

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИНАРНЫХ КУЛОНОВСКИХ КРИСТАЛЛОВ



А. А. Кожберов и Д. А. Байко

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, ул. Политехническая 26, 194021  
Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Санкт-Петербург, ул. Политехническая 29, 195251

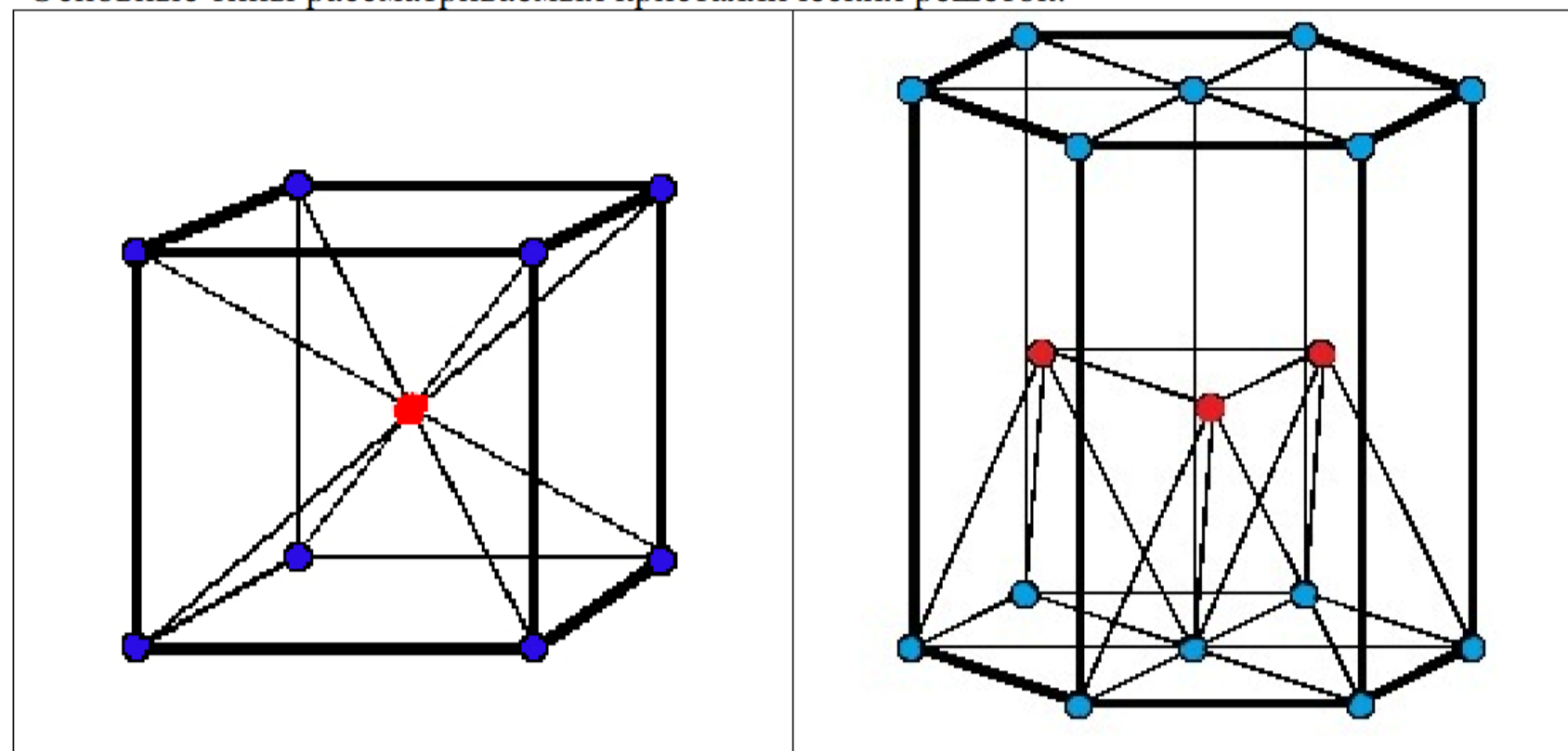


## ВВЕДЕНИЕ

Модель точечных зарядов (ионов), погруженных в идеальный нейтрализующий фон противоположного заряда (электронов) используется в различных областях физики. При достаточно низких температурах эта система кристаллизуется. Образовавшийся кристалл называют **кулоновским кристаллом**. Как правило, рассматривают кулоновские кристаллы только с одним типом ионов. Тем не менее, кулоновские кристаллы, образованные несколькими типами ионов (кулоновские кристаллические смеси), также могут иметь важное значение для практических приложений. В астрофизике кулоновские кристаллические смеси могут образовываться в ядрах белых карликов и оболочках аккрецированных нейтронных звезд.

Мы используем модель гармонической решетки для изучения основных физических свойств бинарных кулоновских кристаллических смесей, состоящих из равного числа ионов с двумя разными зарядами и массами.

Основные типы рассматриваемых кристаллических решеток:



**Рис. 1.** Простая кубическая решетка с двумя различными ионами в элементарной ячейке (ПК2). Ионы разных масс и зарядов обозначены разными цветами. Эта решетка совпадает с объемноцентрированной кубической (ОЦК) решеткой, если ионы в элементарной ячейке одинаковы.  
**Рис. 2.** Гексагональная решетка с двумя различными ионами в элементарной ячейке (Г2). Эта решетка совпадает с гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решеткой, если ионы в элементарной ячейке одинаковы.

