

## К теории изотопического эффекта в термодинамике „классических“ кристаллов

© В.Н. Бондарев, Д.В. Тарасевич

Научно-исследовательский институт физики Одесского национального университета им. И.И. Мечникова, 65026 Одесса, Украина

E-mail: bondvic@mail.ru

(Поступила в Редакцию 29 октября 2007 г.)

Исходя из общих выражений для квантовых вкладов в свободную энергию статистической системы, развит подход, позволяющий дать полный теоретический анализ равновесных термодинамических характеристик кристаллов типа аргона в зависимости от массы изотопа. Теория основывается на рассчитанных независимо (фактически без введения подгоночных параметров) одно- и двухчастичной функций распределения классического кристалла и позволяет на количественном уровне дать описание численных „экспериментов“ для постоянной решетки кристаллов изотопов. Обращается внимание на необходимость постановки реальных экспериментов по исследованию изотопического эффекта в кристаллах благородных газов, особенно с учетом того, что, согласно литературным данным, ксенон при повышенных давлениях переходит из ГЦК- в ГПУ-фазу.

PACS: 05.20.Gg, 64.10.+h, 64.70.Dv

Построение последовательной теории кристаллического состояния продолжает оставаться актуальной проблемой фундаментальной физики [1]. Эта проблема приобретает особый интерес в связи с тем, что термодинамические характеристики кристаллов изотопов должны определенно различаться [1,2], причем эти различия заведомо будут иметь квантовую природу. Хотя абсолютная величина изотопического эффекта (например для постоянной решетки) ожидается достаточно малой ( $\sim 10^{-3}$  Å), ее измерение оказывается в пределах возможностей современной экспериментальной техники, что было продемонстрировано в рентгеновском анализе кристаллов-изотопов Si и Ge [3]. Что же касается влияния изотопного состава на термодинамические характеристики кристаллов благородных газов, здесь, к сожалению, экспериментальные данные ограничиваются, по сути, давней работой [4] для  $^{20}\text{Ne}$  и  $^{22}\text{Ne}$ . Между тем именно кристаллы благородных газов (как и соответствующие им „простые“ жидкости) представляют собой наиболее удобные объекты для изучения основных закономерностей физики конденсированного состояния.

Поскольку к настоящему времени в литературе отсутствуют экспериментальные данные по изотопическому эффекту для кристаллов типа аргона, заметный интерес представляют численные „эксперименты“, посвященные математическому моделированию структурных характеристик подобных сред. Так, в работах [5,6] методом Монте-Карло моделировались температурные зависимости термодинамических характеристик (в частности, постоянных решетки) кристаллов  $^{20}\text{Ne}$  и  $^{22}\text{Ne}$ . В более поздней работе [7] тот же метод был применен к расчету структурных характеристик фрагмента ГЦК-решетки из 500 атомов, соответствующего реальным изотопам Ar, Kr, Xe. Таким образом, в настоящее время подобное численное моделирование является единственной альтернативой полноценного эксперимента по изотопическому эффекту в кристаллах типа аргона.

Следует заметить, что для теоретической интерпретации численного „эксперимента“ в работе [7] были, по сути, использованы лишь полуколичественные оценки, основанные на квазигармоническом приближении с подходящими значениями постоянной Грюнайзена и максимальной частоты дебаевских фононов. Однако можно указать естественный путь, позволяющий на количественном уровне без использования далеко идущих модельных представлений, дать детальное описание особенностей изотопического эффекта в кристаллах типа Ar. Исходным пунктом этого пути служат идеи статистической теории кристаллических сред, с помощью которых фактически без введения подгоночных параметров нам удалось продемонстрировать хорошее количественное согласие расчетов с экспериментальными данными по кривым фазового равновесия кристалл-газ как для „классических“ сред (типа аргона) [8], так и для сред (например, неона) с заметной долей квантовых эффектов [9].

