

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА



A-424

18/viii-75

P4 - 8868

В.Л.Аксенов, Н.М.Плакида, Т.Шиклош

2991/2-75

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ КРИСТАЛЛОВ  
ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

**1975**

P4 - 8868

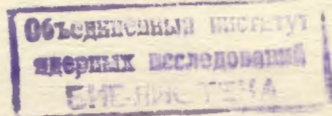
В.Л.Аксенов, Н.М.Плакида, Т.Шиклош\*

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ КРИСТАЛЛОВ  
ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

Направлено на V Международную конференцию по физике  
и технике высоких давлений (Москва, 1975)

---

\* Постоянный адрес: Центральный институт физических  
исследований, Будапешт.



Одной из главных задач физики высоких давлений является описание изменения таких характеристик кристалла, как удельная энергия, плотность, модули упругости, фононные спектры при заданных внешних условиях, предсказание появления новых фаз и их свойств<sup>/1/</sup>. Обычно уравнения состояния твердых тел получают исходя из квазигармонического приближения или по теории возмущений<sup>/2/</sup>. Однако такой подход становится неприменимым в случае кристаллов с большим ангармонизмом, например, при температурах, больших примерно половины температуры плавления. В этом случае более последовательной оказывается самосогласованная теория фононов (см., например, обзор<sup>/3/</sup>). В последнее время появился ряд работ по вычислению термодинамических характеристик кристаллов благородных газов в рамках этой теории при постоянном объеме и при нулевом внешнем давлении в широком интервале температур<sup>/4/</sup>. Результаты удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными и расчетами методом Монте-Карло<sup>/5/</sup>. Однако в этих работах не рассматривался вопрос об устойчивости кристалла.

Ранее в наших работах<sup>/3,6,7/</sup> была развита самосогласованная динамическая теория ангармонических кристаллов, где на основе метода двухвременных функций Грина, помимо термодинамических характеристик, была исследована и проблема устойчивости. Было обнаружено, что при достаточно большой амплитуде колебаний атомов, обусловленной либо большой энергией нулевых колебаний, либо высокой температурой, возникает динамическая неустойчивость решетки ангармонического кристалла,

приводящая к структурному фазовому переходу. В работе<sup>/8/</sup> было установлено соответствие (при заданном внешнем давлении  $P=0$ ) между динамическими критериями устойчивости (условие существования самосогласованных фононов) и термодинамическими критериями, содержащими, помимо общих условий устойчивости термодинамических систем

$$c_p > 0, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0, \quad (1)$$

условие положительной определенности для модулей упругости, которые, например, в случае кубической решетки имеют вид

$$c_{11}(T) > 0, \quad c_{44}(T) > 0, \quad c_{11}(T) - c_{12}(T) > 0. \quad (2)$$

В настоящей работе приводятся результаты расчета термодинамических и калорических характеристик модели ГЦК решетки с парными центральным взаимодействием при произвольном внешнем давлении  $P > 0$  и исследуется вопрос соотношения термодинамической и вибрационной неустойчивости.

### 1. Самосогласованная система уравнений

Рассмотрим ГЦК решетку из  $N$  атомов массой  $M$  с взаимодействием ближайших соседей. Функция Грина самосогласованных фононов имеет вид<sup>/5/</sup>:

$$G_q(\omega) = \frac{2\omega_q}{\omega^2 - \omega_q^2 - 2\omega_q \Pi_q(\omega)}, \quad (3)$$

где частота фононов  $\omega_q$  ( $q = \vec{q}, j$ ) с учетом перенормировки среднего фононного поля определяется уравнением

$$\omega_q^2 = \frac{\tilde{\phi}''(\ell)}{\phi''(r_0)} \omega_{0q}^2 \equiv \alpha^2(\ell) \omega_{0q}^2. \quad (4)$$

$\omega_{0q}^2$  - частота фононов в гармоническом приближении с силовой постоянной  $\phi''(r_0)$ . Массовый оператор  $\Pi_q(\omega)$  определяется неупругими процессами рассеяния фононов и при учете только ренормированного кубического взаимодействия во втором порядке имеет вид:

$$\Pi_q(\omega) = -\omega_q \frac{[\tilde{\phi}'''(\ell)]^2}{[\tilde{\phi}''(\ell)]^3} S_q(\omega, T), \quad (5)$$