## ЭНЕРГИЯ МАДЕЛУНГА

Потенциальная энергия системы определяется выражением:

$$U = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N Z_i Z_j \Phi(r_{ij}) - n_e \sum_{i=1}^N Z_i \int d^3r \Phi(r-r_i) + \frac{n_e^2}{2} \int d^3r d^3r' \Phi(r-r'), \quad (1)$$

где  $\Phi(r) = e^2/r$ ,  $N$  и  $n_e$  — полное число ионов и концентрация электронов, соответственно;  $r_i$  — радиус-вектор  $i$ -го иона. Для рассматриваемых бинарных смесей  $n_e = 0.5n(Z_1 + Z_2)$ , где  $n$  — концентрация ионов обоих типов.

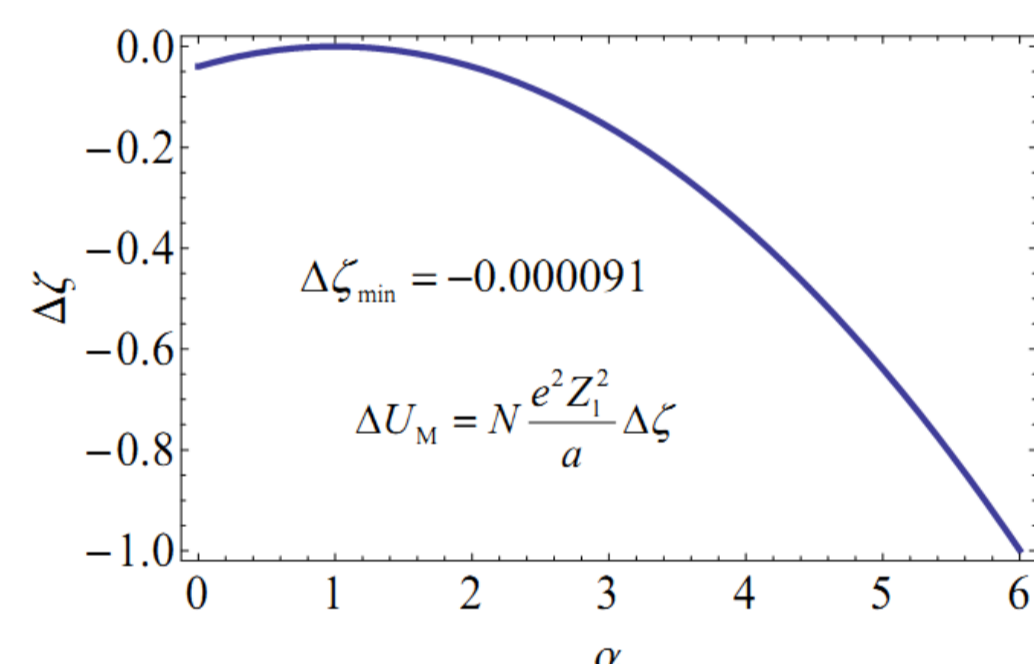
Электростатическая энергия ионов в положении равновесия  $r_i = X_i$  называется энергией Маделунга,  $U_M$ .

$$U_M = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N Z_i Z_j \Phi(X_i - X_j) - n_e \sum_{i=1}^N Z_i \int d^3r \Phi(X_i - r) + \frac{n_e^2}{2} \int d^3r d^3r' \Phi(r-r')$$

Можно показать, что:

$$U_M = N \frac{e^2}{a} \left[ \frac{Z_1^2 + Z_2^2}{2^{2+3}} \zeta_1 + Z_1 Z_2 \left( \zeta_2 - \frac{\zeta_1}{2^{2+3}} \right) \right],$$

где  $a = (3/4\pi n)^{1/3}$  — радиус ионной сферы. В случае ПК2 решетки,  $\zeta_1$  и  $\zeta_2$  — постоянные Маделунга простой кубической ( $\zeta_1 = -0.88005$ ) и ОЦК ( $\zeta_2 = -0.89593$ ) решеток, соответственно. Для Г2 решетки,  $\zeta_1$  и  $\zeta_2$  — постоянные Маделунга гексагональной ( $\zeta_1 = -0.77944$ ) и ГПУ ( $\zeta_2 = -0.89584$ ) решеток, соответственно. Разница между электростатической энергией ПК2 и Г2 решеток при одинаковом ионном составе и концентрации, определяется выражением  $\Delta U_M = N \frac{e^2 Z_1^2}{a} \Delta \zeta$ , где  $\Delta \zeta = 0.007978\alpha - 0.03993(1 + \alpha^2)$ ,  $\alpha = Z_1/Z_2$ . Эта величина отрицательна и представлена на рис. 3.



**Рис. 3.** Зависимость  $\Delta \zeta$  от  $\alpha$  для ПК2 и Г2 решеток.

Из рис.3 видно, что для любого  $\alpha$  энергия Маделунга ПК2 решетки всегда меньше, чем энергия Маделунга Г2 решетки. Минимальная разница энергий ( $\Delta \zeta_{\min} = -0.000091$ ), достигается при  $\alpha = 0.99886$ .

