

РАСЧЕТ ТЕПЛОЕМКОСТИ И СРЕДНЕКВАДРАТИЧНЫХ СМЕЩЕНИЙ ПО ФОНОННЫМ СПЕКТРАМ ДЛЯ КРИСТАЛЛОВ С ОЦК И ГЦК РЕШЕТКОЙ

В.Е. Холодовский, И.О. Мачихина, Е.А. Кульченков

Исследуется динамика моноатомных кубических кристаллических решеток под воздействием межатомных сил, имеющих ван-дер-ваальсовскую природу. В адиабатическом приближении получена и решена система уравнений, описывающая колебания моноатомных ОЦК и ГЦК решеток, реализован принцип длинных волн, что позволило выразить силовые константы динамической модели через упругие константы рассматриваемого вещества и произвести расчеты фононных спектров, температурных зависимостей теплоемкости и среднеквадратичных смещений для некоторых кристаллов с ОЦК и ГЦК решеткой.

Ключевые слова: динамическая модель, диполь, кристаллическая решетка, упругие константы, фононный спектр, теплоемкость, среднеквадратичное смещение.

Введение

Как известно, динамические процессы, происходящие в веществе, так или иначе определяются тем, каким образом взаимодействуют между собой отдельные атомы.

В настоящее время существуют два подхода к построению количественного описания механизма межатомного взаимодействия, позволяющего построить динамическую модель и произвести необходимые расчеты - первопринципный и полуэмпирический. Первый основан на определении волновых функций электронов в кристалле и последующем решении уравнения Шредингера для системы электронов и ядер (или ионных остовов) всего кристалла. Однако решение подобной задачи осложняется наличием огромного числа взаимодействующих частиц и практически невозможно без каких-либо упрощений и привлечения эмпирических поправок или свободных параметров. Все это так или иначе приводит к исчезновению самой сути первопринципного подхода. Полуэмпирический подход имеет ряд возможностей для своей реализации и тем самым сохраняет свою актуальность по сей день. При его использовании важно определить механизм межатомного взаимодействия таким образом, чтобы, во-первых, построенная на его основе динамическая модель не приводила к сверхсложным расчетам, а ее выводы давали достаточно хорошее совпадение с экспериментом, и, во-вторых, не исключалась возможность расчета параметров модели из первых принципов.

Настоящая работа представляет собой продолжение исследований, начатых в [1] и [2], где была построена динамическая модель для ОЦК и ГЦК кристаллических решеток, использующая силы межатомного взаимодействия, имеющие ван-дер-ваальсовскую природу, и произведены расчеты дисперсионных кривых и фононных спектров для ряда элементов 1-5 групп таблицы Д.И. Менделеева без каких бы то ни было подгоночных параметров.

Согласно принципам, сформулированным в этих работах, атом кристалла рассматривается как структурированный объект, состоящий из ионного остова и электронов на внешних оболочках. Считается, что остов колеблется как единое целое, а колебания электронов на внешних оболочках сводятся к колебаниям их центра заряда. Положение центра заряда внешних электронных оболочек (в.э.о.) атома A определяется взаимным расположением его остова и остовов его соседей, находящихся на первой и второй координационных сферах, и не обязано совпадать с положением остова атома A . В результате внутри атома наводится дипольный момент, действующий с некоторой силой на его остов. На остов атома действует сила, вызванная излучением диполей остальных атомов решетки, которая, изменяя положение центра заряда в.э.о., наводит в атоме A дополнительный дипольный момент, частично экранирующий эту силу. Атом A , представляющий собой динамический диполь, излучает электромагнитную энергию, которую можно рассматривать как работу силы реакции на его излучение. Как показано в [3], в первом приближении

сила реакции пропорциональна плечу диполя. В состоянии термодинамического равновесия на любом временном промежутке средняя энергия, поглощаемая атомом, совпадает со средней энергией, излучаемой им. Данное условие будет выполнено, если считать, что внешняя, частично экранированная, кулоновская сила уравнивается силой реакции. Тогда движение остова атома будет происходить лишь под действием силы внутреннего диполя, наведенного соседними атомами и имеющего квантово-механическую природу своего возникновения.

В настоящей работе получено и решено уравнение динамики для ГЦК решетки с учетом фактора её плотной упаковки и малого порядка симметрии относительно оси вращения в направлении [110]. В отличие от работ [1,2], здесь считается, что перекрытие электронных оболочек возможно лишь между атомами, лежащими друг относительно друга на первой координационной сфере, при этом степени перекрытия электронных оболочек при тангенциальных перемещениях атомов в направлении [100] и [110] отличаются друг от друга. С использованием принципа длинных волн определены силовые константы динамической модели и произведены расчеты фононных спектров, а также температурных зависимостей теплоемкости и среднеквадратичных смещений. Используя результаты работ [1, 2], также рассчитаны температурные зависимости теплоемкости и среднеквадратичных смещений для некоторых элементов с ОЦК решеткой.

1. Уравнение динамики ГЦК решетки

Рассмотрим моноатомную кристаллическую решетку и обозначим через μ – массу остова каждого ее атома, через q – его заряд и пусть $\beta = q^2 / 4\pi\epsilon_0$.