где

$$S_q(\omega, T \ll \theta_D) = \epsilon_0 S_{0q}(\omega) + \frac{3\pi^4}{5} \frac{T^4}{\omega_D^3} S_{1q}(\omega)$$

и

$$S_q(\omega, T \gg \theta_D) = TS_q; \quad \epsilon_0 = \frac{1}{2} \sum_q \omega_q = \alpha(\ell) \epsilon_0^{(0)}$$

- энергия нулевых колебаний;  $S_{0q}, S_{1q}, S_q$  - безразмерные двухкратные суммы по зоне Бриллюэна ГЦК решетки<sup>/6/</sup>.

Эффективный парный потенциал  $\tilde{\phi}(\ell)$ , учитывающий перенормировку среднего фононного поля (4), для модельного потенциала Морзе имеет вид:

$$\tilde{\phi}(\ell) = D(e^{-12x} e^{2y} - 2e^{-6x} e^{y/2}), \quad (6)$$

где  $x = \frac{\ell - r_0}{r_0}$  - безразмерное расстояние.  $D$  - глубина ямы, параметр "a" потенциала Морзе выбран так, что  $ar_0 = 6$ . Параметр перенормировки  $y = a^2 u^2(\ell) = 36 u^2(\ell) / r_0^2$  определяется средним квадратом относительного смещения ближайших соседей  $u^2(\ell) = \langle [(\vec{u}_\ell - \vec{u}_0)\ell]^2 \rangle / \ell^2$ , который вычисляется по функции Грина (3):

$$z \tilde{\phi}''(\ell) u^2(\ell) = \frac{1}{T} \sum_q \omega_q \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \operatorname{cth} \frac{\omega}{2T} [-\operatorname{Im} G_q(\omega + i\epsilon)]. \quad (7)$$

Среднее расстояние  $\ell$  между ближайшими соседями определяется из уравнения состояния.

Приближенное интегрирование в (7) с учетом как действительной, так и мнимой частей массового оператора (5) позволяет получить уравнение самосогласования для параметра  $y$  в случае высоких температур в виде

$$y = \frac{\epsilon^*}{a^2(\ell)} \cdot \frac{1}{1 - \epsilon^* \nu_0 \beta^2(\ell)} + \frac{1}{2.8 \cdot \epsilon^* \lambda^2}, \quad (8)$$

где

$$\epsilon^* = \frac{3T}{zD}, \quad \nu_0 = \frac{2}{3} A = 3.7 \cdot 10^{-2}, \quad \beta^2 = \frac{zD [\tilde{\phi}'''(\ell)]^2}{[\tilde{\phi}''(\ell)]^3},$$

$$\lambda = \frac{zD}{1.02 \cdot \omega_{0L}^2}$$

- безразмерный параметр связи атомов в решетке (для ГЦК решетки число ближайших соседей  $z=12$ ); и в случае низких температур - в виде

$$y = \frac{\epsilon_1^*}{a^2(\ell)} \cdot \frac{1}{1 - \epsilon_1^* \nu_{01} \beta^2(\ell)} + \frac{3\pi^4 T^4}{5zD\omega_D^3} [1 + \epsilon_1^* \nu_1 \beta^2(\ell)], \quad (9)$$

где

$$\epsilon_1^* = \frac{\alpha(\ell)}{\lambda}, \quad \nu_{01} = 7.3 \cdot 10^{-2}, \quad \nu_1 = 0.1.$$

В отличие от теорий первого порядка<sup>/4/</sup>, где уравнение самосогласования (7) выводится без учета вклада массового оператора (5), т.е.  $\nu_0 = \nu_{01} = 0$  в (8), (9), мы принимаем во внимание главный член второго порядка (пропорциональный  $\epsilon^*$ ), поскольку он сравним с перенормировкой первого порядка:  $a^2 \approx 1 + \epsilon^* + 0(\epsilon^{*2})$ .

## 2. Уравнение состояния

Термическое уравнение состояния, которое связывает объем кристалла с внешним давлением при заданной температуре, имеет вид

$$P = - \frac{z\ell}{6v} \tilde{\phi}'(\ell), \quad (10)$$

где для ГЦК решетки  $v = \frac{\ell^3}{\sqrt{2}}$  и может быть определено из совместного решения уравнений (6), (10) и, в случае высоких температур, (8).