В настоящей работе предложена статистическая теория изотопического эффекта в „классических“ (типа Ar) кристаллах, в рамках которой главная квантовая поправка к термодинамическим характеристикам может быть найдена самосогласованным образом исходя из знания одно- и двухчастичной функций распределения атомов классического кристалла. Мы покажем, что с помощью полученных теоретических результатов может быть дано хорошее количественное описание данных численного „эксперимента“ [7] для изотопов кристаллов Ar, Kr, Xe в широкой температурной области. Для случая же Ne при температурах ниже температуры тройной точки на кривой сублимации найденная квантовая поправка приводит к завышенным (по сравнению с данными численного эксперимента [5]) значениям, так что для согласования теории с экспериментом следовало бы учесть члены более высокого порядка по  $\hbar$ . Ясно, однако, что с ростом давления и(или) температуры мы всегда

попадаем в ту область кристаллического состояния на фазовой диаграмме, где найденная ( $\sim \hbar^2$ ) поправка определяет главную часть изотопического эффекта и для неона.

Перейдем к расчету искомой квантовой поправки  $\delta a$  к постоянной решетки „классического“ кристалла. Для этого воспользуемся общим выражением

$$V = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial p} \right)_T, \quad (1)$$

связывающим объем  $V$  кристалла с производной от термодинамического потенциала  $\Phi = F + pV$  ( $F$  — свободная энергия) по давлению  $p$  при постоянной температуре  $T$  [10]. Предполагая, что квантовая поправка  $\delta a$  мала по сравнению с самой длиной  $a_0$  ребра куба решетки Бравэ (в случае кристаллов типа Ag — это ГЦК-решетка [11]), очевидно, можем записать

$$\delta a = \frac{4}{3a_0^2 N} \left( \frac{\partial \delta \Phi}{\partial p} \right)_T, \quad (2)$$

где  $\delta \Phi$  — квантовая поправка к термодинамическому потенциалу,  $N$  — полное число атомов в объеме  $V$  (при получении (2) мы учли, что в кубе Бравэ ГЦК-решетки содержится четыре атома [10]). Далее, в соответствии с теоремой о малых добавках [10]  $\delta \Phi$  и квантовая поправка  $\delta F$  к свободной энергии, будучи выраженными каждая через свои переменные, должны совпадать. Это означает, что, зная зависимости параметров, входящих в  $\delta F$ , от давления и температуры, мы тем самым определим и квантовую поправку к химическому потенциалу  $\delta \mu = \delta \Phi / N$ . Учитывая явное выражение для  $\delta F$  [9], получим

$$\begin{aligned} \delta \mu = & \frac{\Lambda^* w_0}{16\pi^2 T^*} \left\{ \frac{8\pi^{5/2} \sigma^3}{3\beta^{3/2}} \int_0^\infty d\xi \frac{d}{d\xi} \left[ \xi^2 \frac{d\hat{W}(\xi)}{d\xi} \right] \right. \\ & \times \frac{1}{Y + (1 - Y) \exp[4\hat{W}(\xi)/T^*]} e^{-\pi^2 \sigma^2 \xi^2 / \beta} \\ & + \frac{2\sqrt{\pi} \sigma^2}{3\sqrt{\beta}} \sum_{\hbar \neq 0} \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^\infty \frac{d\xi}{\xi} \frac{d}{d\xi} \left[ \xi^2 \frac{d\hat{W}(\xi)}{d\xi} \right] \\ & \left. \times \frac{1}{Y + (1 - Y) \exp[4\hat{W}(\xi)/T^*]} e^{-\pi^2 (\hbar - \sigma\xi)^2 / \beta} \right\}, \quad (3) \end{aligned}$$

