

Etude Théorique de la Stabilité Mécanique et de l'Evolution Thermodynamique d'un Cristal Application au Krypton

PAR A. SOULARD

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, associé au CNRS, Université Paris VI, Tour 16, 4 place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05, France

(Reçu le 20 novembre 1973, accepté le 10 janvier 1974)

An analysis of the potential energy has shown that a cubic lattice cannot be mechanically stable unless the lattice parameter a remains inside relatively narrow limits. The stability field so defined depends on the kind of lattice, face-centred, body-centred or simple cubic, the interatomic potential being the same. In the case of the face-centred cubic lattice, which is the real lattice of krypton, a computation of the free energy $F(T, a)$, made at the quasiharmonic approximation shows that at $T=0^\circ\text{K}$ $F(0, a)$ reaches a minimum at a value $a(0)$ of the lattice parameter, and $a(0)$ is inside the field of mechanical stability. But for body-centred and simple cubic lattices, no field of mechanical stability has been found. As the temperature increases, the equilibrium value $a(T)$ of the face-centred lattice increases too and the shape of the curve $F(T, a)$ changes as function of a . The thermodynamical equilibrium which is stable at low temperatures becomes metastable and disappears from the field of mechanical stability.

Limite de stabilité mécanique

L'étude des vibrations d'un système mécanique, en particulier d'un cristal, au voisinage d'une configuration d'équilibre n'a de sens que si l'équilibre est stable. La condition de stabilité est que l'énergie potentielle est minimum pour la configuration d'équilibre.

Pour étudier les extremums de l'énergie potentielle φ , fonction des positions $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ des atomes, il faut la développer jusqu'au deuxième ordre au voisinage d'une configuration donnée $\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N$.

$$\varphi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \varphi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) + \sum_{i\alpha} \varphi_{i\alpha}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \delta X_{i\alpha} \\ + \frac{1}{2} \sum_{i\alpha, j\beta} \varphi_{i\alpha, j\beta}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \delta X_{i\alpha} \delta X_{j\beta}.$$

$\varphi_{i\alpha}$ et $\varphi_{i\alpha, j\beta}$ sont les dérivées partielles d'ordre un et deux de φ et $\delta X_{i\alpha}$ les composantes du vecteur $\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_i$ ($i=1, \dots, N; \alpha=1, 2, 3$).

Les conditions pour que $\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N$ soit un minimum s'écrivent:

$$\sum_{i\alpha} \varphi_{i\alpha}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \delta X_{i\alpha} = 0 \quad (1)$$

$$\sum_{i\alpha, j\beta} \varphi_{i\alpha, j\beta}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \delta X_{i\alpha} \delta X_{j\beta} > 0 \quad (2)$$

quels que soient les $\delta X_{i\alpha}$.

La première condition est vérifiée dès que les $\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N$ admettent des propriétés de symétrie, en particulier lorsque les \mathbf{R}_i sont les sites d'un réseau cristallin.

La deuxième condition est plus délicate à vérifier. Il faut trouver un changement de variables qui permette d'écrire la sommation sous forme d'une somme de carrés:

$$\sum_{\mathbf{k}} B_{\mathbf{k}} Q_{\mathbf{k}}^2.$$

La condition est alors que tous les $B_{\mathbf{k}}$ soient positifs.

Un changement de variables, qui conduit au résultat cherché, peut être obtenu par application de la théorie des groupes. La méthode a été exposée par ailleurs (Soulard, 1971). Les résultats présentés ici sont une application directe au cas particulier traité de formules établies dans le cas général.

Le problème à résoudre peut s'envisager comme la diagonalisation ou le calcul des valeurs propres d'une matrice dont les éléments sont les $\varphi_{i\alpha, j\beta}$ et qui est d'ordre $3N$ si N est le nombre d'atomes dans le cristal. Le changement de variables suggéré par la théorie des groupes ramène au calcul des valeurs propres de N matrices 3×3 , lorsqu'on a un seul atome par maille élémentaire. Ce dernier problème ne présente aucune difficulté et permet d'obtenir les coefficients $B_{\mathbf{k}}$ sous forme analytique.

Dans le cas d'un réseau cubique, les coefficients sont fonctions de deux variables:

- a , arête de la maille cubique, variable qui suffit à préciser la configuration $\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N$, une fois choisi le type de réseau (F, P, I).

- \mathbf{k} , vecteur de l'espace réciproque qui est introduit par le canal des représentations irréductibles du groupe de symétrie.

