

УДК 539.21

И. П. БАЗАРОВ, В. Б. ГЛАСКО, Н. И. КУЛИК

К ТЕОРИИ АНГАРМОНИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ

Определены температурные зависимости постоянной решетки, коэффициента линейного расширения и изотермического модуля упругости для кристаллического состояния в приближении мультипликативности бинарной функции распределения.

§ 1. Постановка задачи

Теория ангармонических эффектов в кристаллах составляет один из важных разделов физики твердого тела. Учет ангармонизма важен как принципиально, так и практически. В гармонической теории коэффициент теплового расширения кристаллов равен нулю, адиабатический и изотермический модули упругости равны друг другу и не зависят ни от давления, ни от температуры, теплоемкость кристаллов постоянна. Поскольку при достаточно высоких температурах все это не соответствует опыту, то, следовательно, гармоническая теория недостаточна для количественного описания свойств кристаллов. Учет ангармонизма по теории возмущений в динамической теории кристаллической решетки по необходимости ограничивается только областью, близкой к невозмущенному состоянию, и характеризуется своей громоздкостью [1, 2].

Будем рассматривать ангармонические эффекты в кристаллах, основываясь на развитой в работах [3, 4, 5] статистической теории кристалла в приближении мультипликативности бинарной функции распределения (приближение самосогласованного поля). Такое статистическое рассмотрение этих эффектов выгодно отличается от динамической теории тем, что позволяет находить их при любых температурах, исходя все время из одного и того же выражения свободной энергии кристалла. Кроме того, наше рассмотрение ангармонизма автоматически приводит к определению границы абсолютной устойчивости кристаллической фазы.

В работе [4] установлено, что области движения частиц в кристалле не только не пересекаются, но и что линейные размеры b этих областей малы по сравнению с расстоянием между ближайшими соседями a :

$$b = 0,1 a. \quad (1)$$

Полученный результат является критерием применимости приближения самосогласованного поля в теории кристалла. В этом приближении кристалл описывается с точностью до коллективных колебаний, однако, как показано в [5], при достаточно высоких температурах этими колебаниями можно пренебречь, учитывая лишь индивидуальные колебания частиц кристалла.

Согласно [4] свободная энергия на одну частицу (поделенная также на постоянную Больцмана k) одноатомного кристалла при учете взаимодействия каждого атома с ближайшими соседями по закону Леннард—Джонса [6—12] равна

$$f = 3T \ln \omega + \frac{3m\varepsilon\sigma^2\omega^3}{k^2Ta} \sqrt{\frac{m}{\pi kT}} \int_0^{2b} A(x) e^{-\frac{m\omega^2 x^2}{4kT}} x dx - \frac{3}{2} T \left(1 + \ln \frac{2\pi kT}{m} \right), \quad (2)$$

где T — абсолютная температура, ε и σ — параметры потенциала Леннард — Джонса,

$$A(x) = \frac{1}{5} \left[\left(\frac{\sigma}{x-a} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma}{x+a} \right)^{10} \right] - \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\sigma}{x-a} \right)^4 - \left(\frac{\sigma}{x+a} \right)^4 \right] \quad (3)$$

и a , b , ω — вариационные параметры задачи (a — расстояние между ближайшими соседями, b — определяет область колебания каждого атома около соответствующего узла).

Выражение (2) будет давать наилучшую оценку свободной энергии кристалла, если вариационные параметры a , b , ω определяются из условий минимума f :

$$\frac{\partial f}{\partial \omega} = 0, \quad \frac{\partial f}{\partial a} = 0, \quad \frac{\partial f}{\partial b} = 0. \quad (4)$$

Второе из этих условий соответствует давлению $p=0$, что для кристаллов является хорошим приближением до давлений в несколько атмосфер.

Исходя из выражения для свободной энергии кристалла (2) при соблюдении условий (4), мы ставим своей задачей изучение ангармонических эффектов в кристаллах аргона — нахождение температурной зависимости постоянной решетки (расстояния между ближайшими соседями) $a(T)$, коэффициента линейного расширения $\alpha(T) \equiv \frac{1}{a(0)} \cdot \frac{da(T)}{dT}$ и изотермического модуля упругости $\varepsilon \equiv -v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = \frac{k\sqrt{2}}{9a} \cdot \frac{\partial^2 f}{\partial a^2}$, а также определение границы абсолютной устойчивости этих кристаллов.

§ 2. Метод решения задачи

Как следует из выражения (2), условие $\frac{\partial f}{\partial b} = 0$ равносильно уравнению

$$A(2b) = 0, \quad (5)$$

определяющему зависимость $b=b(a)$ при любой температуре.

