

УДК 536.71

## ВНУТРЕННЯЯ АНГАРМОНИЧНОСТЬ В УРАВНЕНИЯХ СОСТОЯНИЯ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

© 2004 г. П. И. Дорогокупец, А. Р. Оганов

Представлено академиком Ф.А. Летниковым 02.09.2003 г.

Поступило 17.09.2003 г.

В уравнениях состояния минералов, предназначенных для расчета термодинамических функций в условиях мантии Земли, важную роль играет внутренняя ангармоничность. Наиболее простой способ учета внутренней ангармоничности был предложен В.Н. Жарковым и В.А. Калининым [3], которые записали свободную энергию, связанную с ангармоничностью, в виде

$$F_a(V, T) = \frac{3}{2}nRaT^2 = \frac{3}{2}nRa_0x^mT^2, \quad (1)$$

где  $n$  – число атомов в элементарной ячейке,  $R$  – газовая постоянная,  $x = V/V_0$ ,  $a_0$  – параметр ангармоничности при начальных условиях,  $m = (\partial \ln a / \partial \ln V)_T$ . Зависимость  $F_a \sim T^2$  следует из термодинамической теории возмущений первого порядка, в модели (1) также предполагается степенная зависимость параметра ангармоничности от объема:  $a = a_0x^m$ .

Отсюда вклад ангармоничности в энтропию, внутреннюю энергию, теплоемкость, давление, изотермический модуль сжатия и наклон давления при постоянном объеме может быть записан в виде

$$\begin{aligned} S_a &= -3nRaT, & E_a &= -\frac{3}{2} \cdot 3nRaT^2, \\ C_{Va} &= -3nRaT, \\ P_a &= -\frac{3}{2}nRa\frac{m}{V}T^2, & K_{Ta} &= P_a(1-m), \\ \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{Va} &= \frac{mC_{Va}}{V}. \end{aligned} \quad (2)$$

Эта модель превосходно работает при высоких температурах и была использована нами ранее [2, 7], однако при низких температурах в теплоемкости, которая является суммой квази-

гармонического и ангармонического вкладов, начинает доминировать линейный ангармоничный член (2). Это негативно отражается на коэффициенте термического расширения и термодинамическом параметре Грюнайзена ( $\Gamma = \alpha VK_T/C_V$ ) в области ниже 100 К.

Проблема состоит в том, что выражения (1) и (2) классические и не учитывают квантовых эффектов, определяющих низкотемпературное поведение термодинамических функций. Учет этих эффектов приводит к тому, что при низких температурах в дебаевских кристаллах должно быть  $C_{Va} \sim T^3$ , а не  $C_{Va} \sim T$ , как это получается в классической формуле (2). Рассмотрим, как можно учесть квантовые эффекты, определяющие термодинамические функции при низких температурах.

### КВАЗИГАРМОНИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ С ПОПРАВКОЙ НА ВНУТРЕНнюю АНГАРМОНИЧНОСТЬ

Внутренняя ангармоничность отражает тот факт, что характеристическая температура зависит не только от объема, но и от температуры. Существуют разные способы введения температурной поправки в характеристическую температуру (см., например, [5, 6, 8, 9, 11]). Удобно определить параметр ангармоничности как логарифмическую производную колебательных частот  $\omega$  (или, что то же самое, характеристической температуры  $\Theta$ ) по температуре:

$$a = \left(\frac{\partial \ln \omega(V, T)}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial \ln \Theta(V, T)}{\partial T}\right)_V, \quad (3)$$

а также параметр  $m$

$$m = \frac{d \ln a}{d \ln V}. \quad (4)$$

Тогда характеристическая температура при  $V$  и  $T$

$$\Theta(V, T) = \Theta(V) \exp(aT) = \Theta(V) \exp(a_0x^mT), \quad (5)$$

Институт земной коры  
Сибирского отделения Российской Академии наук,  
Иркутск  
Laboratory of Crystallography, Department of Materials,  
Zurich, Switzerland

где  $a_0$  и  $m$  постоянные, подлежащие определению. В квазигармоническом приближении зависимость  $\Theta$  от  $T$  пренебрегаем, т.е. экспоненциальный множитель в (5) отсутствует.