На рис. 1 приведена зависимость приведенного давления  $P^*$  ( $P^* = \frac{Pr_0^3}{D\sqrt{2}}$ ) от приведенного объема  $v^* = (\ell/r_0)^3$  при некоторых значениях температур  $T^* = \frac{T}{D}$  ( $T \gg \theta_D$ ). Как видно,  $P$ - $V$  диаграмма имеет вандерваальсовский характер. Возникающая в области малых давлений ( $P^* < P_c^* \approx 1.35$ ) неустойчивость соответствует исчезновению связанного состояния для  $N$  частиц кристалла - частоты фононов становятся комплексно-сопряженными. Этот тип неустойчивости будем называть вибрационным.

Такое же вандерваальсовское поведение имеют и calorические характеристики системы, которые определяются при фиксированном давлении ее энтальпией:

$$H = E + PV = \frac{Nz}{2} [\tilde{\phi}(\ell) + \frac{1}{2} \tilde{\phi}''(\ell) u^2(\ell)] + 5F_3(T), \quad (11)$$

где

$$F_3(T) = -5.6 \cdot 10^{-2} NT^2 \frac{[\tilde{\phi}'''(T)]^2}{[\tilde{\phi}''(T)]^3}. \quad (12)$$

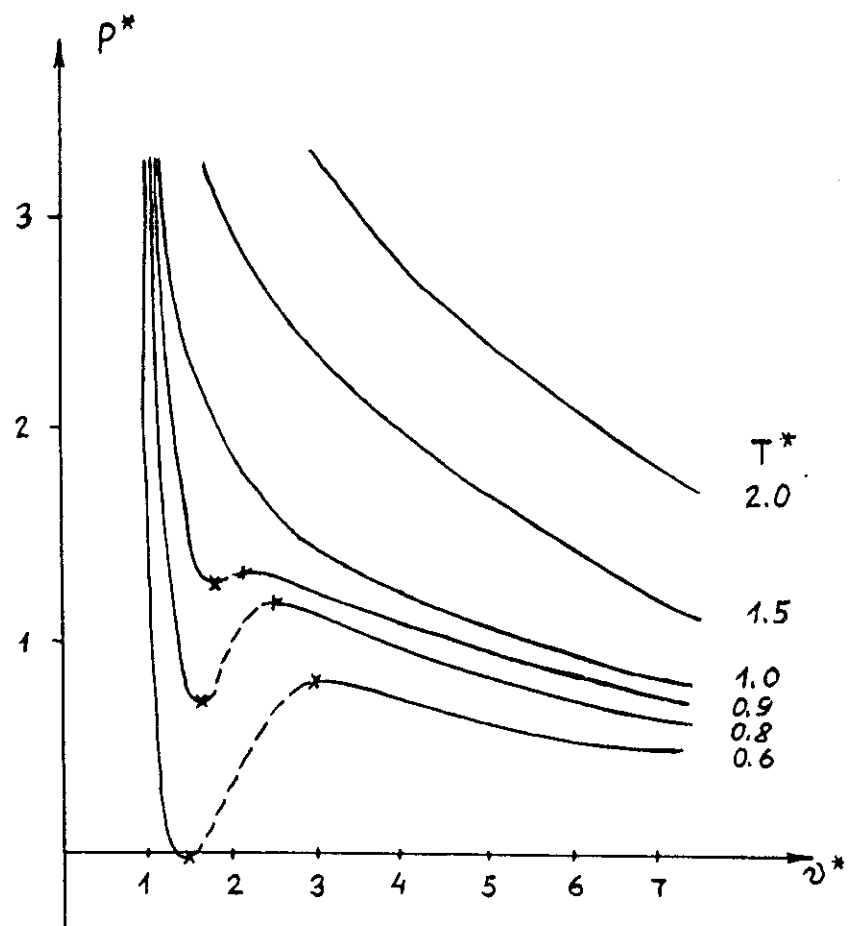


Рис. 1. Зависимость приведенного давления от приведенного объема.