La trace de chacune des matrices 3×3 , égale à la somme des valeurs propres, se présente comme une somme de termes du type:

$$W(a)P(\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\tau})$$

où $W(a)$ est une fonction de a seulement qui ne dépend que du potentiel, $\boldsymbol{\tau}$ un vecteur du réseau et $P(\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\tau})$ une fonction toujours positive ou nulle du type $1 - \cos(\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\tau})$. Le signe de la trace est donc entièrement défini par $W(a)$. Lorsqu'il est négatif, on a nécessairement des valeurs propres négatives.

Si le potentiel est une somme d'interactions par

paires ne dépendant que de la distance: $V(r)$, $W(a)$ est une combinaison linéaire de $(1/r)(dV/dr)$ et d^2V/dr^2 , calculés pour r proportionnel à a . Pour le potentiel $V(r)$ utilisé ici et pour tous les potentiels analogues, tous les $W(a)$ deviennent négatifs lorsque a est assez grand. Il en est de même de la trace.

Dès qu'un des coefficients $B_k(a)$ devient négatif, la configuration R_1, \dots, R_N cesse d'être un minimum, tout en restant un extremum et n'est donc plus un équilibre stable.

Calcul numérique

La donnée de base est le potentiel d'interaction de deux atomes de krypton. On a pris (Grindlay & Howard, 1965):

$$\begin{aligned} V(r) &= 4\varepsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6] \\ \varepsilon &= 2,29 \cdot 10^{-14} \text{erg}, \\ \sigma &= 3,68 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

$V(r)$ atteint sa valeur minimum pour $r = R_1$

$$\begin{aligned} R_1 &= (2)^{1/6} \sigma = 4,125 \text{ \AA} \\ V(R_1)/k &= -166,6 \text{ }^\circ\text{K}. \end{aligned}$$

La distance entre plus proches voisins sera exprimée en fraction de R_1 sous la forme XR_1 , l'arête de la maille cubique valant respectivement:

$$\begin{aligned} a &= XR_1\sqrt{2} & F \\ a &= XR_1\sqrt{3} & I \\ a &= XR_1 & P. \end{aligned}$$

On a tenu compte des interactions d'un atome et de ses voisins jusqu'au quatrième ordre inclus. Il est à noter que le nombre de voisins dont on peut tenir compte n'est pas limité.

Le nombre total d'atomes est de 1140, ce qui revient à calculer les 3420 fréquences de vibration associées à 1140 vecteurs de l'espace réciproque. Ces vecteurs k

sont tous choisis en position générale et répartis de façon homogène dans $1/48e$ de la première zone de Brillouin. Ce nombre d'atomes, assez petit, a paru suffisant pour un programme d'essai. Le temps de calcul est à peu près proportionnel au nombre d'atomes.

Les résultats sont résumés dans le Tableau 1. Pour chaque réseau, on a indiqué:

n^+ et n^- , nombres de coefficients B_k respectivement positifs et négatifs.

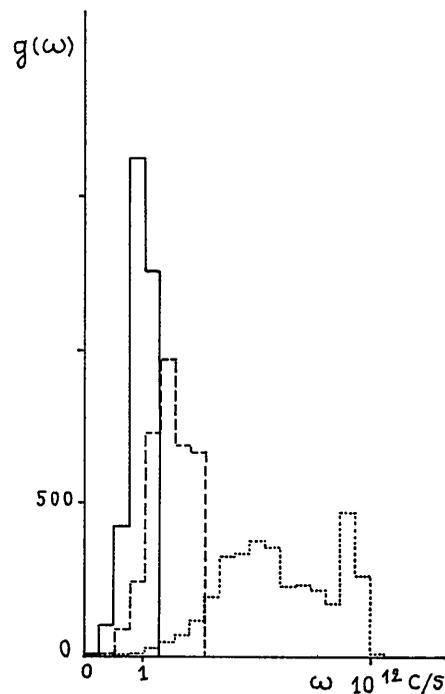


Fig. 1. Distribution des fréquences $g(\omega, a)$, krypton réseau F. Pointillé - $a = 0,980 R_1/2$; tirets - $a = 1,060 R_1/2$; trait plein - $a = 1,090 R_1/2$.