D.C. Wallace [12] показал, что если использовать (квази)гармоническое выражение для энтропии

$$\frac{S(V, T)}{3nR} = -\ln\left(1 - \exp\frac{-\Theta(V, T)}{T}\right) + \frac{\Theta(V, T)}{T(\exp(\Theta(V, T)/T) - 1)} \quad (6)$$

с характеристической температурой, модифицированной за счет ангармонизма (5), тогда верно учитываются ангармонические эффекты первого порядка. Уравнения (1) и (2) получаются из (8) как вклады ангармоничности в классическом пределе ( $\Theta/T \rightarrow 0$ ). При очень высоких температурах в свободной энергии Гельмгольца становятся заметными также ангармонические члены третьего и четвертого порядков, однако в подходе D.C. Wallace [12] они не учитываются.

Из энтропии затем можно получить и все остальные термодинамические функции, например теплоемкость при постоянном объеме и наклон давления по температуре при постоянном объеме (без множителя  $3nR$ ):

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\Theta(V, T)}{T}\right)^2 \frac{\exp(\Theta(V, T)/T)}{(\exp(\Theta(V, T)/T) - 1)^2} (1 - aT), \quad (7)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\Theta(V, T)}{T}\right)^2 \frac{\exp(\Theta(V, T)/T)}{V(\exp(\Theta(V, T)/T) - 1)^2} (\gamma - amT). \quad (8)$$

Далее, интегрированием теплоемкости (7) находим внутреннюю энергию  $E$ , затем свободную энергию Гельмгольца  $F = E - TS$ . Тепловое давление находим интегрированием (8) или дифференцированием свободной энергии Гельмгольца (см. [8]). К сожалению, функции (7) и (8) аналитически не интегрируются, что не является препятствием при построении уравнения состояния, однако вносит некоторые неудобства в термодинамические расчеты.

Большой интерес представляет тот подход, когда конструирование уравнения состояния начинается не из энтропии, как у D.C. Wallace [12] (далее модель S-EoS), а из свободной энергии Гельмгольца (далее модель F-EoS), что и происходит в подавляющем большинстве уравнений состояния (например, [1, 5–7, 9] и многие другие), но неизбежно ведет к

отличным от D.C. Wallace [12] конечным выражениям термодинамических функций. Поэтому очень важно выяснить, насколько велика будет разница между этими двумя подходами.

В модели F-EoS следует записать характеристическую температуру в виде

$$\tilde{\Theta} = \Theta(V, T) = \Theta(V) \exp\left(\frac{1}{2} a_0 x^m T\right), \quad (9)$$

где в экспоненту введен множитель  $\frac{1}{2}$  для получения правильных классических пределов (1) и (2). Теперь можно построить уравнение состояния с учетом внутренней ангармоничности в аналитическом виде простым дифференцированием свободной энергии Гельмгольца. Для простоты будем рассматривать эйнштейновскую модель. Тогда вклады тепловых колебаний в свободную энергию Гельмгольца и все остальные функции без множителя  $3nR$  имеют вид

$$F = \frac{1}{2} \Theta(V) + T \ln\left(1 - \exp\frac{-\tilde{\Theta}}{T}\right), \quad (10)$$

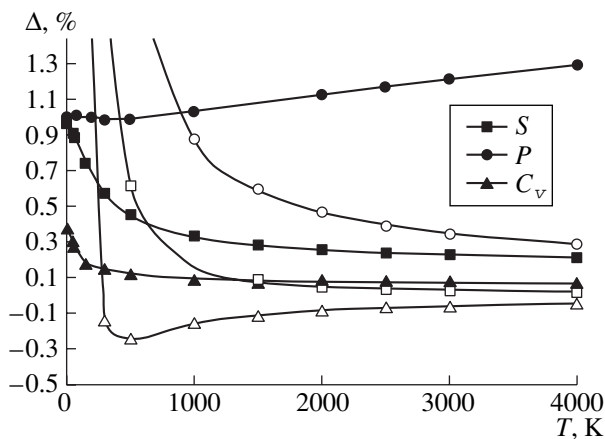
$$S = -\ln\left(1 - \exp\frac{-\tilde{\Theta}}{T}\right) + \frac{\tilde{\Theta}}{T(\exp(\tilde{\Theta}/T) - 1)} \times \left(1 - \frac{1}{2} aT\right), \quad (11)$$

$$E = \frac{1}{2} \Theta(V) + \frac{\tilde{\Theta}}{\exp(\tilde{\Theta}/T) - 1} \left(1 - \frac{1}{2} aT\right), \quad (12)$$

$$C_V = \left(\frac{\tilde{\Theta}}{T}\right)^2 \frac{\exp(\tilde{\Theta}/T)}{(\exp(\tilde{\Theta}/T) - 1)^2} \times \left(1 - \frac{1}{2} aT\right) - \frac{\frac{1}{4} a^2 T \tilde{\Theta}}{\exp(\tilde{\Theta}/T) - 1}, \quad (13)$$