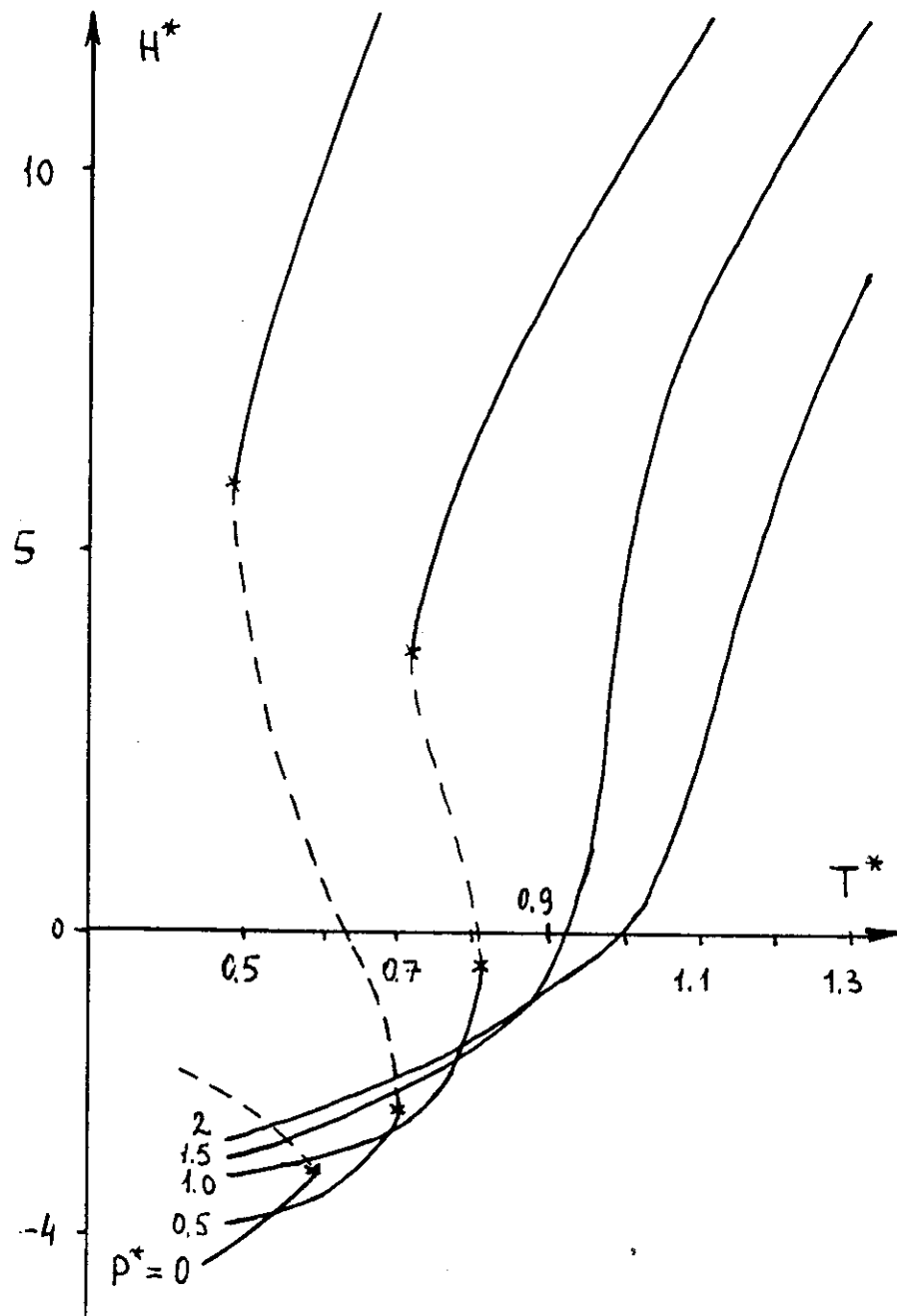


Рис. 2. Зависимость приведенной энтальпии от температуры.

Из рис. 1 и 2 видно, что при  $T^* = T_g^*$  ( $P^* < P_c^*$ ) нарушаются также условия устойчивости (1).