Пусть Λ – какое-нибудь множество индексов, с помощью которого можно занумеровать все атомы решетки. Для каждого $\xi \in \Lambda$ обозначим через A_ξ соответствующий атом решетки, через P_ξ – узел, являющийся положением равновесия атома A_ξ , а через u_ξ – смещение остова атома A_ξ из положения равновесия в некоторый момент времени t . Обозначим, далее, через $S_l(\xi)$ – множество индексов из Λ , нумерующих атомы решетки, находящиеся на l -й координационной сфере атома A_ξ . Пусть $A_{\xi'}$ – атом, соседний с атомом A_ξ . Перемещение остовов атомов A_ξ и $A_{\xi'}$ относительно друг друга вызывает изменение степени перекрытия орбиталей их в. э. о., что приводит к возникновению у этих атомов соответствующих дипольных моментов.

Обозначим через $e_{\xi\xi'}$ единичный направляющий вектор вектора $P_\xi P_{\xi'}$, а через $w_{\xi\xi'} = u_{\xi'} - u_\xi$ – вектор относительного перемещения остовов атомов A_ξ и $A_{\xi'}$. Пусть $r_{\xi\xi'} = e_{\xi\xi'} \langle e_{\xi\xi'}, w_{\xi\xi'} \rangle$ – радиальная, а $\tau_{\xi\xi'} = w_{\xi\xi'} - r_{\xi\xi'}$ – тангенциальная составляющие вектора $w_{\xi\xi'} = -w_{\xi\xi'}$, где в скобках обозначено скалярное произведение векторов $e_{\xi\xi'}$ и $w_{\xi\xi'}$. В случае ГЦК решетки тангенциальная составляющая $\tau_{\xi\xi'}$ может быть разложена на два слагаемых $\tau_{\xi\xi'}^1$ и $\tau_{\xi\xi'}^2$, где вектор $\tau_{\xi\xi'}^1$ направлен вдоль одной из координатных осей, а вектор $\tau_{\xi\xi'}^2$ ортогонален векторам $r_{\xi\xi'}$ и $\tau_{\xi\xi'}^1$. В этом случае плечо дипольного момента $p_{\xi\xi'}$, наведенного в атоме A_ξ со стороны атома $A_{\xi'}$, лежащего на его первой координационной сфере, может быть определено формулой

$$p_{\xi\xi'} = \kappa_{1r} r_{\xi\xi'} + \kappa_{1t} \tau_{\xi\xi'}^1 + \kappa_{2t} \tau_{\xi\xi'}^2, \quad (1)$$

где κ_{1r} , κ_{1t} , κ_{2t} – числовые параметры, постоянные для данного кристалла.

Плечо p_ξ полного дипольного момента, наведенного в атоме A_ξ со стороны всех его соседей, вычисляется путем суммирования по всем соседним атомам:

$$p_\xi = \sum_{\xi' \in S_1(\xi)} p_{\xi\xi'}. \quad (2)$$

В формуле (2) удобно от суммирования по координационной сфере перейти к суммированию по полусфере. Для этого обозначим через $A_{\bar{\xi}}$ атом, соседний к A_ξ , противоположно расположенный по отношению к атому $A_{\xi'}$. Тогда формула (2) может быть записана так:

$$P_{\xi} = \sum_{\xi' \in \bar{S}_1(\xi)} (P_{\xi\xi'} + P_{\xi\xi'}^{-}), \quad (3)$$

где $\bar{S}_1(\xi)$ – какая-нибудь полусфера координационной сферы $S_1(\xi)$.

С учетом сказанного выше и работы [2] в состоянии термодинамического равновесия уравнение движения остова атома принимает вид

$$m\ddot{\mu}_{\xi} = -\frac{\beta}{\alpha} P_{\xi}, \quad (4)$$

где α – поляризуемость атома.

Будем считать, что рассматриваемый кристалл имеет форму куба, содержащего n^3 элементарных кубических ячеек, и обозначим через a параметр решетки. Положим $N = \{1, 2, \dots, 2n\}$ и зададим в пространстве систему кристаллографических координат $Oxyz$ с единичными направляющими векторами e_x, e_y, e_z координатных осей так, чтобы положение каждого узла $P = P_{ijk}$ решетки могло быть задано по формуле

$$OP_{ijk} = \frac{a}{2}(ie_x + je_y + ke_z), \quad (5)$$

где $i, j, k \in N$ – некоторый набор чисел. Обозначим через Λ подмножество в N^3 , образованное всеми такими наборами (i, j, k) , для которых формула (5) определяет узел решетки. Тогда для ГЦК решетки

$$\Lambda = \{(i, j, k) \in N^3 \mid \text{сумма } i + j + k \text{ нечетна}\}.$$