$$P = \frac{1}{2} \gamma \frac{\Theta(V)}{V} + \frac{\tilde{\Theta}}{V(\exp(\tilde{\Theta}/T) - 1)} \times \left(\gamma - \frac{1}{2} amT\right), \quad (14)$$

$$K_T = P - \frac{\gamma \Theta(V)}{2V} (q - 1) + \frac{\tilde{\Theta} \left(\gamma - \frac{1}{2} amT\right)^2}{V(\exp(\tilde{\Theta}/T) - 1)} - \frac{\tilde{\Theta} \left(\gamma q - \frac{1}{4} am^2 T\right)}{V(\exp(\tilde{\Theta}/T) - 1)}, \quad (15)$$



**Рис. 1.** Отличия в энтропии, изохорной теплоемкости и тепловом давлении по моделям F-EoS и S-EoS (жирные линии и заполненные символы) при  $\Theta = 1000$  К,  $\gamma = 1.5$ ,  $a_0 = 20 \cdot 10^{-6}$  К и  $m = 5$ .  $\Delta = [(F-EoS) - (S-EoS)] / (F-EoS) \cdot 100$ . Тонкими линиями показано отличие тех же функций по модели S-EoS и классической модели.

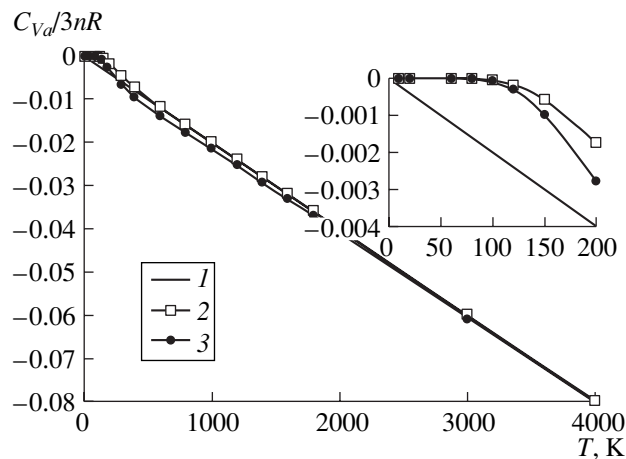
$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\frac{1}{2}a\tilde{\Theta}\left(\gamma - m - \frac{1}{2}amT\right)}{V(\exp(\tilde{\Theta}/T) - 1)} + \frac{\tilde{\Theta}^2\left(\gamma - \frac{1}{2}amT\right)\left(1 - \frac{1}{2}amT\right)\exp(\tilde{\Theta}/T)}{T^2V(\exp(\tilde{\Theta}/T) - 1)^2}. \quad (16)$$

Легко убедиться, что ангармонические вклады в (10)–(16) сводятся к (1) и (2) в классическом пределе. Нетрудно распространить эти соотношения на бозе-эйнштейновскую аппроксимацию свободной энергии [4]. Заметим, что в формулах (10), (12), (14), (15) мы пренебрегли ангармоническим вкладом в нулевую энергию, ограничившись превосходящим на 2–3 порядка гармоническим членом нулевой энергии.

#### СРАВНЕНИЕ МОДЕЛЕЙ С ВНУТРЕННЕЙ АНГАРМОНИЧНОСТЬЮ

Сравнение моделей S-EoS и F-EoS покажем на примере MgO. Для MgO внутренняя ангармоничность оценена из ab initio расчетов [10]:  $a_0 = (17.71-19.69) \cdot 10^{-6}$  К<sup>-1</sup> и  $m \approx 5$ . Далее примем, что  $a_0 = 20 \cdot 10^{-6}$  К<sup>-1</sup>,  $\gamma = 1.5$  и  $m = 5$  и проведем сравнение ряда функций при постоянном объеме в зависимости от температуры при  $\Theta_0 = 1000$  К.

На рис. 1 показано различие между энтропией, теплоемкостью и давлением, рассчитанными по моделям S-EoS, F-EoS и классической моделью. Из него следует, что различие в энтропии достигает 1% в области низких температур и снижается до 0.3% при высоких температурах. Чем ниже ха-



**Рис. 2.** Ангармоническая теплоемкость в области 0–4000 К и в области 0–200 К (врезка) по разным моделям при  $\Theta = 1000$  К. 1 – по классической модели  $C_V = -aT$ ; 2 – по стандартной модели F-EoS; 3 – по модели S-EoS [12].

