsilon$ ,  $P^* = P(\sigma^3 / \epsilon)$ ;  $\epsilon$  - глубина потенциальной ямы,  $\sigma^6 = r_0^6 / 2$  - параметр потенциала Леннарда-Джонса (12-6). Кривая неустойчивости лежит близко к кривой плавления кристаллов инертных газов <sup>/22/</sup>:  $T_m^* \approx 0,5(1 + 0,2 P^*)$ , которая показана на рис. 3 прерывистой линией. Это указывает на то, что колебательная неустойчивость играет существенную роль при плавлении при малых давлениях ( $P < P_c$ ).

Отметим, что колебательная неустойчивость, полученная нами, обусловлена целиком ангармоническими эффектами в отличие от исследований других авторов <sup>/23/</sup>, основанных на квазигармоническом приближении.

Наличие критического давления  $P_c$  означает окончание колебательной неустойчивости решетки: ее колебания не разрушают связанного состояния атомов, которое теперь стабилизировано внешним давлением. Приведенное критическое давление для сильно связанных кристаллов имеет значение  $P_c^* \approx 1,35$  <sup>/21/</sup>. Стабильность кристалла при высоких давлениях  $P \geq P_c$ , следующая из предложенной теории, по нашему мнению, указывает на то, что плавление при высоких давлениях обуславливается переходом порядок-беспорядок, где основную роль играют

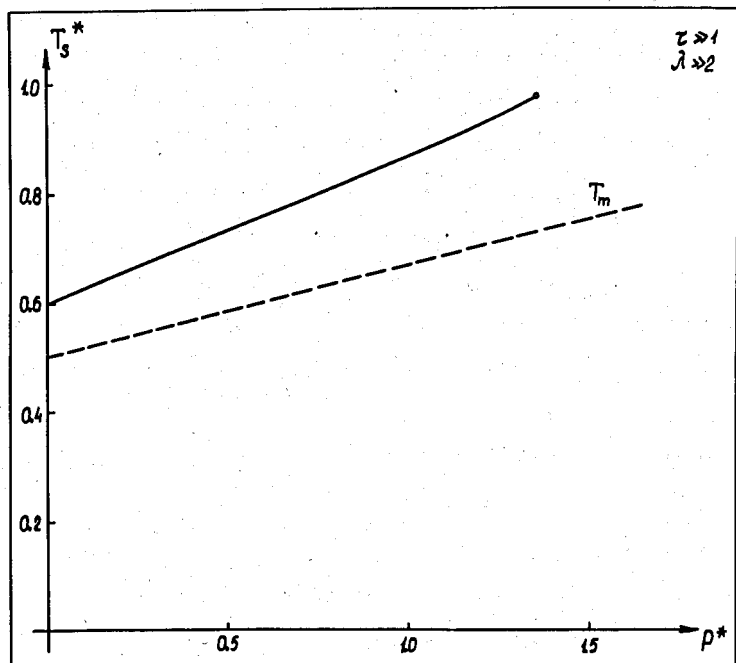


Рис. 3. Кривая неустойчивости  $T_s^*(P^*)$  сильносвязанного кристалла. Кривая плавления кристаллов инертных газов /22/ показана прерывистой линией.

короткодействующие корреляции. Для более детального исследования этой проблемы необходимо принять во внимание часть твердой сердцевины в межатомном потенциале, а также возможность появления вакансий.

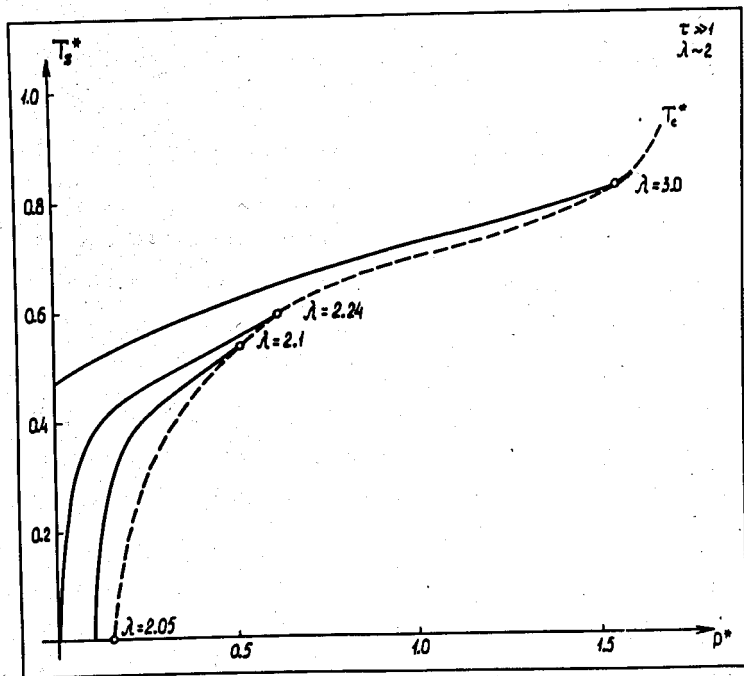


Рис. 4. Кривая неустойчивости  $T_s^* (P^*)$  слабосвязанного кристалла.