Положение равновесия каждого атома $A_{\xi'}$, находящегося на первой координационной сфере атома A_{ξ} , лежит в некоторой плоскости (100), проходящей через узел P_{ξ} . Тем самым, множество индексов $S_1(\xi)$ распадается на три составляющих $S_{1x}(\xi)$, $S_{1y}(\xi)$, $S_{1z}(\xi)$, где, например, при $\xi' \in S_{1x}(\xi)$ узел $P_{\xi'}$ лежит в плоскости, ортогональной оси Ox . Пусть $\xi' \in S_{1x}(\xi)$, а $w_{\xi'\xi, x}$, $w_{\xi'\xi, y}$, $w_{\xi'\xi, z}$ – проекции вектора $w_{\xi'\xi}$ на координатные оси. Тогда $\tau_{\xi\xi'}^1 = w_{\xi'\xi, x}e_x$, а формула (1) принимает вид

$$P_{\xi\xi'} = \kappa_{1r}r_{\xi\xi'} + \kappa_{1l}w_{\xi'\xi, x}e_x + \kappa_{2l}(w_{\xi'\xi, y}e_y + w_{\xi'\xi, z}e_z - r_{\xi\xi'}) = (\kappa_{1r} - \kappa_{2l})r_{\xi\xi'} + \kappa_{1l}w_{\xi'\xi, x}e_x + \kappa_{2l}(w_{\xi'\xi, y}e_y + w_{\xi'\xi, z}e_z). \quad (6)$$

В других случаях аналогичные формулы получаются путем круговой перестановки индексов.

Подставляя (1) в (4), полагая $\sigma_{1r} = \beta\kappa_{1r}/\alpha$, $\sigma_{1l} = \beta\kappa_{1l}/\alpha$, $\sigma_{2l} = \beta\kappa_{2l}/\alpha$ и занося знак «-» под знак суммы, приходим к уравнению

$$\begin{aligned} m\ddot{\mu}_{\xi} = & \sum_{\xi' \in S_{1x}(\xi)} [(\sigma_{1r} - \sigma_{2l})(e_{\xi\xi'}, w_{\xi\xi'})e_{\xi\xi'} + \sigma_{1l}w_{\xi\xi', x}e_x + \sigma_{2l}(w_{\xi\xi', y}e_y + w_{\xi\xi', z}e_z)] + \\ & + \sum_{\xi' \in S_{1y}(\xi)} [(\sigma_{1r} - \sigma_{2l})(e_{\xi\xi'}, w_{\xi\xi'})e_{\xi\xi'} + \sigma_{1l}w_{\xi\xi', y}e_y + \sigma_{2l}(w_{\xi\xi', x}e_x + w_{\xi\xi', z}e_z)] + \\ & + \sum_{\xi' \in S_{1z}(\xi)} [(\sigma_{1r} - \sigma_{2l})(e_{\xi\xi'}, w_{\xi\xi'})e_{\xi\xi'} + \sigma_{1l}w_{\xi\xi', z}e_z + \sigma_{2l}(w_{\xi\xi', x}e_x + w_{\xi\xi', y}e_y)] \end{aligned} \quad (7)$$

Пусть $\xi = (i, j, k) \in \Lambda$ и $\xi' = (i', j', k') \in S_1(\xi)$. Положим $\varepsilon_{ii'} = i' - i$, $\varepsilon_{jj'} = j' - j$, $\varepsilon_{kk'} = k' - k$, $\rho = \sqrt{2}$. Тогда вектор $e_{\xi\xi'}$, указывающий направление от узла P_{ξ} к узлу $P_{\xi'}$, равен $e_{\xi\xi'} = (\varepsilon_{ii'}e_x + \varepsilon_{jj'}e_y + \varepsilon_{kk'}e_z)/\sqrt{2}$. Выражая проекцию уравнения (7) на ось Ox и используя суммирование по полусферам, приходим к уравнению:

$$\begin{aligned} m\ddot{\mu}_{\xi, x} = & \sum_{\xi' \in S_{1x}(\xi)} \sigma_{1l}(w_{\xi\xi', x} + w_{\xi\xi'}^{-}, x) + \frac{1}{2} \sum_{\xi' \in S_{1y}(\xi)} \{(\sigma_{1r} + \sigma_{2l})(w_{\xi\xi', x} + w_{\xi\xi'}^{-}, x) + (\sigma_{1r} - \sigma_{2l})\varepsilon_{ii'}\varepsilon_{kk'}(w_{\xi\xi', z} + w_{\xi\xi'}^{-}, z)\} + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\xi' \in S_{1z}(\xi)} \{(\sigma_{1r} + \sigma_{2l})(w_{\xi\xi', x} + w_{\xi\xi'}^{-}, x) + (\sigma_{1r} - \sigma_{2l})\varepsilon_{ii'}\varepsilon_{jj'}(w_{\xi\xi', y} + w_{\xi\xi'}^{-}, y)\}. \end{aligned} \quad (8)$$

Проекция уравнения (7) на другие координатные оси получаются аналогично.