Это уравнение имеет действительное решение и притом единственное в области $a > \sigma$. При этом корень уравнения расположен на интервале $0 < 2b < a$. Численное решение (5) в указанной области обнаруживает, что b зависит от a почти линейно; график функции $b=b(a)$ имеет

наклонную асимптоту с угловым коэффициентом $\kappa=0,1185$, причем сколько-нибудь значительное отклонение от асимптоты наблюдается лишь вблизи точки $a=\sigma$. Этот результат свидетельствует о том, что расчеты ведутся в области применимости приближения самосогласованного поля.

Заметим, что уравнение (5) решалось численно с помощью некоторой алгоритмической модификации итерационного метода Ньютона. Модификация связана с необходимостью динамического выбора начального приближения, в зависимости от значения a , обеспечивающего сходимость метода.

Наличие алгоритма, определяющего для любого допустимого a величину $b = b(a)$, позволит в дальнейшем рассматривать систему уравнений, вытекающую из условий $\frac{\partial f}{\partial a} = 0$, $\frac{\partial f}{\partial \omega} = 0$, которые принимают следующий вид:

$$F_1(a, \omega) \equiv 1 + \frac{\lambda^2 \mu}{T^2} \cdot \frac{\omega^3}{a} \int_0^{2b(a)} A(a, x) e^{-\frac{\lambda \omega^2 x^2}{T}} \left(3 - \frac{2\lambda \omega^2 x^2}{T} \right) x dx = 0,$$

$$F_2(a, \omega) \equiv \int_0^{2b(a)} \left[A'_a(a, x) - \frac{1}{a} A(a, x) \right] e^{-\frac{\lambda \omega^2 x^2}{T}} x dx = 0,$$
(6)

где

$$\lambda = \frac{m}{4k}, \quad \mu = \frac{32\sigma^2 k}{m}.$$

Границы области существования корней (a, ω) системы (6) были найдены в результате исследования асимптотического поведения функций $F_i(a, \omega)$ ($i = 1, 2$) при $\omega \rightarrow 0$ и $\omega \rightarrow \infty^1$. Оказывается, что при $10^\circ \leq T \leq 100^\circ$ по крайней мере вне области D :

$$\sigma \leq a \leq 3\sigma,$$

$$0,6\sigma^{-1}\lambda^{-\frac{1}{2}} T^{\frac{1}{2}} < \omega < 22\mu^{\frac{1}{2}} \sigma^2 a^{-4} \quad (7)$$

система (6) корней не имеет. Полученные нами представления этих функций, которые мы не приводим, аппроксимируют, как показывает численный анализ, $F_1(a, \omega)$ вне D с точностью до 5-го десятичного знака. Заметим, что при $\omega \rightarrow \infty$ мы воспользовались асимптотическими представлениями интегралов рассматриваемого типа, полученными в работе [6].

Корни системы (6) в области D определялись для каждого численно посредством итерационного метода Ньютона [7], с точностью до 4—5-ти десятичных знаков. При этом интегралы, содержащиеся в F_1 и F_2 , а также в их производных по параметрам a и ω , вычислялись по методу Гаусса с точностью до 7-ми знаков после запятой.

Существенным для применения метода Ньютона является вопрос о выборе начального приближения (a_0, ω_0) к корню. В наших расчетах начальное приближение выбиралось на основе предварительного графического анализа кривых $a_1 = a_1(\omega)$ и $a_2 = a_2(\omega)$, полученных численно соответственно из уравнений: $F_1(a, \omega) = 0$ и $F_2(a, \omega) = 0$ в области D .

Для реализации описанного алгоритма были составлены программы для быстросействующей вычислительной машины М-20. Первая из

¹ Заметим, что $F_1(a, \omega) \rightarrow 1$ и при $\omega \rightarrow 0$ и при $\omega \rightarrow \infty$.

них реализует вычисление приближенных представлений F_1 и F_2 при $\omega \sim 0$ и $\omega \rightarrow \infty$ и оценивает их точность; вторая — осуществляет вычисление корней $a_1 = a_1(\omega)$ и $a_2 = a_2(\omega)$ на заданной в D сетке значений $\{\omega_k\}$; третья — реализует итерационный цикл Ньютона по заданному начальному приближению, причем вычисление $b(a)$ является одним из вспомогательных блоков этой программы. Вычисления проводились на ВЦ МГУ.

Вычисление производной $\frac{da}{dT}$, определяющей коэффициент расширения α , в наших расчетах проводилось с помощью численного дифференцирования по формуле Стирлинга [7], точность вычисления производной составляет при этом 2—3 верных знака в интервале $10^\circ \leq T \leq 60^\circ$ и 3—4 верных знака в интервале $70^\circ \leq T \leq 100^\circ$.

§ 3. Полученные результаты и их обсуждение

Решение поставленной задачи по определению ангармонических эффектов в кристаллах аргона изложенным методом приводит к следующим результатам.