Отметим, что решетка, построенная из легких, слабосвязанных атомов, может быть разрушена как связанное состояние атомов квантово-механическими нулевыми колебаниями, т.е. если энергия связи атомов достаточно мала, кристалл не является устойчивым даже при  $T = 0^0 \text{ K}$ . Давление как внешнее поле и в этом случае может стабилизировать систему. На рис. 4 представлена кривая неустойчивости для слабосвязанных кристаллов, где  $\lambda = ze / \epsilon_0^{(0)}$  - безразмерный параметр

связи атомов,  $z$  - число ближайших соседей,  $\epsilon_0^{(0)}$  - нулевая энергия на атом в гармоническом приближении. В случае малого давления  $P \ll 1$  выражение для температуры неустойчивости слабосвязанных кристаллов может быть записано в виде /20/:

$$T_s^* \approx (1,36 / \lambda) (\lambda - \lambda_0)^{1/4} \approx (1,23 / \lambda) (P^* - P_0^*)^{1/4}, \quad (20)$$

где  $\lambda_0 \approx 2,2 (1 - 0,26 P^*)$   $P_0^* \approx 1,7 (2,2 - \lambda)^{2/3}$ .

Исследованы динамические и термодинамические свойства ГЦК решетки с взаимодействием ближайших соседей во всей области существования кристалла /20, 21/. Показано, что выше температуры неустойчивости при  $P < P_c$  существует второе устойчивое состояние, а поведение физических величин, описывающих свойства кристалла, имеет вандерваальсовский характер - для примера на рис. 5 приведена  $P - V$  диаграмма кристалла, - что указывает на фазовый переход первого рода вдоль кривой неустойчивости  $T_s(P)$ . Отметим также, что коэффициент теплового расширения  $\alpha_T$  и теплоемкость  $C_p$  в окрестности  $T_s(P)$  пропорциональны  $[1 - T / T_s(P)]^{-1/2}$  и стремятся к бесконечности при  $T \rightarrow T_s$  /20/. Заметим, однако, что для получения более реальной картины фазового перехода необходимо учесть возможность перехода в другие фазы, в частности, в жидкое состояние.

В области температур, значительно более низких температуры неустойчивости  $T_s(P)$ , расчеты для физических величин, определяющих свойства кристалла, выполненные на основе изложенной во втором разделе самосогласованной теории кристаллов в эффективном кубическом приближении и на основе применения обычных методов теории возмущений, приводят к одинаковым результатам /24/.

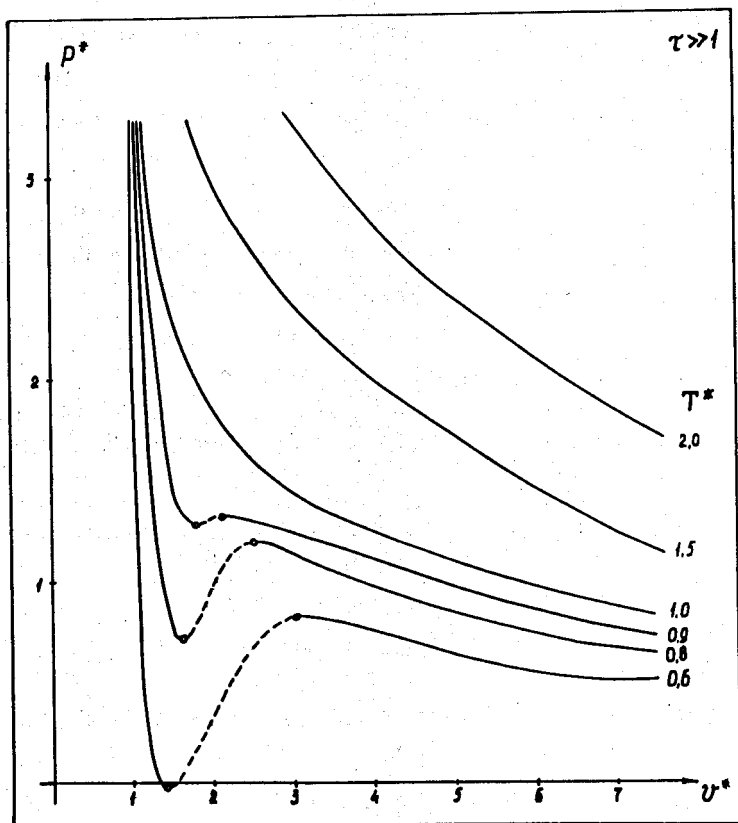


Рис. 5. Зависимость приведенного объема кристалла  $v^* = (\ell / r_0)^3$  от приведенного давления  $P^*$ .