Принцип длинных волн

Рассмотрим уравнение (8), считая, что оно описывает колебания в длинноволновом диапазоне. В этом случае колебания решетки могут быть заданы функцией $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{u}_\xi(t)$, которая плавно меняется при изменении аргумента $\mathbf{r} = OP_\xi$ на величину порядка межатомного расстояния. Пусть $P_{\xi'}$ – один из узлов, соседних к P_ξ . Положим $\Delta\mathbf{r} = P_\xi P_{\xi'}$. Тогда $\mathbf{u}_{\xi'} = \mathbf{u}(\mathbf{r} + \Delta\mathbf{r}, t)$, $w_{\xi\xi',x} = \mathbf{u}(\mathbf{r} + \Delta\mathbf{r}, t) - \mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$. Для вычисления приращений проекций функции $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ на координатные оси при переходе в соседний узел решетки можно воспользоваться формулой Тейлора до дифференциалов второго порядка. Считая момент времени t постоянным и опуская его в обозначениях, получим

$$w_{\xi\xi',x} = u_x(\mathbf{r} + \Delta\mathbf{r}) - u_x(\mathbf{r}) = \nabla u_x \Delta\mathbf{r} + \frac{1}{2} \langle \Delta\mathbf{r}, (\nabla' u_x) \Delta\mathbf{r} \rangle, \quad (9)$$

$$w_{\xi\xi',x} + w_{\xi\xi'',x} = \langle \Delta\mathbf{r}, (\nabla' u_x) \Delta\mathbf{r} \rangle. \quad (10)$$

где ∇u_x – градиент функции u_x , а $(\nabla' u_x)$ – матрица, строки которой соответственно равны $\nabla \frac{\partial u_x}{\partial x}$, $\nabla \frac{\partial u_x}{\partial y}$, $\nabla \frac{\partial u_x}{\partial z}$.

Для произвольного узла решетки, положение которого определяется вектором \mathbf{r} , вектор $\Delta\mathbf{r}$ смещения в положение соседнего узла равен

$$\Delta\mathbf{r} = \Delta\mathbf{r}_{\xi\xi'} = \frac{a}{2} (\varepsilon_{ii'} \mathbf{e}_x + \varepsilon_{jj'} \mathbf{e}_y + \varepsilon_{kk'} \mathbf{e}_z).$$

Подставляя $\Delta\mathbf{r}$ в выражение $\langle \Delta\mathbf{r}, (\nabla' u_x) \Delta\mathbf{r} \rangle$, приходим к равенству

$$\begin{aligned} \langle \Delta\mathbf{r}, (\nabla' u_x) \Delta\mathbf{r} \rangle = & \frac{a^2}{4} \left\{ \varepsilon_{ii'}^2 \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + \varepsilon_{jj'}^2 \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \varepsilon_{kk'}^2 \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} + 2\varepsilon_{ii'} \varepsilon_{jj'} \frac{\partial^2 u_x}{\partial x \partial y} + \right. \\ & \left. + 2\varepsilon_{ii'} \varepsilon_{kk'} \frac{\partial^2 u_x}{\partial x \partial z} + 2\varepsilon_{jj'} \varepsilon_{kk'} \frac{\partial^2 u_x}{\partial y \partial z} \right\}. \end{aligned} \quad (11)$$

Подставляя равенства (10), (11) и подобные им в (8), приходим к уравнению

$$\mu \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} = \frac{a^2}{4} \left\{ 2(\sigma_{1r} + \sigma_{2l}) \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + (\sigma_{1r} + 2\sigma_{1l} + \sigma_{2l}) \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} \right) + 2(\sigma_{1r} - \sigma_{2l}) \left(\frac{\partial^2 u_y}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial x \partial z} \right) \right\}. \quad (12)$$

Согласно принципу длинных волн [4], уравнение (12) должно переходить в классическое уравнение распространения упругих волн деформаций в кристаллах. В проекциях на ось Ox для ГЦК решетки это уравнение имеет вид [5]:

$$\mu \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} = a^2 \left(\frac{aC_{11}}{4} \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + \frac{aC_{44}}{4} \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} \right) + \frac{a(C_{12} + C_{44})}{4} \left(\frac{\partial^2 u_y}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial x \partial z} \right) \right), \quad (13)$$

где C_{11} , C_{12} , C_{44} – упругие константы рассматриваемого вещества.

Сравнивая уравнение (12) с (13), приходим к соотношениям между коэффициентами динамической модели и упругими константами для ГЦК решетки:

$$\sigma_{1r} = \frac{a}{4} (C_{11} + C_{12} + C_{44}), \quad \sigma_{1l} = \frac{a}{4} (2C_{44} - C_{11}), \quad \sigma_{2l} = \frac{a}{4} (C_{11} - C_{12} - C_{44}). \quad (14)$$

Расчет фоновых спектров и теплоемкости

Согласно общепринятым представлениям будем искать решение уравнения (4) динамики решетки в виде бегущих волн, заданных формулой

$$\mathbf{u}_\xi = u_\xi(\mathbf{r}, t) \mathbf{g},$$

где $\xi = (i, j, k) \in \Lambda$, $\mathbf{r} = \frac{a}{2}(ie_x + je_y + ke_z)$ – радиус-вектор узла решетки, $u_\xi = \sin(\mathbf{K}\mathbf{r} - \omega t)$ (или $u_\xi = \cos(\mathbf{K}\mathbf{r} - \omega t)$), $\mathbf{g} = g_x\mathbf{e}_x + g_y\mathbf{e}_y + g_z\mathbf{e}_z$ – единичный вектор, указывающий направление поляризации волны, а $\mathbf{K} = \frac{2\pi}{na}(k_x\mathbf{e}_x + k_y\mathbf{e}_y + k_z\mathbf{e}_z)$ – волновой вектор.