Зависимость $\bar{a} = \frac{a}{\sigma}$ от температуры определяется кривой на рис. 1 (кружками обозначены данные Доббса [8]). Согласно [4] нижней ветви приведенной кривой отвечает \min свободной энергии, а верхней ветви — \max свободной энергии. Следовательно, устойчивому состоянию кристалла соответствует нижняя ветвь.

Как видно из рис. 1, расстояние между ближайшими соседями (или постоянная решетка) в кристаллах аргона в широком интервале температур ($10^\circ\text{K} < T < 80^\circ\text{K}$) линейно зависит от температуры, что качественно и количественно находится в хорошем согласии с данными эксперимента [8], приведенными на рисунке.

Температурная зависимость коэффициента линейного расширения $\alpha(T)$ дается кривой на рис. 2 (кружками обозначены данные Доббса [8]), а изотермического модуля упругости ϵ — на рис. 3 (кружками обозначены данные Баркера и Доббса [9]).

Эти рисунки показывают, что полученные результаты соответствуют опыту, но несколько отличаются от него количественно, что обусловлено, по нашему мнению, модельным характером используемого потенциала Леннард — Джонса и учетом взаимодействия только с ближайшими соседями.

Определение $a(T)$, $\alpha(T)$ и $\epsilon(T)$ при другом потенциале и при учете взаимодействия атомов не только с ближайшими соседями будет дано в другой работе.

Как видно из рис. 1, наши вычисления температурной зависимости периода решетки кристалла приводят к тому, что начиная с некоторой температуры T_0 кристаллическое состояние становится неустойчивым и при дальнейшем увеличении температуры это состояние невозможно. Температура T_0 определяет границу абсолютной устойчивости кристалла при давлениях порядка атмосферного ($p=0$). Нахождение зависи-

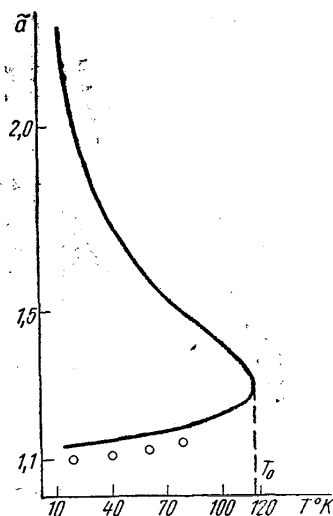


Рис. 1

мости T_0 от давления составит содержание другой работы. Вычисленная величина T_0 для аргона близка к температуре его плавления.

Полученные результаты для рассматриваемых ангармонических эффектов в кристаллах аргона приводят к выводу, что они находятся в удовлетворительном согласии с экспериментом. Мы думаем, что использование более реалистического потенциала на малых расстояниях между частицами в кристаллах и учет взаимодействия не только с бли-

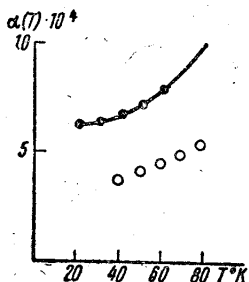


Рис. 2

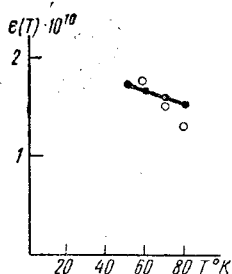


Рис. 3

жайшими соседями, позволят получить еще лучшее согласие теории с опытом. Отметим в заключение, что, как следует из данной работы, статистическая теория кристаллического состояния в приближении мультипликативности бинарной функции распределения [3—5] автоматически приводит к определению границы абсолютной устойчивости кристаллической фазы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Борн М., Гепперт-Мейер. Теория твердого тела. ОНТИ, 1938.
2. Лейбфид Г., Людвиг В. Теория ангармонических эффектов в кристаллах. М., ИЛ, 1963.
3. Базаров И. П. «Вестн. Моск. ун-та», сер. физ., астрон., № 5, 106, 1966.
4. Базаров И. П. «Изв. вузов», физика, № 2, 97, 1967.
5. Базаров И. П. «Вестн. Моск. ун-та», сер. физ., астрон., № 5, 87, 1967.
6. Тихонов А. Н., Самарский А. А. НДВШ, физ.-мат. науки, № 1, 62—70, 1959.
7. Березин И. С., Жидков Н. П. Методы вычислений, т. 1. М., «Наука», 1966.
8. Dobbs E. R., et al. Nature, 178, 483, 1956.
9. Barker J. R., Dobbs E. R. Phil. Mag., 7, 46, 1069, 1955.

Поступила в редакцию
25.2 1968 г.

Кафедра
квантовой статистики,
кафедра
математики