Отметим, что самосогласованная динамическая теория кристаллов с учетом неупругих процессов рассеяния самосогласованных фононов в низшем порядке дает достаточно хорошее согласие с экспериментальными данными, а также с результатами классического эксперимента Монте-Карло в широком интервале температур для кристаллов инертных газов /9/.

Таким образом, развитая самосогласованная динамическая теория кристаллов позволяет исследовать как динамические, так и термодинамические и упругие свойства кристаллов во всей области температуры их существования.

Считаем своим приятным долгом выразить благодарность Н.М. Пладице за постоянные обсуждения и советы и В.Л. Аксенову за существенную помощь при выполнении численных расчетов.

### Литература

1. M. Born and K. Huang. "Dynamical Theory of Crystal Lattices", Oxford Univ. Press (Clarendon) London and New York, 1954.  
(имеется перевод: М. Борн, Хуан Кунь, "Динамическая теория кристаллических решеток," ИЛ, Москва, 1958).
2. P. Debye. Ann. Phys., 39, 789, 1912.
3. M. Born and T. von Kármán. Phys. Zs., 13, 297, 1912.
4. A. A. Maradudin, E. W. Montroll and G. H. Weiss. Solid State Physics Supplement 3: "Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation", Academic Press, New York and London, 1963.  
(Имеется перевод: А. Марадудин, Э. Монтролл, Дж. Вейсс: "Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении", Мир, Москва, 1965).
5. G. Leibfried. In Handbuch der Physik, edited by S. S. Flügge, 2nd ed. vol. 7, Part 1, p. 104, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1955.  
(Имеется перевод: Г. Лейбфрид "Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов", ФМ, Москва, 1963).
6. G. Leibfried and W. Ludwig. In Solid State Physics, edited by F. Seitz and D. Turnbull, vol. 12, p. 275, Academic Press, New York and London, 1961.  
(Имеется перевод: Г. Лейбфрид, В. Людвиг. "Теория ангармонических эффектов в кристаллах", ИЛ, Москва, 1963).



7. F.W. de Wette and B.R.A.Nijboer. Phys.Lett., 18, 19, 1965.
8. M.L.Klein, G.K.Horton and J.L.Feldman. Bull. Am. Phys. Soc., 13, 689, 1968; Phys.Rev., 184, 968, 1969. J.L.Feldman, M.L.Klein and G.K.Horton. Phys.Rev., 184, 910, 1969.
9. M.L.Klein, V.V.Goldman and G.K.Horton. J.Phys.Chem. of Solids, 31, 2441, 1970. M.L.Klein and W.G.Hoover. Phys.Rev., B4, 537, 539, 1971.
10. M.Born. In Festschrift zur Feier des zweihundertjährigen Bestehens der Akademie der Wissenschaften in Göttingen: I. Mathematisch-physikalische Klasse, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1951.
11. N.R.Werthamer. Am.J.Phys., 37, 763, 1969; Phys.Rev., B1, 572, 1970.
12. Ph.F.Choquard, "The Anharmonic Crystal"; W.A.Benjamin Inc., New York, 1967.
13. N.M. Plakida, T.Siklós. Report JINR P4-3449, Dubna, 1967; Acta Phys. Hung., 25, 17, 1968.
14. N.M. Plakida, T. Siklós. Report JINR, P4-4032, Dubna, 1968; phys.stat.sol., 33, 103, 1969.
15. N.M. Plakida. Report JINR P4-5948, Dubna, 1971; ТМФ, 11, № 3, 1972 (в печати).
16. N.M.Plakida . ТМФ, 5, 147, 1970.
17. N.M.Plakida and T.Siklós. Phys.Lett., 26A, 342, 1968; Acta Phys.Hung., 26, 387, 1969; phys.stat.sol., 33, 113, 1969. T.Siklós. Acta Phys.Hung., 30, 181, 301, 1971. T.Siklós and V.L.Aksienov. Report JINR P4-5831, Dubna, 1971; Acta Phys.Hung., 32, No. 1-3, 1972 (in print).
18. N.M.Plakida .ФТТ, 11, 700, 1969.
19. T.Siklós. Acta Phys.Hung., 30, 193, 301, 1971.
20. N.M.Plakida and T.Siklós. phys.stat.sol., 39, 171, 1970.
21. T.Siklós and V.L.Aksienov. Reports JINR E4-5772, E4-5773, E4-5774, P4-5826, Dubna 1971, phys.stat. sol. (b) 50, 171, 1972. Acta Phys.Hung., 31, No. 4 (1972) (in print).

22. A.Michels and C.Prins. Physica (Utrecht) 28, 101, 1962.
23. M.Born. J.Chem.Phys., 7, 591, 1939. I.P.Bazarov. ФТТ., 11, 840, 1969.
24. N.M.Plakida and T.Siklós. Report JINR P4-4575, Dubna, 1969.

Рукопись поступила в издательский отдел  
6 июня 1972 года.