Пусть P_ξ – какой-либо узел решетки, \mathbf{r}_ξ – его радиус-вектор, а $P_{\xi'}$ и $P_{\bar{\xi}'}$ – два соседних противоположно расположенных к нему узла. Пусть далее $\Delta\mathbf{r}_{\xi\xi'} = P_{\xi'} - P_\xi = \frac{a}{2}(\varepsilon_{i'i'}\mathbf{e}_x + \varepsilon_{j'j'}\mathbf{e}_y + \varepsilon_{k'k'}\mathbf{e}_z)$ – вектор смещения из узла P_ξ в узел $P_{\xi'}$. Тогда

$$w_{\xi\xi'} + w_{\xi\bar{\xi}'} = \{\sin(\mathbf{K}(\mathbf{r}_\xi + \Delta\mathbf{r}_{\xi\xi'}) - \omega t) + \sin(\mathbf{K}(\mathbf{r}_\xi - \Delta\mathbf{r}_{\xi\xi'}) - \omega t) - 2\sin(\mathbf{K}\mathbf{r}_\xi - \omega t)\}\mathbf{g} = -4\sin^2 \frac{\mathbf{K}\Delta\mathbf{r}_{\xi\xi'}}{2} u_\xi, \quad (15)$$

Проецируя равенство (15), например, на ось Ox , получим

$$w_{\xi\xi',x} + w_{\xi\bar{\xi}',x} = -4\sin^2 \frac{\mathbf{K}\Delta\mathbf{r}_{\xi\xi'}}{2} u_\xi g_x = -4u_\xi g_x \sin^2 \frac{\pi(\varepsilon_{i'i'}k_x + \varepsilon_{j'j'}k_y + \varepsilon_{k'k'}k_z)}{2n}. \quad (16)$$

С другой стороны, также справедливо равенство

$$\ddot{u}_{\xi,x} = -\omega^2 u_\xi g_x. \quad (17)$$

С учетом (16), (17) уравнение (8) принимает вид

$$\begin{aligned} \mu\omega^2 g_x &= 4 \sum_{\xi' \in S_{1x}(\xi)} \sigma_{1l} g_x \sin^2 \frac{\pi(\varepsilon_{i'i'}k_x + \varepsilon_{j'j'}k_y + \varepsilon_{k'k'}k_z)}{2n} + \\ &+ 2 \sum_{\xi' \in S_{1y}(\xi)} \{(\sigma_{1r} + \sigma_{2l})g_x + (\sigma_{1r} - \sigma_{2l})\varepsilon_{i'i'}\varepsilon_{k'k'}g_z\} \sin^2 \frac{\pi(\varepsilon_{i'i'}k_x + \varepsilon_{j'j'}k_y + \varepsilon_{k'k'}k_z)}{2n} + \\ &+ 2 \sum_{\xi' \in S_{1z}(\xi)} \{(\sigma_{1r} + \sigma_{2l})g_x + (\sigma_{1r} - \sigma_{2l})\varepsilon_{i'i'}\varepsilon_{j'j'}g_y\} \sin^2 \frac{\pi(\varepsilon_{i'i'}k_x + \varepsilon_{j'j'}k_y + \varepsilon_{k'k'}k_z)}{2n}. \end{aligned} \quad (18)$$

Рассматривая проекции уравнения (7) на другие координатные оси, приходим к системе из трех линейных уравнений относительно неизвестных g_x, g_y, g_z , которая после соответствующих преобразований приводится к виду

$$\begin{aligned} c_x g_x - b_z g_y - b_y g_z &= (\sigma_0 - \lambda) g_x, \\ -b_z g_x + c_y g_y - b_x g_z &= (\sigma_0 - \lambda) g_y, \\ -b_y g_x - b_x g_y + c_z g_z &= (\sigma_0 - \lambda) g_z, \end{aligned} \quad (19)$$

где $c_x + c_y + c_z = 0$, а $\lambda = \mu\omega^2$. Полученная система линейных уравнений является однородной и имеет симметрическую матрицу. Следовательно, ее собственные числа $\gamma = \sigma_0 - \lambda$ действительные, а собственные векторы $\mathbf{g} = g_x\mathbf{e}_x + g_y\mathbf{e}_y + g_z\mathbf{e}_z$, отвечающие различным собственным числам, ортогональны. Для нахождения собственных чисел матрицы системы (19) необходимо решить характеристическое уравнение

$$\gamma^3 + (c_x c_y + c_y c_z + c_x c_z - b_x^2 - b_y^2 - b_z^2)\gamma + b_x^2 c_x + b_y^2 c_y + b_z^2 c_z - c_x c_y c_z + 2b_x b_y b_z = 0. \quad (20)$$

Решая уравнение (20), мы можем найти зависимость частоты бегущей волны от набора чисел k_x, k_y, k_z , определяющих величину и направление волнового вектора \mathbf{K} . При этом наборы чисел k_x, k_y, k_z должны выбираться так, чтобы были учтены все бегущие волны и ни одна из них не повторялась бы дважды. В случае ГЦК решетки можно считать, что $k_x = -n+1, \dots, n$, $k_y = 0, \dots, n-1$, тогда как $k_z = -\left[\frac{n-1}{2}\right], \dots, \left[\frac{n}{2}\right]$. В результате можем найти фоннный спектр кристалла.

