

Расчет из первых принципов уравнения состояния и упругих констант алюминия в области отрицательных давлений

Г. В. Синько¹⁾, Н. А. Смирнов

Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский НИИ технической физики им. Е. И. Забабахина
456770 Снежинск, Россия

Поступила в редакцию 15 января 2002 г.

Представлены результаты первопринципных расчетов удельной энергии, давления и упругих констант монокристалла алюминия со структурой ГЦК при $T = 0$ в области плотностей ниже нормальной. Обнаружены изломы в зависимостях упругих констант от плотности, связанные с электронным топологическим переходом. Анализ механической устойчивости ГЦК кристалла алюминия при отрицательных давлениях указывает на возможность полиморфного перехода в некубическую структуру. Предложен способ учета теплового возбуждения ядер и оценено влияние нулевых колебаний на зависимость давления от плотности кристалла.

PACS: 05.70.Ce, 61.50.Ks, 62.20.Dc, 64.30.+t, 71.15.Mb

В недавних экспериментах [1–3] с импульсами ударно-волновой нагрузки наносекундных длительностей в металлах удавалось создавать чрезвычайно большие растяжения, при которых величины отрицательных давлений (растягивающих напряжений) достигали 150 кбар и более. Тем самым открываются перспективы изучения полиморфных фазовых превращений и других явлений в твердых телах в новой экзотической области параметров состояния. В исследованиях такого рода неизбежно встает вопрос об уравнении состояния вещества при столь больших растягивающих напряжениях. Известные теоретические и полуэмпирические модели уравнений состояния ориентированы на описание состояний сжатия, для которых имеются результаты многочисленных измерений, а для расчетов состояний растяжения используется [1–3] экстраполяция этих данных в область отрицательных давлений. Однако поскольку изотермы и изэнтропы конденсированных сред имеют минимум, всегда остаются сомнения в точности и пределах применимости такой экстраполяции. По-видимому, единственным способом объективной оценки уравнения состояния вещества при больших отрицательных давлениях в настоящее время являются первопринципные расчеты.

В данной работе мы приводим и анализируем результаты первопринципных расчетов удельной энергии, давления и упругих свойств монокристаллов алюминия со структурой ГЦК при $T = 0$ в области плотностей ниже нормальной. Расчеты удельной энергии были выполнены при неподвижных

ядрах методом линейных маффин-тин-орбиталей (FP-LMTO) [4] в рамках теории функционала плотности с обобщенными градиентными поправками [5–7]. Точность расчета удельной энергии составляла 0.1 мРy/ат во всем исследованном диапазоне удельных объемов.

Полученные в первопринципных расчетах значения удельной энергии мы аппроксимировали формулой Розе и др. [8], несколько модифицировав ее путем добавления двух дополнительных параметров:

$$E_{0e}(v) = E_{\infty} - \Delta E(1 + y + \alpha y^2 + \beta y^3) \exp(-y), \quad (1)$$

где

$$y = \frac{1 - x}{x} \frac{r_0}{\ell}, \quad x = \left(\frac{v_0}{v}\right)^{1/3}, \quad r_0 = \left(\frac{3v_0}{4\pi}\right)^{1/3}, \quad (2)$$

v – удельный объем, v_0 – удельный объем при $P = 0$, $T = 0$. Формула (1) не обладает универсальностью формулы работы [8], но, как показывает наш опыт, позволяет в широкой области плотностей добиться более высокой точности аппроксимации результатов первопринципных расчетов удельной энергии различных кристаллических структур металлов при плотностях, когда взаимодействие атомов определяется внешней электронной оболочкой. Подбираемыми параметрами в формуле (1) мы считали величины v_0 , ℓ , ΔE , E_{∞} , α и β . Из формулы (1) вытекает следующее выражение для давления:

$$P_{0e}(v) = 3B_0 x(x-1) \left(1 + \frac{(\alpha - 3\beta)y + \beta y^2}{1 - 2\alpha}\right) \exp(-y), \quad (3)$$

¹⁾e-mail: g.v.sinko@vniitf.ru

где

$$B_0 = \frac{\Delta E(1 - 2\alpha)}{12\pi r_0 \ell^2}.$$

Подбор параметров в случае ГЦК алюминия дал следующие результаты:

$$\begin{aligned} v_0 &= 0.3664047 \text{ см}^3/\text{г}, & \ell &= 0.1459307 \text{ см}/\text{г}^{1/3}, \\ \Delta E = E_\infty &= 0.1459307 \text{ кДж}/\text{г}, & & \\ \alpha &= 0.1945598, & \beta &= 0.2324356. \end{aligned} \quad (4)$$

Максимальная погрешность аппроксимации расчетных значений удельной энергии формулой (1) с параметрами (4) находится в пределах погрешности наших расчетов и не превышает величины 1 Дж/г \approx 0.02 мРу/ат. При удельном объеме $v_{\min} = 0.5508 \text{ см}^3/\text{г}$ на кривой давления (3) достигается минимум, который равен $P_{\min} = -116.749$ кбар.