Tableau 1. n^+ , nombre de coefficients B_k positifs, n^- , nombre de coefficients B_k négatifs et F^+/k , contribution à l'énergie libre à 0°K des B_k positifs, exprimée en °K par atome, pour chaque réseau étudié et en fonction de la distance entre premiers voisins

La distance entre premiers voisins est XR_1 , R_1 distance pour laquelle le potentiel interatomique est minimum. Pour rendre la comparaison entre les réseaux plus facile, on a écrit: $X = X_0 + \Delta X$ et donné seulement ΔX . X_0 est la valeur de X eu F^+/k atteint sa valeur minimum

$$\begin{aligned} X_0 &= 0,980 F \\ X_0 &= 0,965 I \\ X_0 &= 0,965 P \end{aligned}$$

ΔX	n^+	n^-	F^+/k	n^+	n^-	F^+/k	n^+	n^-	F^+/k
-0,05	3420	0	-1083						
-0,04	3420	0	-1158	3354	66	-1112	2944	476	-741
-0,02	3420	0	-1245	3353	67	-1185	2959	461	-793
0,00	3420	0	-1273	3337	83	-1204	2975	445	-807
0,02	3420	0	-1260	3329	91	-1186	3003	417	-796
0,04	3420	0	-1221	3312	108	-1145	3040	380	-770
0,06	3420	0	-1167	3291	129	-1090	3084	336	-734
0,08	3420	0	-1104	3218	202	-1028	3201	219	-692
0,10	3420	0	-1037	3057	363	-963	3369	41	-648
0,12	3380	40	-969	2781	639	-897	3209	211	-605
0,14	2596	824	-903	1969	1451	-834	2703	717	-562

F^+/k , contribution des seuls $B_{\mathbf{k}}$ positifs à l'énergie libre à 0°K calculée comme il sera dit plus loin. F^+ est égale à l'énergie libre $F(0, a)$ lorsque tous les $B_{\mathbf{k}}$ sont positifs. Elle en donne une valeur approchée quand le nombre de $B_{\mathbf{k}}$ négatifs est petit.

Afin de rendre plus aisée la comparaison des résultats relatifs aux différents réseaux, on a porté non pas la valeur de X elle-même, mais l'écart ΔX de part et d'autre de la valeur pour laquelle F^+ est minimum.

On remarque que, seul des trois réseaux, le réseau F , réseau réel du krypton, possède un domaine de stabilité mécanique. L'énergie libre $F(0, a)$, égale ici à F^+ , passe par un minimum pour une valeur de X incluse dans ce domaine. Pour les réseaux P et I l'équilibre reste instable. De plus, F^+ est toujours plus grand que pour F .

Dans la suite, on se limite au réseau F .

Le spectre de fréquences en fonction de a (réseau F)

Lorsqu'ils sont positifs les $B_{\mathbf{k}}(a)$ sont proportionnels au carré des fréquences $\omega_q(\mathbf{k}, a)$ ($q=1, 2, 3$). Comme les fréquences elles-mêmes, le spectre $g(\omega, a)$ dépend de a .

La Fig. 1 donne les fonctions $g(\omega, a)$ pour trois valeurs de a , toutes inférieures à la valeur limite a_L de la maille.

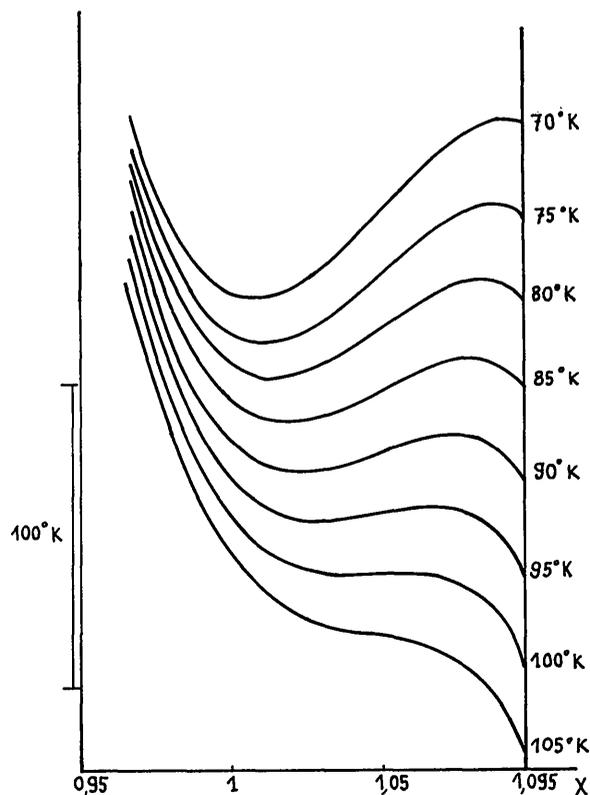


Fig. 2. Energie libre $F(T, a)/k$ par atome en °K, krypton réseau F . Dimension de la maille $a = XR_1/2$; Dimension de la maille à 0°K $-a(0) = 0,980 R_1/2$, Valeur limite de $a - a_L = 1,095 R_1/2$. Sur la Figure l'écart entre les courbes n'est pas respecté.