## ДИНАМИЧЕСКАЯ МАТРИЦА

Потенциальная энергия в гармоническом приближении имеет вид:

$$U \approx U_M + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N u_i^\alpha u_j^\beta \frac{\partial^2 U}{\partial u_i^\alpha \partial u_j^\beta} \Big|_{u_i^\alpha=0, u_j^\beta=0},$$

где  $u_i$  — смещение  $i$ -го иона из положения равновесия ( $r_i = X_i + u_i$ ).

Введем коллективные координаты, можно свести уравнение Эйлера-Лагранжа к виду:

$$\sum_p D_{pp}^{ab}(k) A_p^a - \omega^2 A_p^a = 0,$$

где  $p = 1 \dots N_{\text{cell}}$  обозначает типы ионов,  $N_{\text{cell}}$  — число ионов в элементарной ячейке (в рассматриваемом случае  $N_{\text{cell}}=2$ ), а  $k$  лежит в первой зоне Бриллюэна.

Условие разрешимости:

$$\det \{ D_{pp}^{ab} - \omega^2 \delta_{pp} \delta^{ab} \} = 0 \quad (2)$$

является задачей на собственные значения динамической матрицы  $D_{pp}^{ab}(k)$  размерности  $3N_{\text{cell}} \times 3N_{\text{cell}}$ . Динамическая матрица для любого состава ионов в элементарной ячейке и типа кристаллической решетки имеет вид:

$$D_{pp}^{ab}(k) = \frac{Z_p Z_p e^2}{\sqrt{M_p M_p}} V_{pp}^{ab} + \frac{Z_p e^2}{M_p} W_{pp}^{ab} \delta_{pp'} \\ V_{pp}^{ab} = \frac{4\pi n}{N_{\text{cell}}} \sum_m \frac{(G_m^\alpha - k^\alpha)(G_m^\beta - k^\beta)}{|G_m - k|^2} \exp \left[ -\frac{|G_m - k|^2}{4A^2} + i(G_m - k)(\chi_p - \chi_{p'}) \right] - \frac{4A^3}{3\sqrt{\pi}} \delta^{\alpha\beta} \delta_{pp'} \\ - \sum_l (1 - \delta_{pp'} \delta_{R_l,0}) \left\{ \frac{3Y_l^\alpha Y_l^\beta}{Y_l^2} - \delta^{\alpha\beta} \right\} \left[ \frac{\text{erfc}(AY_l)}{Y_l^3} + \frac{2A}{\sqrt{\pi} Y_l^2} e^{-A^2 Y_l^2} \right] + \frac{4A^3 Y_l^\alpha Y_l^\beta}{\sqrt{\pi} Y_l^2} e^{-A^2 Y_l^2} \Big\} e^{ikR_l}, \\ W_{pp}^{ab} = -\frac{4\pi n}{N_{\text{cell}}} \sum_{p''} Z_{p''} \sum_m \frac{G_m^\alpha G_m^\beta}{G_m^2} \exp \left[ -\frac{G_m^2}{4A^2} + iG_m(\chi_p - \chi_{p''}) \right] + \frac{4A^3}{3\sqrt{\pi}} Z_p \delta^{\alpha\beta} \\ + \sum_{p''} Z_{p''} (1 - \delta_{pp''} \delta_{R_l,0}) \left\{ \frac{3S_l^\alpha S_l^\beta}{S_l^2} - \delta^{\alpha\beta} \right\} \left[ \frac{\text{erfc}(AS_l)}{S_l^3} + \frac{2A}{\sqrt{\pi} S_l^2} e^{-A^2 S_l^2} \right] + \frac{4A^3 S_l^\alpha S_l^\beta}{\sqrt{\pi} S_l^2} e^{-A^2 S_l^2} \Big\}.$$

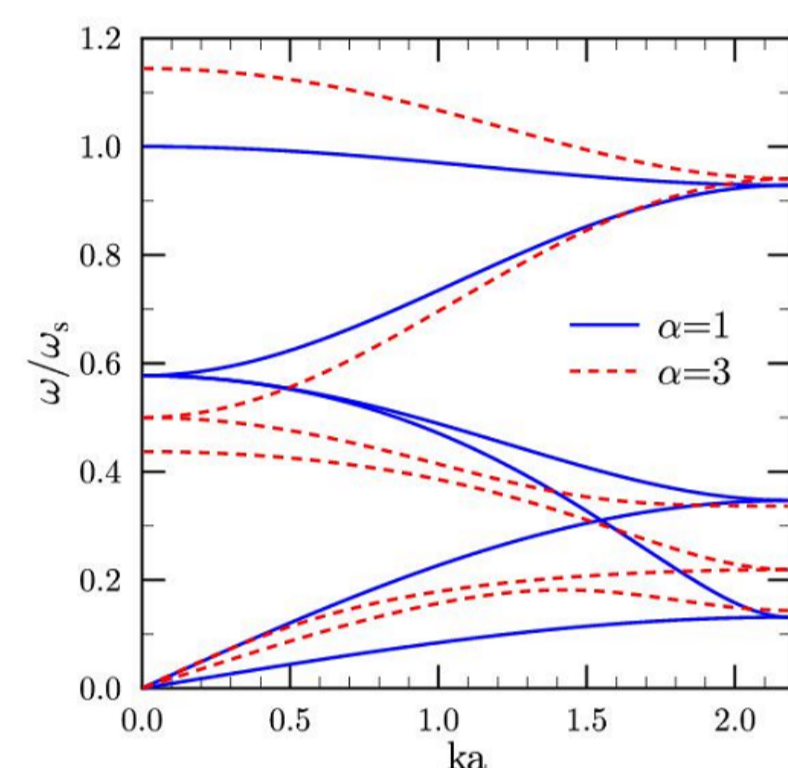
где  $Y_l = R_l + \chi_p - \chi_{p'}$ ,  $S_l = R_l + \chi_p - \chi_{p''}$ ,  $M_p$  — масса  $p$ -го иона,  $A$  — произвольный параметр, выбранный так, чтоб суммы по прямой и обратной решетке (по  $l$  и  $m$ , соответственно) в равной степени быстро сходились, суммы по  $p''$  пробегают все ионы в элементарной ячейке.