рактеристическая температура или внутренняя ангармоничность, тем меньше будет различие. Для теплоемкости эти различия меньше в несколько раз за исключением области низких температур. Отличие в тепловом давлении составляет около 1% при низких температурах и почти линейно возрастает до 1.3% при высоких температурах. Отличия в тепловой части модуля сжатия более высокие (они составляют ~8% при 4000 К и возрастают до 100% при низких температурах), но поскольку тепловой вклад в модуль сжатия сам по себе мал, то это различие почти не влияет на общий модуль сжатия. То же самое относится к коэффициенту термического расширения, в котором отличия будут меньше 2% при 4000 К и пренебрежимо малы при низких температурах. При сжатии параметр ангармоничности резко уменьшается, и обе модели становятся близкими к квазиангармонической модели Эйнштейна. Классическая модель и модель S-EoS близки при высоких температурах, однако уже при температуре ниже 200 К отличия в  $S$ ,  $C_V$  и  $P$  превышают 100%.

На рис. 2 показана ангармоническая часть теплоемкости, рассчитанная по классической модели (2) и по моделям S-EoS и F-EoS при  $\Theta_0 = 1000$  К. Модели S-EoS и F-EoS дают правильный ход ангармоничной теплоемкости при низких температурах, хотя вблизи 0 К ангармоничная теплоемкость по этим моделям различается в два раза. С ростом температуры эта разница быстро уменьшается, и при высоких температурах все три модели дают почти одинаковый ангармоничный вклад в теплоемкость. Из рис. 2 также следует, что если считать теплоемкость по классической модели как сумму квазиангармонической и ангармо-

ничной теплоемкости, то при низких температурах она становится отрицательной, что противоречит теории. Учет квантовых поправок по моделям S-EoS и F-EoS исправляет это противоречие.

Все рассмотренные подходы к учету ангармоничности применимы только к твердым телам. Все они предполагают слабую ангармоничность, т.е.  $aT \ll 1$ , в противном случае при высоких температурах будет происходить соответствующее

возрастание параметра  $\frac{\Theta}{T} = \frac{\Theta(V)e^{aT}}{T}$  вместо его

убывания и нефизичное отклонение от классического предела. Рассмотренные нами подходы условно применимы при  $aT \leq 0.05$ , что соответствует температурам до нескольких тысяч К для большинства минералов. Вследствие быстрого убывания параметра  $a$  при сжатии этот интервал будет расширяться с ростом давления.

Таким образом, рассмотрены два подхода в конструировании уравнений состояния с учетом внутренней ангармоничности: модель D.C. Wallace [12], в которой первична энтропия, и ставшая стандартной модель, когда первична свободная энергия Гельмгольца. Показано, что конечные выражения для термодинамических функций по этим моделям различны. Различия в полных термодинамических функциях могут достигать 1.5–2% в зависимости от условий. Несмотря на это, в стандартной модели выполняются все классические пределы, что позволяет использовать также уравнения состояния при анализе *PVT*-соотношений для веществ и минералов.

Авторы выражают благодарность акад. Ф.А. Летникову за постоянную поддержку исследований.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 02–05–64062).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Альтшуллер Л.В., Брусникин С.Е., Кузьменков Е.А.* // ПМТФ. 1987. Т. 161. С. 134–146.
2. *Дорогокупец П.И., Оганов А.Р.* // ДАН. 2003. Т. 391. № 4. С. 515–518.
3. *Жарков В.Н., Калинин В.А.* Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. М.: Наука. 1968. 311 с.
4. *Кутьин А.М., Пядушкин Д.В.* // ЖФХ. 1998. Т. 72. № 10. С. 1735–1745.
5. *Молодец А.М.* // Хим. физика. 1997. Т. 16. С. 132–141.
6. *Хищенко К.В., Ломоносов И.В., Фортков В.Е., Шленский О.Ф.* // ДАН. 1996. Т. 349. № 3. С. 322–325.
7. *Dorogokupets P.I.* // *Geochem. Intern.* 2002. V. 40. Suppl. 1. P. S132–S144.
8. *Gillet P., Hemley R.J., McMillan P.F.* // *Rev. Miner.* 1998. V. 37. P. 525–590.
9. *Holzappel W.B.* // *Z. Kristallogr.* 2001. Bd. 216. S. 473–488.
10. *Oganov A.R., Dorogokupets P.I.* // *Phys. Rev. B.* 2003. V. 67. P. 224110-1–224110-11.
11. *Sun J.-X., Wu Q., Cai L.-C., Jing F.-Q.* // *Chin. Phys.* 2003. V. 12. P. 652–638.
12. *Wallace D.C.* *Thermodynamics of Crystals.* N.Y.: Wiley, 1972. 484 p.