где параметры  $\beta$ ,  $\sigma$  и  $Y$  (их определения даны в работах [8,9]) предполагаются выраженными через безразмерные давление  $p^* = pD^3/w_0$  и температуру  $T^* = T/w_0$ , а  $D$  и  $w_0$  — характерные параметры потенциала Леннард-Джонса, безразмерная форма которого имеет вид  $\hat{W}(\xi) = \xi^{-12} - \xi^{-6}$ . В формуле (3)  $\Lambda^* = 2\pi\hbar/(D\sqrt{m w_0})$  — квантовый параметр де Бюра [11] ( $m$  — масса атома), и сумма ведется по всем безразмерным векторам  $\hat{\mathbf{h}}$ , связанным с векторами  $\mathbf{a}$  ГЦК-решетки соотношением  $\hat{\mathbf{h}} = \sqrt{2}\mathbf{a}/a_0$  [9].

**Таблица 1.** „Универсальный“ множитель в  $\delta \mu$ , рассчитанный при нескольких различающихся (индексы 1 и 2) давлениях, и результирующий „универсальный“ множитель в  $\delta a$  при различных температурах

$T^*$	$10^2 p_1^*$	$\frac{\delta \mu_1}{w_0 \Lambda^{*2}}$	$10^2 p_2^*$	$\frac{\delta \mu_2}{w_0 \Lambda^{*2}}$	$\frac{1}{w_0 \Lambda^{*2}} \frac{\partial \delta \mu}{\partial p^*}$
0.1	1.13611	11.2070	-1.09502	11.1850	0.986047
0.15	1.09478	7.42174	-0.928794	7.40824	0.667138
0.25	1.08411	4.37304	-1.24564	4.36247	0.453697
0.3	1.23046	3.65262	-0.797357	3.64552	0.350129
0.35	1.30006	3.10186	-0.998933	3.09484	0.305279
0.45	1.34371	2.36979	-1.55284	2.36266	0.246155
0.55	0.748081	1.89987	-0.127892	1.89803	0.210052
0.65	1.15836	1.57590	-1.32958	1.57129	0.185294
0.6875	0.432636	1.47368	-0.729596	1.47161	0.178106

Вычисление квантовой поправки к постоянной решетки кристаллов типа Ag в окрестности линии сублимации (подобные условия реализовались в численных „экспериментах“ [7]) мы провели для безразмерных температур  $T^* = 0.1, 0.15, 0.25, 0.35, 0.45, 0.55, 0.65, 0.6875$  (последнее значение соответствует тройной точке сред из благородных газов [11]) по схеме, описанной в [8] (см. также [9]). Для каждой температуры мы нашли значения  $\beta$ ,  $\sigma$  и  $Y$  (и соответственно  $\delta \mu$ ) при двух несколько различающихся давлениях  $p_1^*$  и  $p_2^*$  в окрестности  $p^* \approx 0$ , после чего производную в (2) мы заменили отношением получившихся конечных разностей (аналогичным путем в [8] находилась изотермическая сжимаемость кристалла).

В табл. 1 приведены рассчитанные указанным путем значения „универсального“ множителя в квантовой поправке к химическому потенциалу при двух (индексы 1 и 2) значениях давления и результирующие величины „универсального“ множителя, входящего в определение квантовой поправки к постоянной решетки кристалла.

Результаты табл. 1 были применены к анализу изотопического эффекта для кристаллов Ag, Kr и Xe. При этом в соответствии с данными численных „экспериментов“ [7] мы построили температурные зависимости величин  $\Delta a$  — разностей квантовых поправок к постоянным решеткам крайних изотопов Ag ( $\text{Ag}^{36}$  и  $\text{Ag}^{40}$ ), Kr ( $\text{Kr}^{78}$  и  $\text{Kr}^{86}$ ) и Xe ( $\text{Xe}^{124}$  и  $\text{Xe}^{136}$ ).