Упругие константы мы определяли, вычисляя для нескольких видов деформации зависимости удельной энергии деформированной решетки от степени деформации. На рис.1 и 2 представлены упругие константы $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ и C_{44} , а также дав-

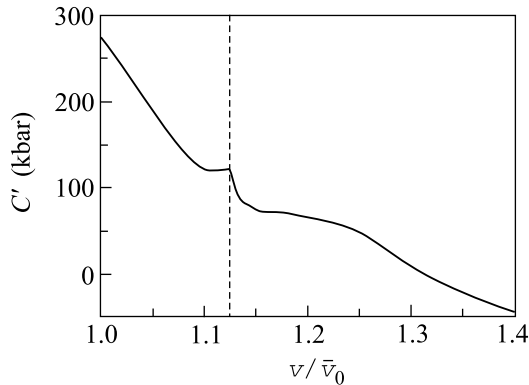


Рис.1. Зависимость $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ от удельного объема при $T = 0$. $\tilde{v}_0 = 0.3705 \text{ см}^3/\text{г}$ – экспериментальное значение удельного объема при $T = 300 \text{ К}$ и $P = 1 \text{ атм}$

ление в зависимости от удельного объема. Интересно отметить появление отрицательных значений упругих констант в области отрицательных давлений. Это оказывается возможным из-за того, что в приращение энергии при деформации вносит вклад член, пропорциональный давлению со знаком минус. Еще одной интересной особенностью в поведении упругих констант в алюминии при больших растяжениях является наличие ярко выраженных изломов при $v/\tilde{v}_0 \approx 1.125$. Они являются следствием электронного топологического перехода [9], происходящего при этом значении v/\tilde{v}_0 . Как будет показано ниже, эти

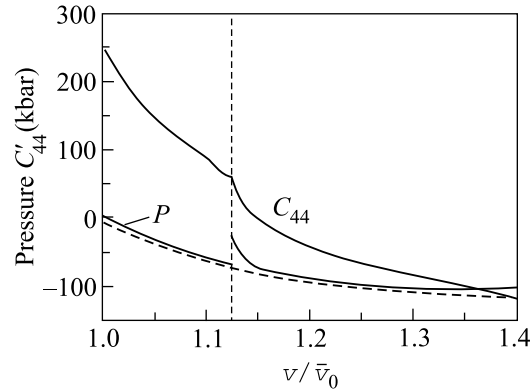


Рис.2. Зависимость C_{44} и давления от удельного объема при $T = 0$. Штриховая линия соответствует давлению без учета нулевых колебаний ядер. $\tilde{v}_0 = 0.3705 \text{ см}^3/\text{г}$ – экспериментальное значение удельного объема при $T = 300 \text{ К}$ и $P = 1 \text{ атм}$

изломы приводят к излому в зависимости температуры Дебая от объема и, как следствие, к разрыву на кривой давления с учетом нулевых колебаний. Кроме того, если не учитывать нулевые колебания, то одно из условий механической устойчивости кубических структур [10], а именно

$$C_{44} > P, \quad (5)$$

нарушается при расширении кристалла раньше, чем он становится абсолютно неустойчивым. Это означает, что, согласно расчетам, алюминий в области отрицательных давлений испытывает полиморфный переход в некубическую структуру. Такое поведение упругих констант может стать причиной разрушения идеального кристалла, подвергнутого растягивающим напряжениям, при меньших удельных объемах, чем это произошло бы в случае отсутствия в них аномалии, или стимулировать начало плавления.

Найденные значения упругих констант при различных удельных объемах были использованы для расчета зависимости от удельного объема средней скорости звука $\bar{c}(v)$ и температуры Дебая $\Theta(v)$ с целью оценить влияние нулевых колебаний на кривую давления. Среднюю скорость звука мы определяли усреднением истинной скорости звука $c_s(\mathbf{n})$ по направлениям единичного вектора \mathbf{n} и ветвям $s = 1, 2, 3$ спектра в соответствии с формулой [11]

$$\frac{1}{\bar{c}^3} = \frac{1}{3} \sum_s \int \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{1}{c_s^3(\mathbf{n})}. \quad (6)$$

Согласно [12], истинная скорость звука может быть найдена из решения задачи на собственные значения для матрицы $L_{ik}(\mathbf{n})$, которая полностью определяет