Изотермические модули упругости кристалла, входящие в условие (2), могут быть вычислены по статическому ( $\omega=0$ ) длинноволновому ( $\vec{q} \rightarrow 0$ ) пределу функции Грина (3)<sup>/8/</sup>. Учитывая (4), (5) для модулей упругости  $c_{\alpha\beta}$ , получаем

$$c_{\alpha\beta} = c_{\alpha\beta}^{(0)} \frac{\alpha^2(\ell)}{1+x} [1 - 2\epsilon^* \beta^2(\ell) S_{kj}^*] + P(1 - 2\delta_{\alpha\beta}), \quad (13)$$

где  $c_{\alpha\beta}^{(0)}$  - модули упругости в гармоническом приближении, соответствующие частотам  $\omega_{0qj}$  в (4). Предельные значения сумм равны  $S_{kj}^* = \frac{1}{3} \lim_{q \rightarrow 0} S_{qj}$  ( $\omega=0$ ) при

$T \gg \theta_D$ . Для кубической решетки все три независимых модуля упругости,  $c_{11}$ ,  $c_{44}$  и  $\frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$ , определяются при соответствующем выборе направления вектора  $\vec{k} = \vec{q}/q$  вдоль одного из симметричных направлений в кристалле и выборе поляризации  $j$ ; при  $\vec{k} = \vec{k}_1 = (100)$  модуль  $c_{11}$  определяется поляризацией  $j=L$  и  $c_{44}$  - поляризацией  $j=T$ ; при  $\vec{k} = \vec{k}_2 = (110)$  модули  $c_{44}$  и  $\frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$  определяются поляризациями  $j=T_1, j=T_2$  соответственно. Суммы  $S_{kj}^*$ , вычисленные путем однократного суммирования по  $10^3$  точек зоны Бриллюэна, равны<sup>/8/</sup>

$$S_{k_1 L}^* = 3,42 \cdot 10^{-2}; S_{k_1 T}^* = 2,67 \cdot 10^{-2}; S_{k_2 T_2}^* = 2,16 \cdot 10^{-2}.$$

Модули упругости  $c_{\alpha\beta}^* = c_{\alpha\beta} / c_{44}^{(0)}$ , вычисленные согласно (13) при  $P^*=1$ , представлены на рис. 3. Видно, что модули упругости зависят от температуры, что приводит к нарушению соотношения Коши, т.е.  $c_{11} \neq c_{44}$ . Крестиками на рис. 3 обозначены точки окончания кривых, которые соответствуют комплексным решениям. Заметим, что для  $P^*=0$  при  $T^*=T_g^*$  все три модуля упругости остаются положительными<sup>/8/</sup>. На рис. 4 представлена зависимость от температуры при различных давлениях модуля  $c_{11}^*$ , равенство нулю которого означает термодинамическую неустойчивость. Таким образом, видно, что при  $P^* < P_c^*$  вибрационной неустойчивости сопутствует также и термодинамическая неустойчивость. Однако при  $P^* > P_c^*$  (или  $T^* > T_c^*$ )