Из решения дисперсионного уравнения (2) и находится спектр ( $\omega_v^2$ ,  $v = 1, \dots, 6$ ) кристалла. Сумма квадратов всех собственных частот при любом  $k$  равна следу динамической матрицы уравнения (2), тогда

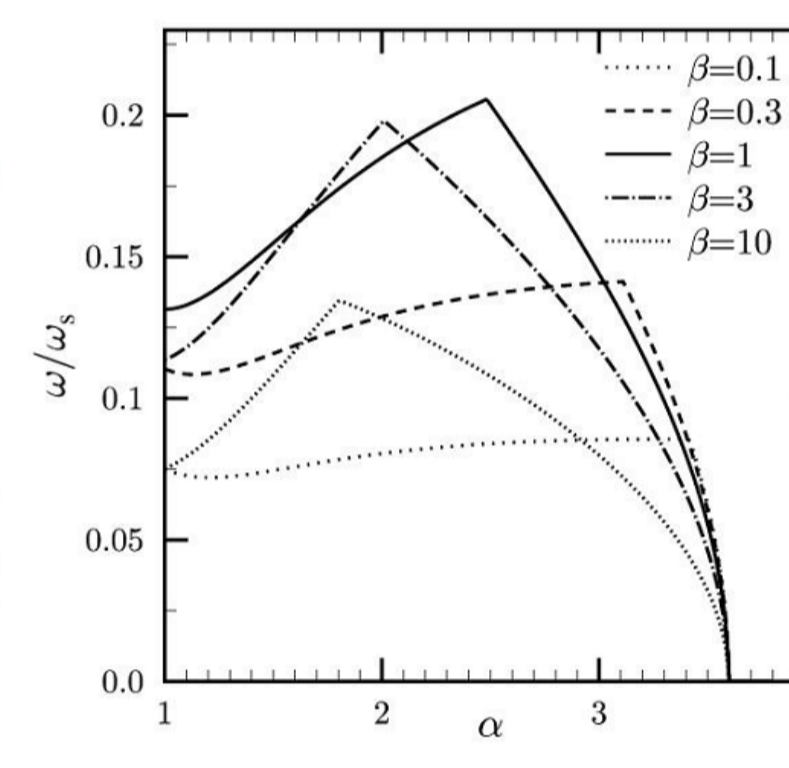
$$\omega_v^2 N_{\text{cell}} = \frac{4\pi n e^2}{N_{\text{cell}}} \sum_p \frac{Z_p Z_p}{M_p} = 2\pi n e^2 \frac{Z_1^2}{M_1} \left( 1 + \frac{\alpha}{\beta} \right) \Big|_{\text{зона } 2^{\text{д}}}$$

Для одинаковых ионов  $\omega_v$  совпадает с плазменной частотой  $\omega_p = \sqrt{4\pi n e^2 / M}$ , а сумма квадратов частот равна  $2\omega_p^2$ .

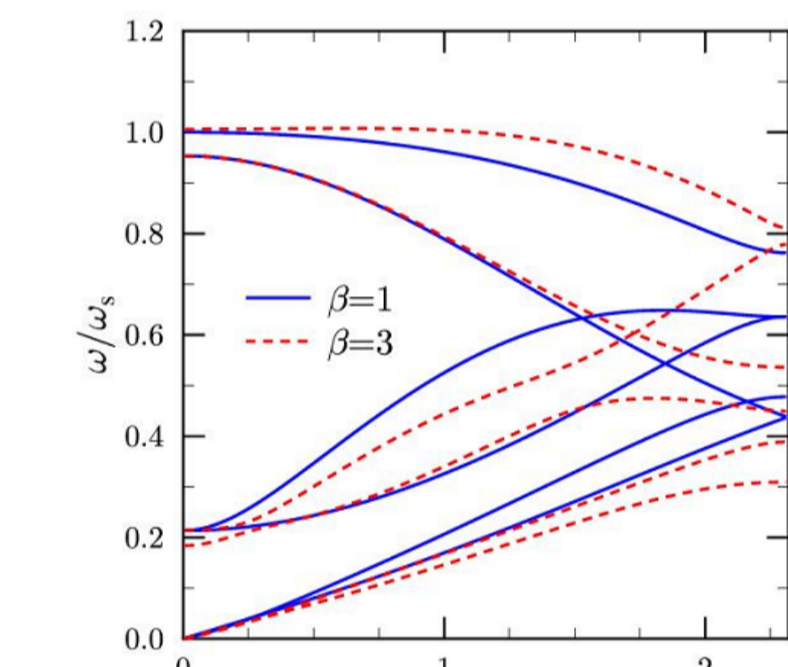
Также из дисперсионного уравнения (2) видно, что спектр кристалла ( $\omega/\omega_p$ ), а соответственно и фоновая термодинамика зависит от двух параметров: отношения зарядов  $\alpha = Z_1/Z_2$  и от отношения масс ионов  $\beta = M_2/M_1$  (рис. 4 и 6).