Для вычисления фоннного спектра удобно ввести сокращенные обозначения. Положим

$c(k) = \cos \frac{\pi k}{n}$, $s(k) = \sin \frac{\pi k}{n}$. Тогда с учетом формул (14) приходим к следующим выражениям для коэффициентов уравнение (20):

$$\begin{aligned} c_x &= \frac{2a}{3}(C_{11} - C_{44})(2c(k_z)c(k_y) - c(k_x)c(k_y) - c(k_x)c(k_z)), \\ b_x &= a(C_{12} + C_{44})s(k_y)s(k_z), \\ \sigma_0 &= \frac{a}{3}(C_{11} + 2C_{44})(3 - c(k_x)c(k_y) - c(k_y)c(k_z) - c(k_x)c(k_z)), \end{aligned} \quad (21)$$

а остальные коэффициенты вычисляются путем перестановки индексов x, y, z .

Выражения для коэффициентов c_x, b_x, σ_0 в случае ОЦК решетки приведены в [2].

Положим

$$\begin{aligned} -3p &= c_x c_y + c_y c_z + c_x c_z - b_x^2 - b_y^2 - b_z^2, \\ -q &= b_x^2 c_x + b_y^2 c_y + b_z^2 c_z - c_x c_y c_z + 2b_x b_y b_z, \end{aligned}$$

тогда уравнение (20) запишется в виде

$$\gamma^3 - 3p\gamma - q = 0, \quad (22)$$

а его решения выразятся формулой

$$\gamma_m = 2\sqrt{p} \cos \frac{\varphi + 2\pi m}{3}, \quad m = 0, 1, 2,$$

где $\varphi = \arccos \frac{q}{2\sqrt{p^3}}$ (или что то же $\varphi = \frac{\pi}{2} - \arctg \frac{q}{\sqrt{4p^3 - q^2}}$).

Таким образом, частоты фононного спектра выражаются формулой

$$\omega = \sqrt{(\sigma_0 - \gamma_m) / \mu}. \quad (23)$$

Это позволило построить температурные зависимости теплоемкости и среднеквадратичных смещений атомов для ряда веществ с кубической решеткой согласно формулам:

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v = \frac{3N_a h^2}{kT^2} \int_0^{v_{\max}} \frac{e^{h\nu/kT} v^2 g(v) dv}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2}, \quad (24)$$

$$[u^2] = \frac{h}{4\pi^2 \mu} \int_0^{v_{\max}} \frac{g(v) dv}{v(e^{h\nu/kT} - 1)}, \quad (25)$$

где N_a – постоянная Авогадро, h – постоянная Планка, $\nu = \omega / 2\pi$ – циклическая частота моды колебаний, $g(v)dv$ – вероятность обнаружения моды колебаний с частотой ν в интервале $[\nu, \nu + d\nu]$. Если частоту фононного спектра измерять в терагерцах, то формулы (24), (25) приводятся к виду:

$$C_v = \frac{57439,5}{T^2} \int_0^{\tau_{\max}} \frac{e^{48\tau/T} \tau^2 g_1(\tau) d\tau}{(e^{48\tau/T} - 1)^2}, \quad (26)$$

$$[u^2] = \frac{10^{-20}}{m} \int_0^{\tau_{\max}} \frac{g_1(\tau) d\tau}{\tau(e^{48\tau/T} - 1)}, \quad (27)$$

где $\tau = \frac{1}{10^{12}} \nu$, $g_1(\tau) = 10^{12} g(\nu)$, m – атомная масса.

На рис. 1-10 приведены фононные спектры для Al и Si при 4 К, температурные зависимости теплоемкости и среднеквадратичных смещений для этих же элементов и для Na и V при температуре 78 К, исходные данные для расчета которых взяты из работы [2]. Сравнение полученных кривых с экспериментальными данными из [6], [7], как это видно из приведенных рисунков, показывает хорошее соответствие теоретических кривых экспериментальным данным (экспериментальные данные нанесены точками).