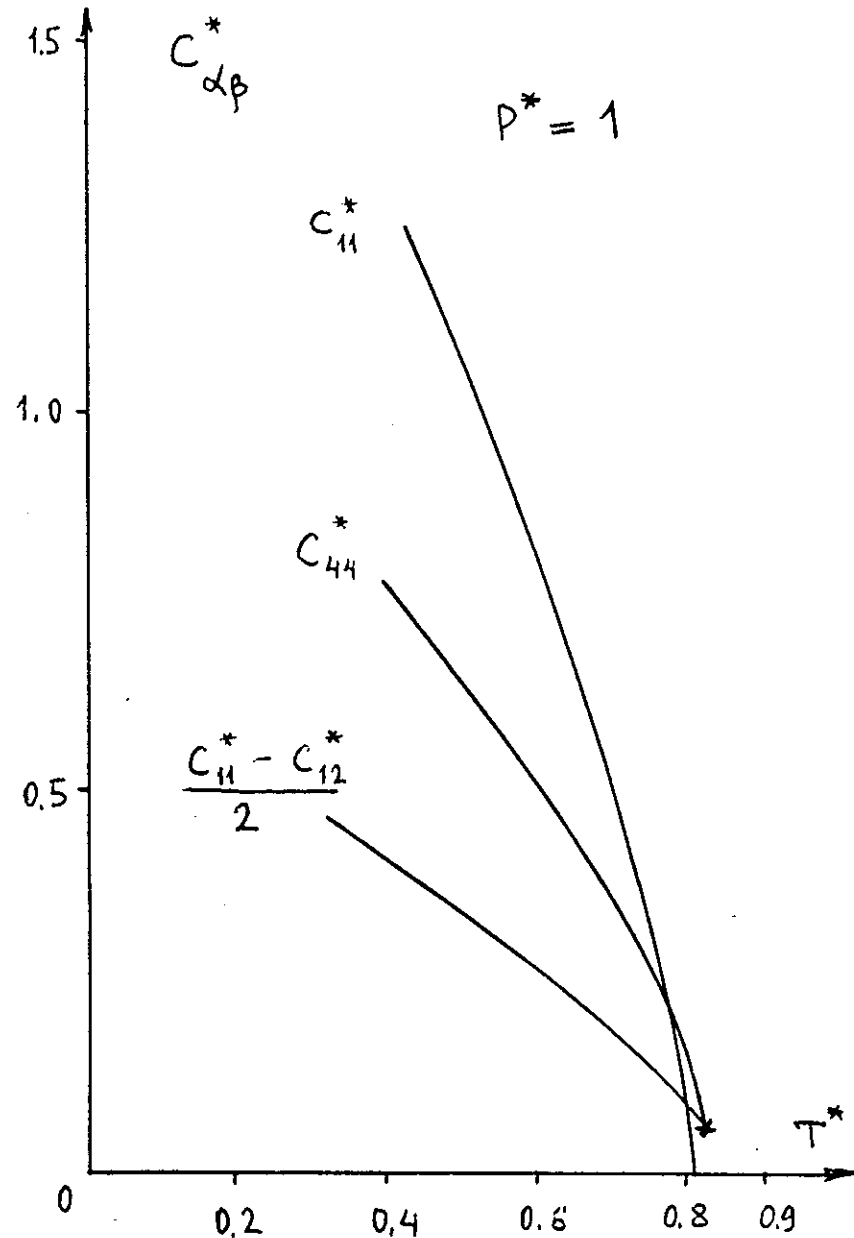


Рис. 3. Зависимость приведенных модулей упругости от приведенной температуры.