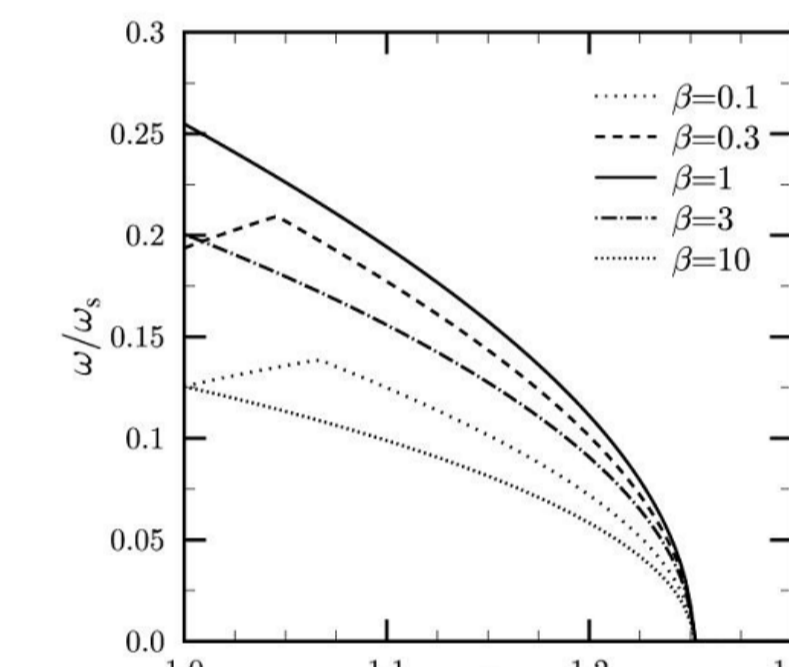
**Рис. 4.** Дисперсионные кривые ПК2 решетки при  $\beta=1$  в направлении, определяемом сферическими углами:  $\varphi = \pi/4$  и  $\theta = 0$ .



**Рис. 5.** Наименьшая собственная частота ПК2 кристалла в точке  $k_0 = (\pi, \pi, 0)$ , как функция  $\alpha$  и  $\beta$  ( $a_0$  — постоянная решетки).



**Рис. 6.** Дисперсионные кривые Г2 решетки при  $\alpha=1$  в направлении, определяемом углами  $\varphi = \pi/6$  и  $\theta = 0$ .