On remarque que le spectre se rétrécit et glisse vers les basses fréquences lorsque a augmente.

Calcul de l'énergie libre. Evolution du cristal en fonction de la température (réseau F)

La mise en évidence d'une valeur limite a_L de la maille résulte de la seule analyse mathématique de la fonction énergie potentielle φ . On se propose maintenant d'examiner si cette limite peut être atteinte sous l'effet de la dilatation thermique.

On suppose donc le cristal porté à une température T et on cherche à déterminer la dimension réelle $a(T)$ de la maille à cette température. Pour cela, on calcule l'énergie libre $F(a, T)$ fonction des deux variables indépendantes a et T . Cette fonction s'identifie pratiquement avec l'énergie libre fonction des deux variables indépendantes T et V , température et volume. Puis, pour T fixée, on cherche si il existe une valeur de a pour laquelle F est minimum. Si cette valeur existe, on l'identifie à $a(T)$.

Le principe de ce calcul, en soi assez évident, a été exposé en particulier par Leibfried (1965) et Leibfried & Ludwig (1961).

Dans le calcul de $F(a, T)$, on se limite au deuxième ordre dans le développement de φ . Cependant, comme a varie, on tient compte en partie des effets d'anharmonicité. C'est l'approximation quasi-harmonique.

Puisque a varie, il faut retenir le premier terme du développement de φ , d'où l'expression de l'énergie libre:

$$F(a, T) = \varphi(a) + kT \sum_{\mathbf{k}q} \log \left\{ 2 \operatorname{sh} \frac{\hbar \omega_q(\mathbf{k}, a)}{2kT} \right\}.$$

Le calcul de $F(a, T)$ ne présente aucune difficulté dès lors que l'on connaît les $\omega_q(\mathbf{k}, a)$ ou la fonction $g(\omega, a)$. Les calculs sont faits de cinq en cinq degrés K entre 0 et 200°K et pour 40 valeurs de a dont 34 sont inférieures à a_L . Le temps nécessaire pour l'ensemble de ces calculs sur ordinateur IBM 370 est de l'ordre de la minute.

Sur la Fig. 2 sont portées quelques-unes des courbes obtenues. L'énergie libre est exprimée en F/k par atome.

Deux méthodes de sommation ont été utilisées. Pour $T=0^\circ\text{K}$ les $\omega_q(\mathbf{k}, a)$ sont prises une à une, tandis que pour $T \neq 0^\circ\text{K}$, on a fait appel à la fonction $g(\omega, a)$, les fréquences étant regroupées en 256 valeurs. Cette méthode moins précise a été adoptée pour réduire le temps de calcul. La comparaison des résultats obtenus permet d'estimer l'erreur commise sur F lorsqu'on emploie la méthode approchée au lieu de la méthode exacte. L'erreur relative est d'environ 10^{-3} .

Pour ne pas surcharger la figure, on n'a pas tracé les courbes pour $T < 70^\circ\text{K}$. Elles ont toutes l'allure de paraboles avec un minimum bien marqué. La valeur de la maille $a(T)$ augmente régulièrement de $0,98 R_1/2$ pour $T=0^\circ\text{K}$ à $1,005 R_1/2$ pour $T=65^\circ\text{K}$.

A partir de $T=70^\circ\text{K}$, on note un changement im-

portant de la forme des courbes. Un deuxième point à dérivée nulle apparaît qui est cette fois un maximum. La courbe atteint la frontière du domaine de stabilité mécanique en décroissant. L'écart des valeurs de F entre le minimum et le maximum diminue lorsque T augmente, et s'annule à $T=100^\circ\text{K}$. Au delà, la courbe est constamment décroissante.

Pour $T < 85^\circ\text{K}$, la valeur de $F(T, a_L)$, valeur de F sur la frontière du domaine de stabilité mécanique, reste supérieure à la valeur atteinte au premier point à dérivée nulle, minimum qui définit $a(T)$.

Pour $T > 90^\circ\text{K}$, c'est sur la frontière que F atteint sa plus petite valeur. On peut aussi noter que $a(T)$ continue d'augmenter avec T et vaut $1,025 R_1/2$ à 95°K .

Les courbes n'ont pas été prolongées au-delà de la frontière définie par l'apparition de $B_k(a)$ négatifs. En reportant les valeurs calculées, on verrait une remontée très rapide des courbes qui traduit simplement le fait que seuls les B_k positifs ont été retenus.