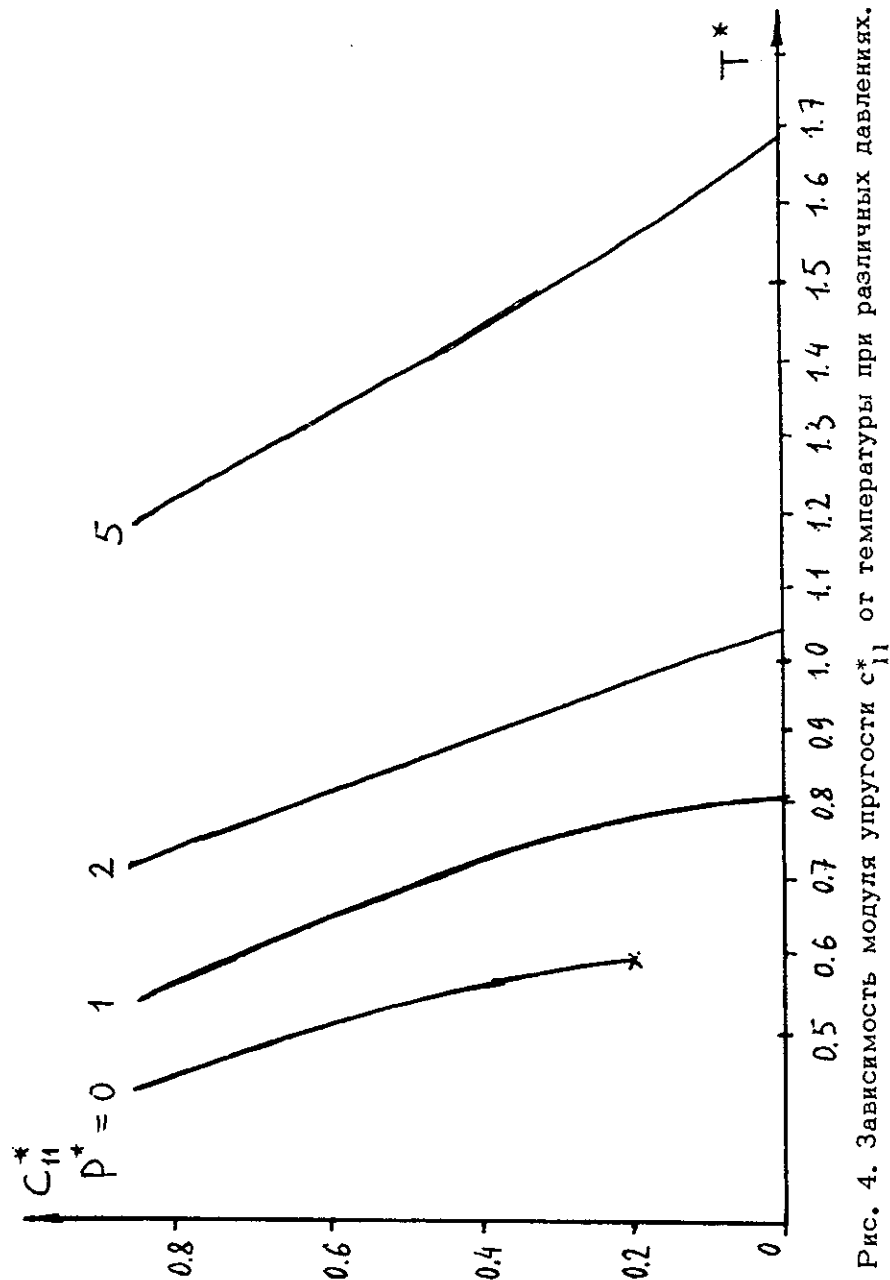


Рис. 4. Зависимость модуля упругости  $C_{11}^*$  от температуры при различных давлениях.

вибрационная неустойчивость исчезает, но термодинамическая неустойчивость (обращение в нуль модулей упругости, например,  $c_{11}$ ) сохраняется.

На рис. 5 представлена зависимость температуры неустойчивости от давления, где верхняя кривая соответствует вибрационной неустойчивости, а нижняя - температуре обращения в нуль модуля упругости  $C_{11}$ , пунктирная - температуре обращения в нуль модуля упругости  $C_{44}$ , прерывистая - модуля  $\frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$ .

В случае низких температур аналогичное поведение наблюдается для квантовых кристаллов с большой энергией нулевых колебаний  $(\lambda \leq 2)^{9/}$ .

### 3. Обсуждения

Полученные в данной работе результаты согласуются с расчетами других авторов <sup>4/</sup>. Наиболее интересный результат состоит в том, что решетка, как связанное состояние атомов, при давлениях  $P < P_c$  становится неустойчивой при температуре  $T_s^*$  по отношению к распространению коллективных возбуждений - самосогласованных фононов, что приводит и к термодинамической неустойчивости, т.е. нарушению условий (1), (2). При  $P > P_c$  вибрационная неустойчивость не возникает (колебания решетки стабилизируются внешним давлением), однако по-прежнему наблюдается неустойчивость относительно распространения звука (нарушение условия устойчивости (2)).

Заметим, что кривая неустойчивости рис. 5  $T_s^*(P)$  лежит близко к приведенной кривой плавления твердых инертных газов:  $T_m = 0,5(1 + 0,2P^*)^{10/}$ . Поэтому можно считать, что вибрационная неустойчивость дает один из основных вкладов в явление плавления при малых давлениях  $P < P_c$ . При высоких давлениях плавление обусловливается переходом порядок-беспорядок, для описания которого необходимо учитывать позиционное разупорядочение решетки <sup>11/</sup> и короткодействующие корреляции.