На рисунке результаты теоретических расчетов  $\Delta a$  изображены темными символами, а данные численного „эксперимента“ [7] — светлыми (стрелками указаны температуры тройных точек соответствующих веществ). Отметим, прежде всего, что наилучшее согласие нашей теории с численным „экспериментом“ [7] наблюдается именно для кристаллов из тяжелых элементов, для которых найденная квантовая поправка аккуратно описывает обсуждаемый изотопический эффект вплоть до весьма низких температур (особенно это относится к кристаллам Xe). Для аргона согласие рассчитанной квантовой поправки с численным „экспериментом“ [7] оказывается несколько менее точным, причем, как и сле-

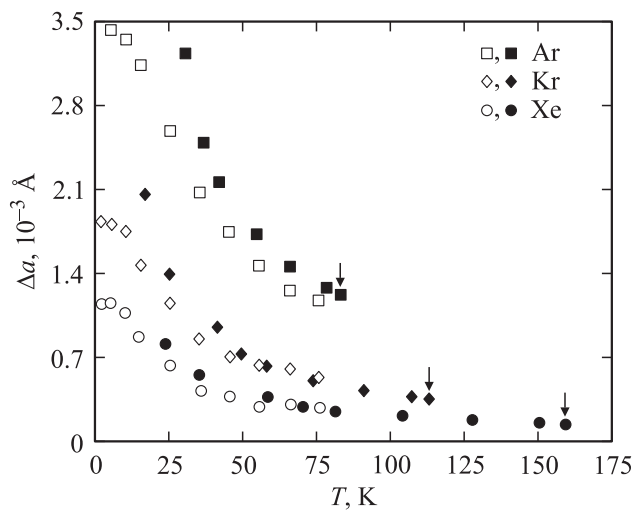
Таблица 2. Рассчитанные значения  $\Delta a$  для крайних изотопов кристаллов Ar, Kr, Xe при различных давлениях

$\Delta a$	$T^* = 0.55$				$T^* = 0.65$			
	$p^* = 0$	$p^* = 11.8$	$p^* = 23.7$	$p^* = 29.5$	$p^* = 0$	$p^* = 11.8$	$p^* = 23.7$	$p^* = 29.5$
$\Delta a_{Ar} \cdot 10^{-3}$	1.45	1.10	1.02	1.01	1.27	0.928	0.870	0.853
$\Delta a_{Kr} \cdot 10^{-4}$	4.21	3.20	2.98	2.92	3.68	2.69	2.52	2.47
$\Delta a_{Xe} \cdot 10^{-4}$	1.66	1.26	1.17	1.15	1.45	1.06	0.995	0.975

довало ожидать, эта точность ухудшается с понижением температуры.

Попытка же приспособить результаты наших расчетов к описанию экспериментов (как реальных [4], так и численных [5,6]) по изотопическому эффекту в кристаллах неона, находящихся в равновесии с насыщенными парами, приводит к тому, что теоретическая величина оказывается заметно выше экспериментально наблюдаемой во всей области температур вплоть до тройной точки. Это означает, что найденной квантовой поправкой не исчерпывается вся величина изотопического эффекта для неона при давлениях насыщенных паров. Расчет следующей — пропорциональной  $\hbar^3$  — поправки несложен, однако, как и в случае явления сублимации [9], величина этой поправки оказывается численно малой. Не задаваясь целью вычисления поправки  $\sim \hbar^4$ , еще раз заметим, что при повышенных давлениях и(или) температурах наша теория будет способна на количественном уровне описать и изотопический эффект в кристаллах неона.

Помимо численных „экспериментов“ при нулевом давлении в [7] были построены зависимости  $\Delta a$  от давления для модельных ГЦК-„кристаллов“ благородных газов в сугубо квантовой области температур ( $T = 5$  К).



Температурные зависимости разностей квантовых поправок к постоянным решетки крайних изотопов Ar ( $Ar^{36}$  и  $Ar^{40}$ ), Kr ( $Kr^{78}$  и  $Kr^{86}$ ) и Xe ( $Xe^{124}$  и  $Xe^{136}$ ). Результаты расчетов  $\Delta a$  по нашей теории показаны темными символами, данные численного „эксперимента“ [7] — светлыми символами (стрелками указаны температуры тройных точек соответствующих веществ).