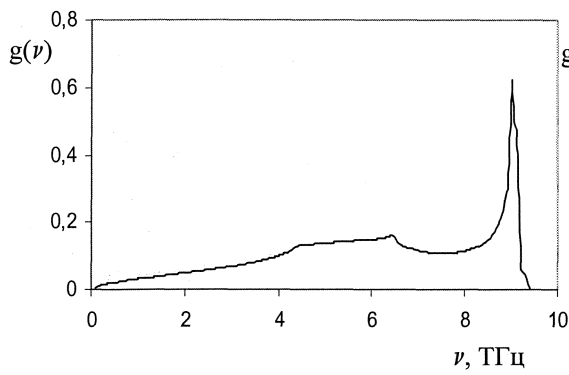


Рис. 1. Фононный спектр Al

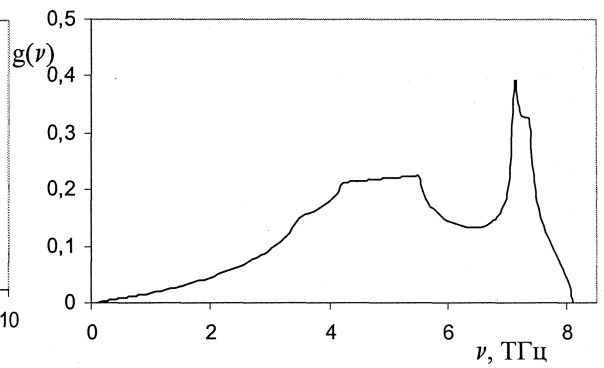


Рис. 2. Фононный спектр Cu

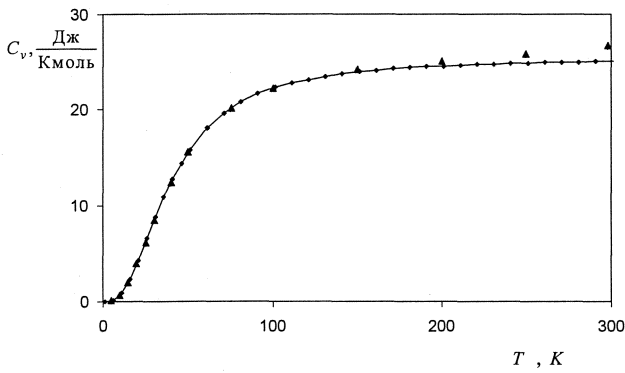


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости для Na

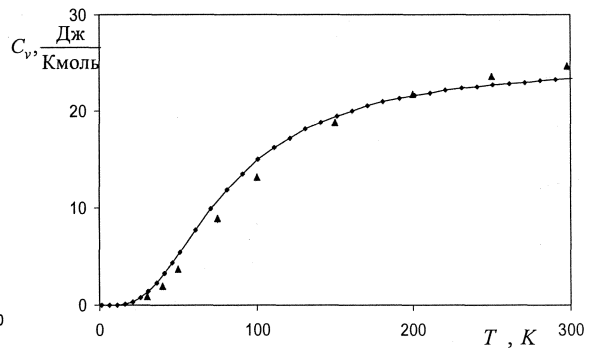


Рис. 4. Температурная зависимость теплоемкости для V

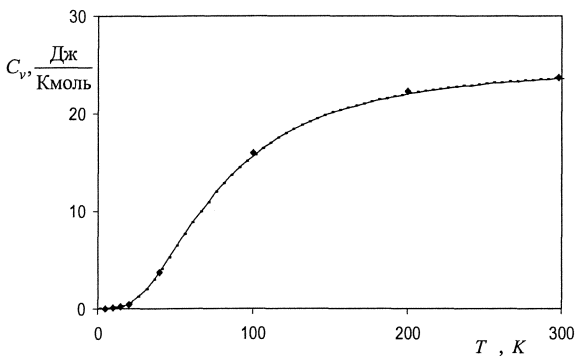


Рис. 5. Температурная зависимость теплоемкости для Cu

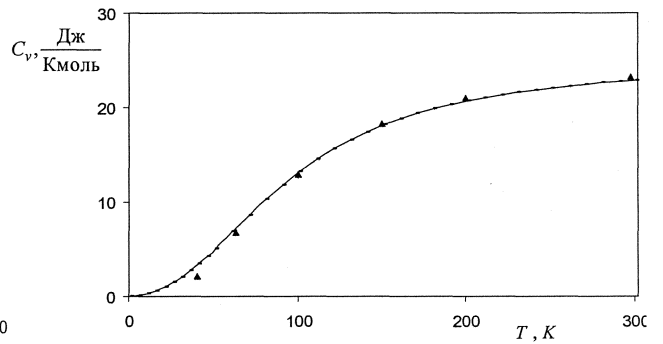


Рис. 6. Температурная зависимость теплоемкости для Al

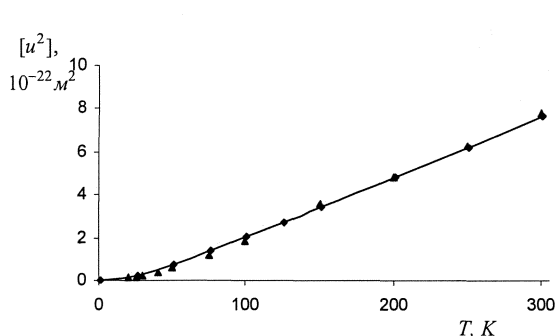


Рис. 7. Среднеквадратичное смещение Na

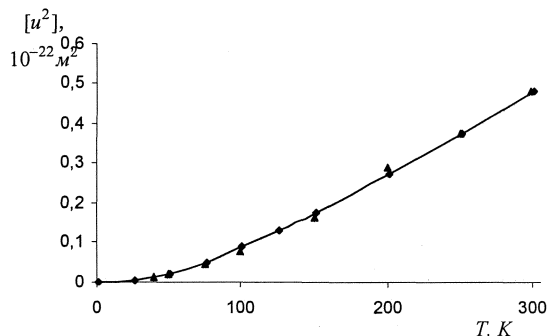


Рис. 8. Среднеквадратичное смещение V

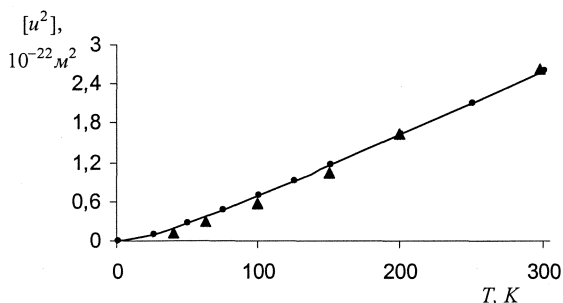


Рис. 9. Среднеквадратичное смещение Al

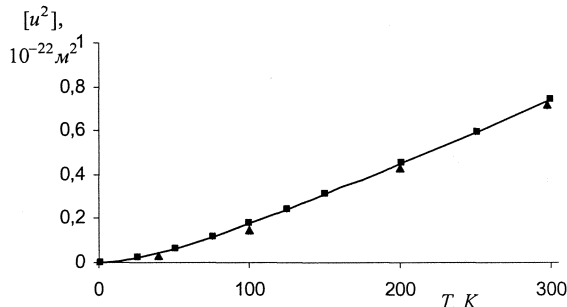


Рис. 10. Среднеквадратичное смещение Cu

Статья выполнена при поддержке программы ФА по образованию «Развитие научного потенциала высшей школы» (грант РНП 2.1.1.7071).

Литература

1. Холодовский, В.Е. Дисперсионные соотношения для кубических кристаллических решеток в модели диполь-дипольных взаимодействий / В.Е. Холодовский, И.О. Мачихина, Е.А. Кульченков // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». - 2009. - Вып. 12.- №10(143).-С.92-99.
2. Холодовский, В.Е. Принцип длинных волн и фоновые спектры кубических кристаллических решеток / В.Е. Холодовский, И.О. Мачихина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». - 2009. - Вып. 1. - № 22. - С. 109-116.
3. Холодовский, В.Е. Поток энергии и сила реакции на излучение подвижного диполя / В.Е. Холодовский, И.О. Сергеева // Вестник БГУ. Серия «Естественные и точные науки». - 2005. - Вып. 12.- № 4(273).- С. 266-268.
4. Борн, М. Динамическая теория кристаллических решеток / М. Борн, К. Хуан. - М.: ИЛ, 1958.-488 с.
5. Киттель, Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. - М.: Наука, 1978. - 792 с.
6. Hultgren, R. Selected values of the thermodynamic properties of the elements / R. Hultgren, P. Desai // American society for metals, Metals Park, Ohio 44073.