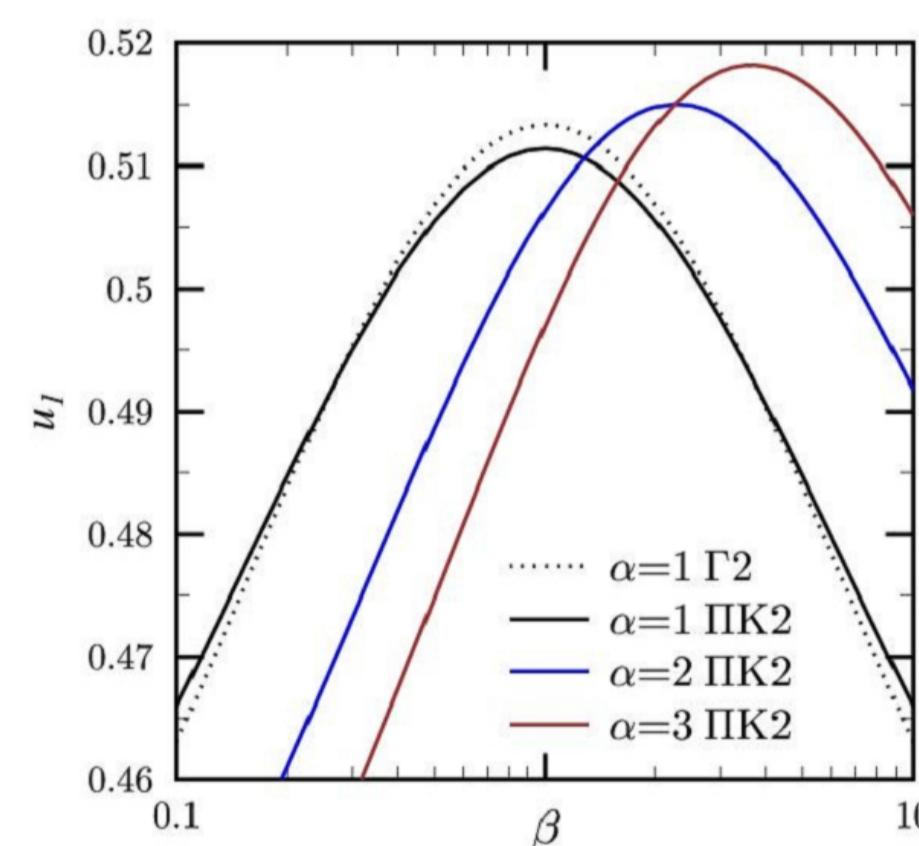


**Рис. 7.** Наименьшая собственная частота Г2 кристалла в точке  $k_0 = \pi(2/\sqrt{3}, 2/3, \sqrt{3}/8)$ , как функция  $\alpha$  и  $\beta$ .

Условие положительно определенности динамической матрицы  $D_{pp}^{ab}(k)$  накладывает ограничения на область изменения параметра  $\alpha$ , так как при значениях  $\alpha$  больших некоторого  $\alpha_{\text{ог}}$  наименьшая из собственных частот вблизи одного из узлов первой зоны Бриллюэна становится отрицательной, что говорит о неустойчивости такой решетки. Для ПК2 решетки  $\alpha_{\text{ог}} \approx 3.6$  (рис. 5), а для Г2 решетки  $\alpha_{\text{ог}} \approx 1.25$  (рис. 7). Параметр  $\beta$  на устойчивость решетки не влияет.

## НУЛЕВЫЕ КОЛЕБАНИЯ БИНАРНЫХ КУЛОНОВСКИХ КРИСТАЛЛОВ

Основываясь на информации о фоновом спектре, можно рассчитать энергию нулевых колебаний  $E_0 = 1.5N\hbar(\omega) = 1.5N\alpha\hbar\omega(\alpha, \beta)$ , где  $\omega$  — частота фононов, усредненная по первой зоне Бриллюэна, а величина  $\omega$  называется **первым моментом**, график которой в зависимости от  $\alpha$  и  $\beta$  для ПК2 и Г2 решеток и приведен на рис. 8. Для ОЦК и ГПУ решеток одинаковых ионов  $\omega$  равен 0.51139 и 0.51334, соответственно.



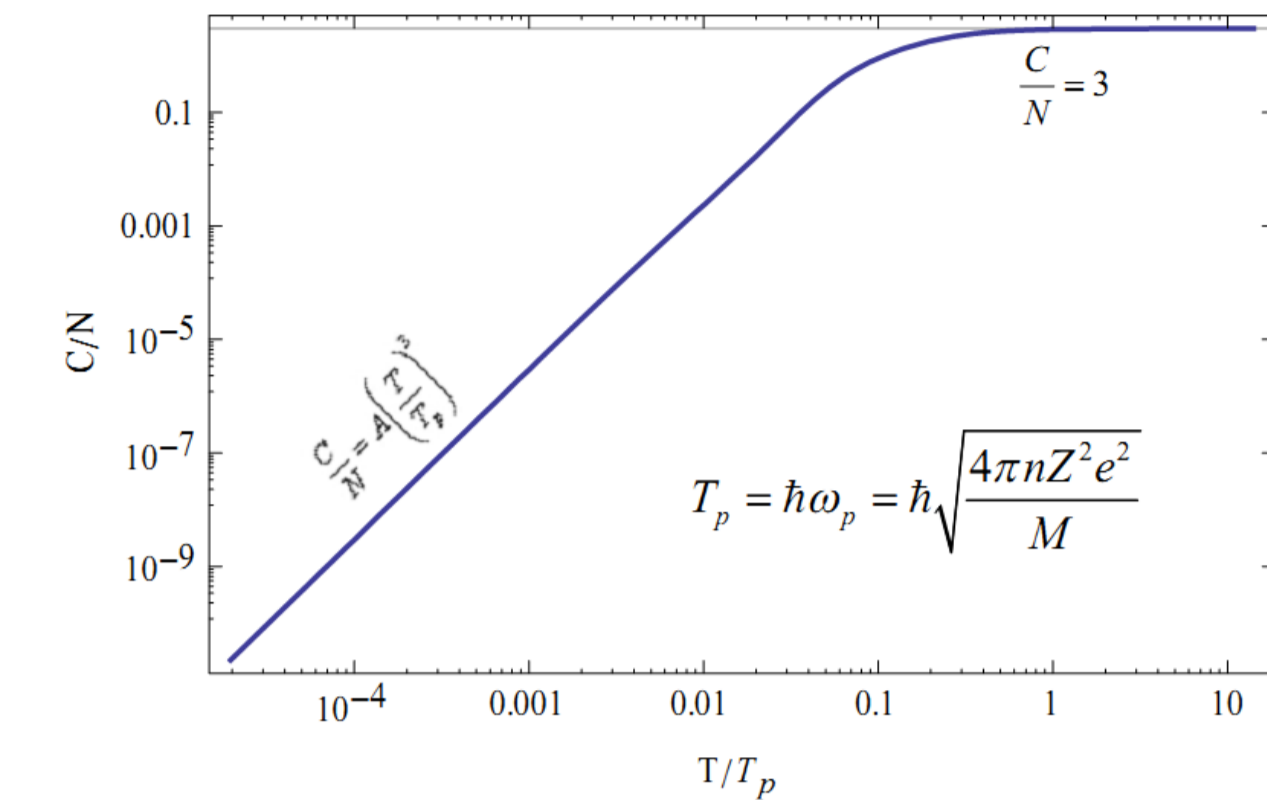
**Рис. 8.** Зависимость первого момента от  $\alpha$  и  $\beta$  для ПК2 и Г2 решеток.