Полезно привести аналогичные зависимости при безразмерных температурах  $T^* = 0.55, 0.65$ , где изотопические эффекты могут быть рассчитаны с помощью нашей теории. В табл. 2 приведены значения  $\Delta a$  для крайних изотопов кристаллов Ar, Kr, Xe при безразмерных давлениях вплоть до  $p^* = 29.5$ . Соответствующие зависимости качественно согласуются с рассчитанными в [7], а численные значения  $\Delta a$  отражают естественную тенденцию к уменьшению с ростом температуры.

Значению  $p^* = 29.5$  (табл. 2) в случае ксенона соответствует размерное давление 15.1 kbar, или 1.51 GPa. Интересно отметить, что примерно при таких давлениях в рентгеновских экспериментах [12] были обнаружены признаки перехода кристалла Xe из ГЦК- в ГПУ-фазу. Это, по сути, означает, что описание изотопических эффектов, по крайней мере для ксенона, необходимо проводить с учетом подобного перехода. При этом следует ожидать, что последовательная статистическая теория кристаллического состояния должна предсказать саму возможность подобного перехода. Анализ этой проблемы мы собираемся посвятить отдельное исследование.

Помимо постоянной решетки квантовые поправки, очевидно, будут проявляться и в других термодинамических характеристиках кристалла, например в его модуле всестороннего сжатия. Расчет соответствующего изотопического эффекта может быть выполнен аналогично проведенному выше, однако ввиду отсутствия к настоящему времени экспериментальных данных по сжимаемости кристаллов-изотопов мы не приводим его в этой работе.

Таким образом, в настоящей работе предложена теория, позволяющая на количественном уровне фактически без введения подгоночных параметров описать результаты численных „экспериментов“ [7] по исследованию зависимости изотопического эффекта для „классических“ (типа аргона) кристаллов от температуры и давления. Наилучшим это описание оказывается для кристаллов из „тяжелых“ элементов. В свете сказанного представляется актуальной постановка реальных — физических — экспериментов по изотопическому эффекту, особенно в той области давлений, где обнаружен [12] переход Xe из ГЦК- в ГПУ-фазу. Такие эксперименты могли бы стимулировать дальнейшие теоретические исследования роли квантовых вкладов в термодинамические функции кристаллов, примитивная ячейка которых содержит больше одного атома.

## Список литературы

- [1] M. Cardona. Phys. Stat. Sol. (b) **220**, 5 (2000).
- [2] A. Kazimirov, J. Zegenhagen, M. Cardona. Science **282**, 930 (1998).
- [3] E. Sozontov, L.X. Cao, A. Kazimirov, V. Kohn, M. Konuma, M. Cardona, J. Zegenhagen. Phys. Rev. Lett. **86**, 5329 (2001).
- [4] D.N. Batchelder, D.L. Losee, R.O. Simmons. Phys. Rev. **173**, 873 (1968).
- [5] C.P. Herrero. Phys. Rev. B **65**, 014 112 (2001).
- [6] M.H. Müser, P. Nielaba, K. Binder. Phys. Rev. B **51**, 2724 (1995).
- [7] C.P. Herrero. J. Phys.: Condens. Matter **15**, 475 (2003).
- [8] V.N. Bondarev. Phys. Rev. E **71**, 051 102 (2005).
- [9] В.Н. Бондарев, Д.В. Тарасевич. ФТТ **49**, 131 (2007).
- [10] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Наука, М. (1976). Ч. 1. 584 с.
- [11] G.L. Pollack. Phys. Rev. A **2**, 38 (1970).
- [12] H. Cynn, C.S. Yoo, B. Baer, V. Iota-Herbei, A.K. McMahan, M. Nicol, S. Carlson. Phys. Rev. Lett. **86**, 4552 (2001).