ся компонентами тензора упругих постоянных C_{ijkl} и давлением:

$$L_{ik}(\mathbf{n}) = \sum_{j\ell} C_{ijkl} n_j n_\ell - P \delta_{ik}. \quad (7)$$

Соответствующее уравнение имеет вид

$$\text{Det} [L_{ik}(\mathbf{n}) - \rho c^2(\mathbf{n}) \delta_{ik}] = 0, \quad (8)$$

где ρ – плотность кристалла. Температура Дебая связана со средней скоростью звука соотношением

$$\Theta(v) = \frac{1}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 N_A}{vA} \right)^{1/3} \hbar \bar{c}(v),$$

где k_B – постоянная Больцмана, N_A – число Авогадро, A – атомный вес. Вычисленные таким образом значения температуры Дебая представлены на рис.3. Найденная зависимость температуры Дебая от объ-

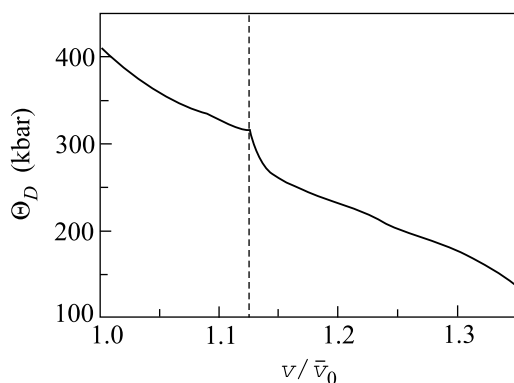


Рис.3. Зависимость температуры Дебая от удельного объема. $\tilde{v}_0 = 0.3705 \text{ см}^3/\text{г}$ – экспериментальное значение удельного объема при $T = 300 \text{ К}$ и $P = 1 \text{ атм}$

ема может быть использована в рамках модели Дебая как для оценки вклада нулевых колебаний в энергию и давление при $T = 0$, так и для расчета вклада в термодинамические функции от теплового возбуждения ядер. К сожалению, нельзя столь же просто оценить вклад нулевых колебаний в значения упругих констант. Как видно из рис.2, описанный выше приближенный учет нулевых колебаний повышает величину минимального давления и смещает положение минимума в сторону меньших удельных объемов. Тем не менее, принимая во внимание модельный харак-

тер учета нулевых колебаний, можно считать, что результаты указывают на возможность полиморфного перехода ГЦК кристалла алюминия в некубическую структуру при отрицательных давлениях. Конечно, такой переход возможен, если до этого кристалл алюминия не разрушится или не расплавится из-за аномалий в поведении упругих свойств, вызванных электронным топологическим переходом. Эту ситуацию было бы чрезвычайно интересно исследовать экспериментально.

Авторы благодарны Г. И. Канелю, обратившему их внимание на работы по исследованию материалов в области больших растяжений, Д. Ю. Саврасову и С. Ю. Саврасову за предоставленную возможность использовать в своей работе авторский вариант программы, реализующей метод FP-LMTO [4], а также Д. Ю. Саврасову и Е. Г. Максимову за весьма полезное обсуждение деталей этого метода.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты # 01-02-18044 и # 01-02-16108).

1. G. I. Kanel, S. V. Razorenov, A. V. Utkin et al., J. Appl. Phys. **74**, 7162 (1993).
2. E. Moshe, S. Eliezer, Z. Henis et al., Appl. Phys. Lett. **76**, 1555 (2000).
3. G. I. Kanel, S. V. Razorenov, K. Baumung, and J. Singer, J. Appl. Phys. **90**, 136 (2001).
4. S. Yu. Savrasov and D. Yu. Savrasov, Phys. Rev. **B46**, 12181 (1992).
5. J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. **B45**, 13244 (1992).
6. J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko et al., Phys. Rev. **B46**, 6671 (1992).
7. U. von Barth and L. Hedin, J. Phys. **C5**, 1629 (1972).
8. J. H. Rose, J. R. Smith, F. Guinea, and J. Ferrante, Phys. Rev. **B29**, 2963 (1984).
9. V. G. Vaks and A. V. Trefilov, J. Phys.: Cond. Matter **3**, 1389 (1991).
10. J. Wang, J. Li, S. Yip et al., Phys. Rev. **B52**, 12627 (1995).
11. Н. Ашкрофт, Н. Мермин, *Физика твердого тела*, М.: Мир, 1979 [N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid state physics*, Holt, Rinehart and Winston, 1976].
12. D. C. Wallace, Solid State Phys. **25**, 301 (1970).