## ТЕПЛОЁМКОСТЬ БИНАРНЫХ КУЛОНОВСКИХ КРИСТАЛЛОВ

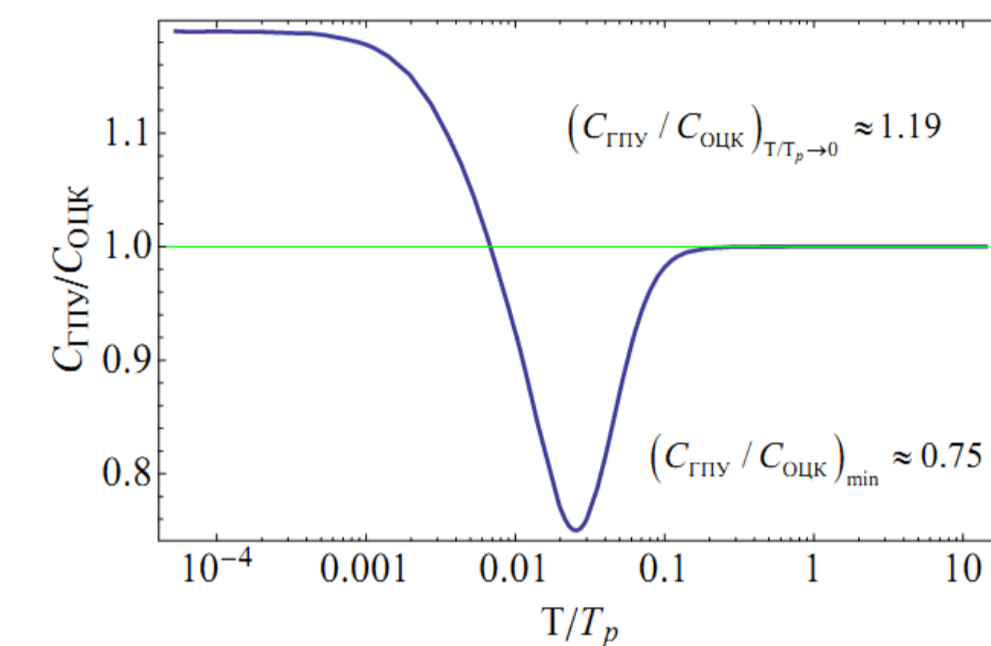
Основываясь на информации о фоновом спектре, можно рассчитать также термодинамические функции, такие как теплоёмкость.

Фоновая теплоёмкость кулоновского кристалла определяется выражением  $\frac{C}{N} = \sum_{\omega} \frac{\hbar^2 \omega_p^2}{4T^2 \sinh(\hbar\omega_p/2T)}$ , где суммирование ведётся по всей первой зоне Бриллюэна.

Зависимость теплоёмкости от температуры для ОЦК решетки показана на рис. 9.