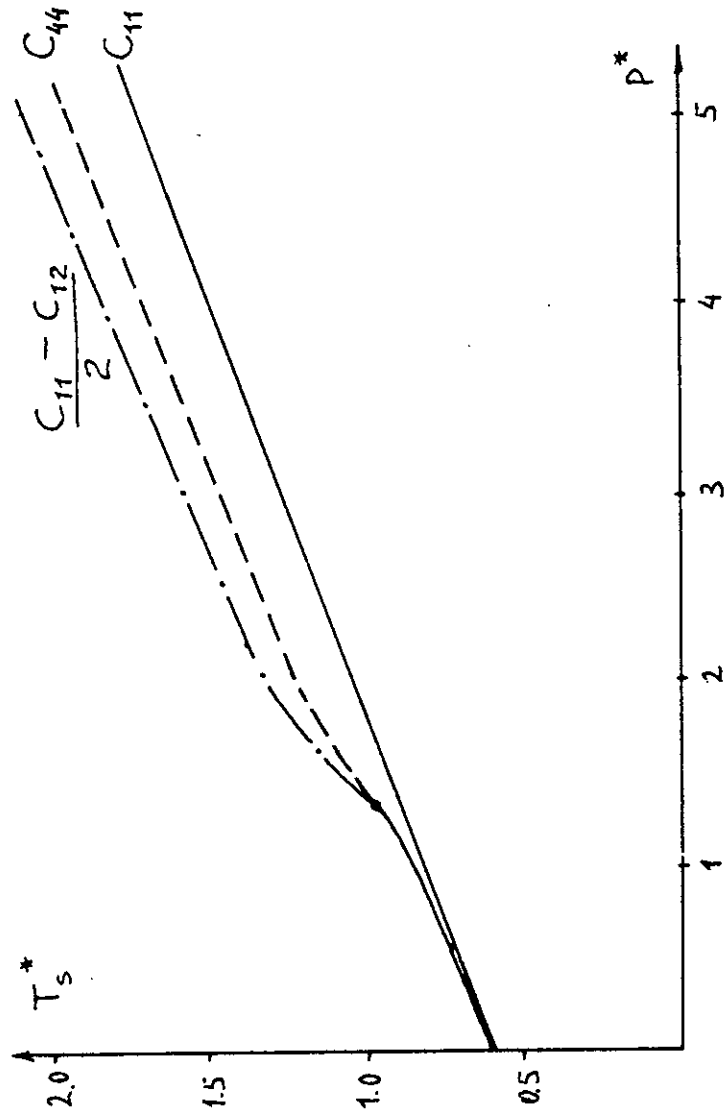


Рис. 5. Зависимость приведенной температуры неустойчивости от приведенного давления.

В заключение заметим, что предложенный подход может быть применен к системам со сложной решеткой, в которых наблюдается структурный фазовый переход, например, типа сегнетоэлектрического<sup>/12/</sup>.

Один из авторов (Т.Ш.) выражает благодарность дирекции ОИЯИ за гостеприимство.

#### Литература

1. Л.Ф.Верещагин, Р.Г.Архипов. Вестн. АН СССР, 5, 40 (1974).
2. W.Ludwig. Springer Tracts.in Mod.Phys., 43 (1967);  
В.Н.Жарков, В.А.Калинин. Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. Наука, М., 1968;  
L.Bohlin. High Temp.-High Pressur. 5, N5, 581 (1973).
3. Н.М.Плакида. В сб. "Квантовая теория поля и статистическая физика". Наука, М., 1973.
4. G. K. Horton, V.V.Goldman, M.L.Klein. J. Phys. Chem. Sol. 31, 2241 (1970); Phys. Rev., B2, 4995 (1970); Phys. Rev., B4, 567 (1971); Phys. Rev., B7, 1571 (1973).
5. M.L.Klein, W.G.Hoover. Phys. Rev., B4, 537 (1971).
6. Н.М.Плакида. ФТТ, 11, 700 (1969);  
Н.М.Плакида, Т.Шиклош. phys.stat.sol., 39, 171 (1970).
7. Т.Шиклош, В.Л.Аксенов. phys.stat.sol., 50B, 171 (1972).
8. Н.М.Плакида, В.Л.Аксенов. ФТТ, 15, 2575 (1973).
9. Н.М.Плакида, В.Л.Аксенов. phys.stat.sol., 62b, 261 (1974).

10. A. Michels, C. Prins. Physics (Utrecht), 28, 101 (1962).
11. В.Л.Аксенов. ФТТ, 14, 1986 (1972);  
А.Е.Глауберман, В.А.Федорин. ТМФ, 17, 103 (1973);  
УФЖ, 19, 1812 (1974).
12. N. S. Gillis, T. R. Koehler. Phys. Rev., B4, 3971 (1971); B5, 1925 (1972); E. Pytte. Phys. Rev. B5, 3758 (1972).

Рукопись поступила в издательский отдел  
13 мая 1975 года.