De même que la stabilité d'un équilibre mécanique est liée à l'existence d'un minimum de l'énergie potentielle, la stabilité d'un équilibre thermodynamique dépend des minimums possibles d'un potentiel thermodynamique dont le choix est imposé par les variables indépendantes du système. Lorsque les variables indépendantes sont la température et le volume, c'est l'énergie libre que tient ce rôle.

L'interprétation du réseau de courbes est alors tout-à-fait simple. A basse température, on constate l'existence d'un équilibre stable qui subsiste tant que T reste inférieure à 85°K . Entre 85 et 90°K , cet équilibre devient métastable, en raison de l'apparition de points d'énergie libre plus basse sur la frontière. L'état métastable s'efface progressivement et disparaît complètement au-dessus de 100°K . Cette température marque donc la limite extrême d'existence du solide. Mais le solide peut disparaître avant, en fait dès que l'équilibre devient métastable.

Ce calcul avait été entrepris dans le but de mettre à l'épreuve sur un cas assez simple des formules établies pour des cas plus généraux. Les motifs qui ont fait choisir le krypton sont de deux sortes:

- le potentiel d'interaction de deux atomes est assez bien connu et ne dépend que de la distance, ce qui est une simplification notable bien qu'elle ne soit pas impérative;

- le motif cristallin ne comporte qu'un atome.

Ceci permet d'obtenir les B_k sous une forme analytique assez simple pour qu'il soit possible de prévoir leur changement de signe lorsque a augmente, changement qui n'est pas *a priori* évident. On peut donc écrire le programme en conséquence et s'assurer qu'il ne s'agit pas d'une simple erreur de calcul. Ce recoupe-

ment n'est pas superflu puisque l'existence de B_k négatifs entraîne l'instabilité mécanique du cristal et a donc des conséquences physiques profondes.

La valeur de la maille pour laquelle cette instabilité apparaît laisse penser que ce phénomène n'est pas étranger au mécanisme de la fusion. Le calcul de mécanique statistique renforce cette opinion en montrant que la limite de stabilité peut être atteinte à des températures comparables à la température de fusion (117°K pour le krypton).

L'approximation quasi-harmonique que l'on a utilisée n'a pas que l'avantage d'être aisément manipulable. Elle traduit aussi très correctement une hypothèse physique: l'amplitude de vibration des atomes autour de leur position d'équilibre reste petite à toute température, les positions d'équilibre variant elles-mêmes avec la température.

Le cristal peut disparaître parce que sous l'effet de la dilatation thermique il atteint la zone d'instabilité mécanique, sans que les atomes s'écartent jamais beaucoup de leur position d'équilibre.

Les conclusions que nous avons présentées sont très largement qualitatives. On peut tout de même souligner que les grands traits du réseau des courbes $F(T, a)$ ont été constamment retrouvés au cours des calculs effectués qui ont couvert une grande variété de données numériques. On peut aussi penser que ces propriétés de l'énergie libre ne sont pas spécifiques à l'approximation quasi-harmonique mais qu'un réseau de courbes analogues apparaîtrait également à la suite de calculs plus élaborés, tenant mieux compte des effets d'anharmonicité. Il y aurait donc lieu d'en faire une analyse plus approfondie du point de vue de la stabilité thermodynamique intrinsèque de la phase solide.

On a vérifié que diverses grandeurs calculées à partir de $F(T, a)$ - chaleur spécifique et $a(T)$ - se comparaient bien aux valeurs expérimentales, mais seulement pour s'assurer de la vraisemblance des résultats. Une discussion plus poussée mettrait en cause à la fois le choix du potentiel et l'approximation utilisée; Pollack (1964); Losee & Simmons (1968.)

Références

- GRINDLAY, J. & HOWARD, R. (1965). *Lattice Dynamics*, pp. 129-134. Edité par R. F. WALLIS. Oxford: Pergamon Press.
- LEIBFRIED, G. (1965). *Lattice Dynamics*, pp. 237-245. Edité par R. F. WALLIS. Oxford: Pergamon Press.
- LEIBFRIED, G. & LUDWIG, W. (1961). *Solid State Phys.* **12**, 275-444.
- LOSEE, D. L. & SIMMONS, R. O. (1968). *Phys. Rev.* **172**, 944-957.
- POLLACK, G. L. (1964). *Rev. Mod. Phys.* **36**, 748-791.
- SOULARD, A. (1971). Thèse. Paris.