**Рис. 9.** Фоновая теплоёмкость ОЦК решетки.

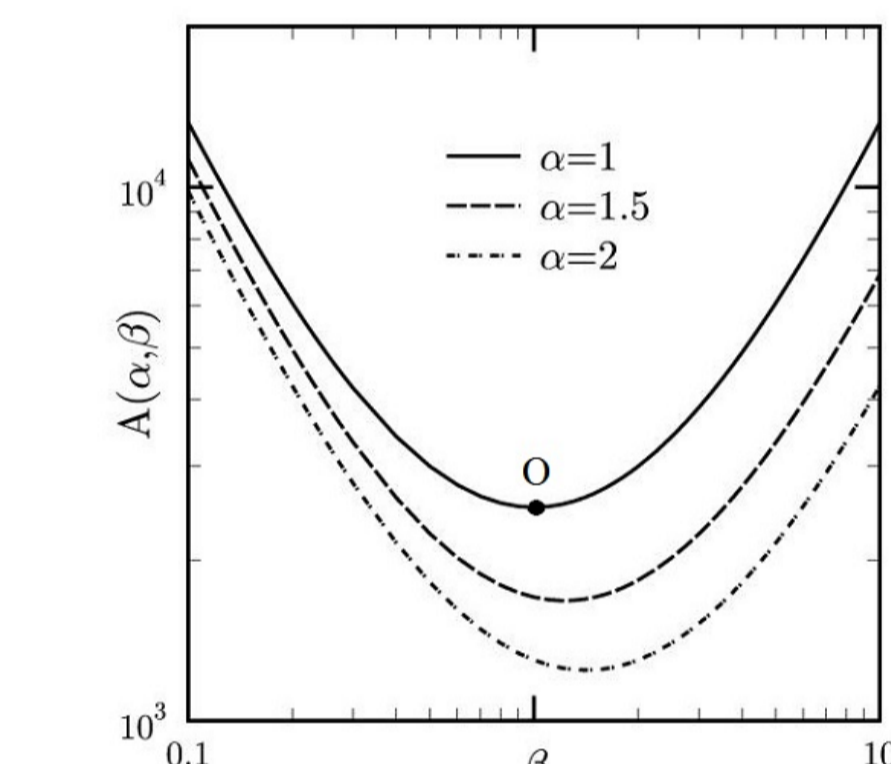


**Рис. 10.** Зависимость отношения фоновых теплоёмкостей ГПУ и ОЦК решеток от температуры.

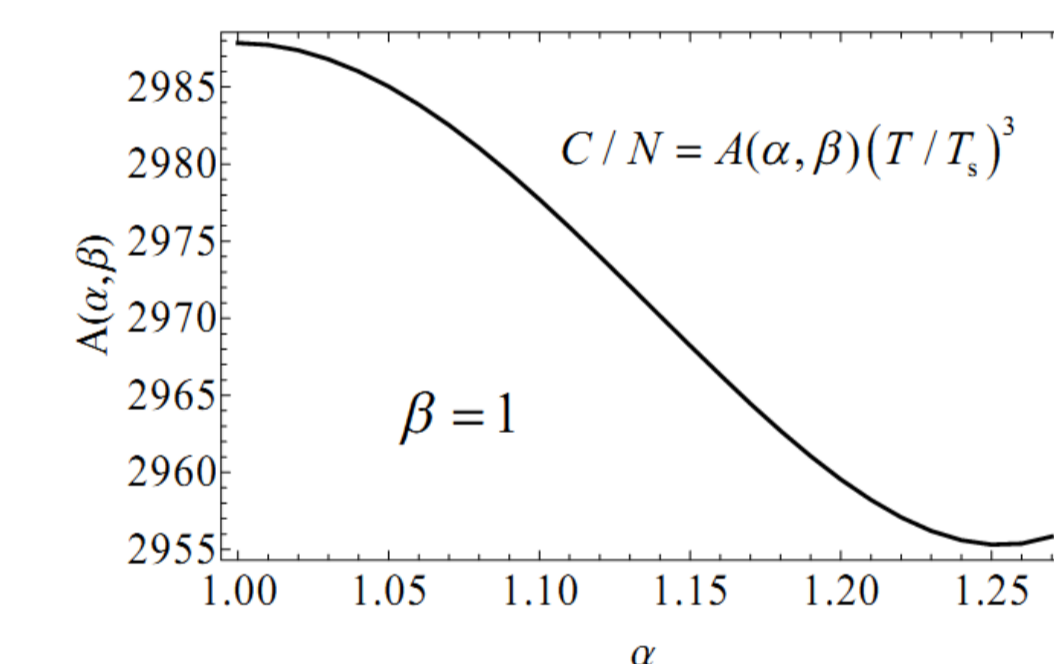
Из рис. 9 виден характер асимптотик при высоких температурах ( $T > T_p = \hbar\omega_p$ )  $C \sim 3N$  и при низких температурах  $C/N = A(T/T_p)^3$  (закон Дебая).

Аналогичное асимптотическое поведение наблюдается для всех рассматриваемых  $\alpha$  и  $\beta$  [при высоких температурах ( $T > T_p = \hbar\omega_p$ )  $C \sim 3N$ , а при низких температурах  $C/N = A(\alpha, \beta)(T/T_p)^3$ ], но если для ПК2 решетки закон Дебая выполняется уже при  $T \leq 10^2 T_p$ , то для Г2 только при  $T \leq 5 \cdot 10^4 T_p$  для всех  $\alpha$  и  $\beta$  (например, на рис. 10 это видно для случая  $\alpha = \beta = 1$ ). Данное различие связано с тем, что в Г2 решетке фазовая скорость одной ( $v = \omega/k$ ) из акустических мод сильно меняется при малых  $k$  в областях, близких к определенным плоскостям высокой симметрии зоны Бриллюэна.

Зависимость  $A(\alpha, \beta)$  показана на рис. 11 и рис. 12.



**Рис. 11.** Зависимость  $A(\alpha, \beta)$  для ПК2 решетки.



**Рис. 12.** Зависимость  $A(\alpha, \beta)$  для Г2 решетки при  $\beta = 1$ .

Значение  $A = 2512$  при  $\alpha = \beta = 1$  (точка О на рис. 11) соответствует известной ранее теплоёмкости ОЦК кристалла. Рост  $A(\alpha, \beta)$  при больших и малых  $\beta$  (рис. 11) объясняется тем, что при  $\alpha \sim 1$ ,  $T_p$  определяется меньшей массой, в то время как  $A(\alpha, \beta)$  определяется большей. Фазовая скорость акустических мод, которые отвечают за зависимость  $T^3$ , пропорциональна  $M_{\text{min}}^{-1/2}$ . Соответственно,  $A(\alpha, \beta)$  растет как  $\beta^{-3/2}$  при  $\beta \ll 1$  и, как  $\beta^{3/2}$  при  $\beta \gg 1$ .

Отметим, что с достаточно хорошей точностью (погрешность  $\leq 1\%$ ) теплоёмкость можно аппроксимировать выражением  $C/N = A(\alpha, \beta)(T/T_p)^3$ .