7. Справочник. Свойства элементов. Часть 1. Физические свойства / под ред. Г.В. Самсонова - М.: Металлургия, 1976. - 600 с.

Поступила в редакцию 24 декабря 2009 г.

CALCULATION OF HEAT CAPACITY AND MEAN-SQUARE DEVIATIONS ON PHONON SPECTRA FOR CRYSTALS WITH BCC AND FCC LATTICES

The paper considers the dynamics of monatomic cubic crystal lattices under the influence of the interatomic forces of Van der Waals nature. Using the adiabatic approximation, the authors received and solved a system of equations describing vibrations of monatomic bcc and fcc lattices, realized the long-wave principle, which allowed to express the force constants of the dynamical model in terms of elastic constants of a given substance and to calculate phonon spectra and temperature dependences of heat capacity and mean-square deviations for some crystals with bcc and fcc lattices.

Keywords: dynamic model, dipole, crystal lattice, elastic constants, phonon spectrum, heat capacity, mean-square deviation.

Kholodovsky Vladimir Evgenievich is Cand.Sc. (Physics and Mathematics), Associate Professor of the Mathematical Analysis Department, I.G.Petrovsky Bryansk State University.

Холодовский Владимир Евгеньевич - кандидат физико-математических наук, доцент кафедры математического анализа, Брянский государственный университет им. академика И.Г. Петровского.

e-mail: tfbgubry@mail.ru

Machikhina Inna Olegovna is Post-Graduate Student at the Theoretical Physics Department, I.G.Petrovsky Bryansk State University.

Мачихина Инна Олеговна - аспирант кафедры теоретической физики, Брянский государственный университет им. академика И.Г. Петровского.

e-mail: ingibordit@yandex.ru

Kulchenkov Evgeny Aleksandrovich is senior lecturer of General Physics Department, I.G.Petrovsky Bryansk State University.

Кульченков Евгений Александрович - старший преподаватель кафедры общей физики, Брянский государственный университет им. академика И.Г. Петровского.

e-mail: evgeniy2000@mail.ru