УДК 534.1
ББК В312

В. Е. Холодовский, А. А. Сидоров, И. О. Мачихина
г. Брянск, Россия

Расчет теплоемкости и среднеквадратичных смещений по фононным спектрам для инертных газов

Для инертного газа Ar, используя Ван-дер-ваальсовсий механизм взаимодействия и данные по упругим константам, проделаны расчеты дисперсионных кривых, фононного спектра, температурных зависимостей теплоемкости и среднеквадратичного смещения.

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

V. Ye. Kholodovsky, A. A. Sidorov, I. O. Machikhina
Bryansk, Russia

Calculation of Heat Capacity and Mean-square Displacements in the Phonon Spectra for Rare Gases

The authors calculated the dispersion curves, phonon spectrum, the temperature dependence and the mean square displacement for the inert gas Ar, using the Van der Waals mechanism of interaction and the data on the elastic constants.

Keywords: dynamic model, dipole, crystal lattice, elastic constants, phonon spectrum, specific heat, mean square displacement.

Современные исследования по динамике кристаллических решеток, в частности, инертных газов [1, 3, 4], основаны либо на первых принципах, где эмпирические данные не используются, либо исходят из моделей, данные для которых берутся из эксперимента. Методы, основанные на первых принципах, например, на теории функционала плотности или методе сильной связи, обладают достаточной объективностью, но в силу своей сложности, так или иначе используют упрощения или приближения и не обходятся без свободных параметров. Полуэмпирические методы, например, использование короткодействующего межатомного потенциала типа Леннарда-Джонса, также предполагают знание параметров, однозначное определение которых оказывается затруднительным. При этом в каждом из случаев результаты оказываются приблизительными или не полными. Что же касается механизмов межатомного взаимодействия, то, как таковые, они либо не рассматриваются, либо используются не в полной мере (например, не рассматривается сила реакции внутриатомного диполя на его излучение).

В работах [5–8] в адиабатическом приближении была построена динамическая модель для ОЦК и ГЦК кристаллических решеток, использующая силы межатомного взаимодействия, имеющие Ван-дер-Ваальсовскую природу. Разработанные математические методы позволили произвести расчеты дисперсионных кривых, фононных спектров, температурных зависимостей теплоемкости и среднеквадратичных смещений для ряда элементов 1–5 групп таблицы Д. И. Менделеева, без каких бы то ни было подгоночных параметров. Исходными данными для этого служили значения упругих констант соответствующих веществ. При этом обнаружилось достаточно хорошее соответствие экспериментальным данным.

В настоящей работе в продолжение проведенных исследований проделаны расчеты дисперсионных кривых, фононного спектра, температурной зависимости теплоемкости и среднеквадратичного смещения для кристалла инертного газа Ar.

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 узлы решетки. Для каждого ξҐёлΛ обозначим через A_ξ атом решетки, положение равновесия которого

© Холодовский В. Е., Сидоров А. А., Мачихина И. О., 2011

находится в узле P_ξ, а через u_ξ – смещение остова атома A_ξ из положения равновесия в некоторый момент времени t. Обозначим, далее, через $S_1(\xi)$ множество индексов из Λ, нумерующих ближайшие соседние к A_ξ атомы решетки.

Рассмотрим атом $A_{\xi'}$, соседний с атомом A_ξ. Перемещение остовов атомов A_ξ и $A_{\xi'}$ относительно друг друга вызывает изменение степени перекрытия орбиталей их внешних электронных оболочек, в результате чего у этих атомов наводятся противоположно направленные дипольные моменты. Пусть $\mathbf{e}_{\xi\xi'}$ – единичный направляющий вектор вектора $P_\xi P_{\xi'}$, а $\mathbf{w}_{\xi\xi'} = \mathbf{u}_{\xi'} - \mathbf{u}_\xi$ – вектор относительного перемещения остовов атомов A_ξ и $A_{\xi'}$. Обозначим через $\mathbf{r}_{\xi\xi'} = \mathbf{e}_{\xi\xi'} \langle \mathbf{e}_{\xi\xi'}, \mathbf{w}_{\xi'\xi} \rangle$ радиальную, а через $\boldsymbol{\tau}_{\xi\xi'} = \mathbf{w}_{\xi'\xi} - \mathbf{r}_{\xi\xi'}$ – тангенциальную составляющую вектора $\mathbf{w}_{\xi'\xi} = -\mathbf{w}_{\xi\xi'}$. Тангенциальная составляющая $\boldsymbol{\tau}_{\xi\xi'}$ может быть разложена на два слагаемых $\boldsymbol{\tau}^1_{\xi\xi'}$ и $\boldsymbol{\tau}^2_{\xi\xi'}$, где вектор $\boldsymbol{\tau}^1_{\xi\xi'}$ направлен вдоль одной из координатных осей, а вектор $\boldsymbol{\tau}^2_{\xi\xi'}$ ортогонален векторам $\mathbf{r}_{\xi\xi'}$ и $\boldsymbol{\tau}^1_{\xi\xi'}$. Будем считать, что плечо дипольного момента $\mathbf{p}_{\xi\xi'}$, наведенного в атоме A_ξ со стороны атома $A_{\xi'}$, выражается формулой

$$\mathbf{p}_{\xi\xi'} = \kappa_{1r}\mathbf{r}_{\xi\xi'} + \kappa_{1t}\boldsymbol{\tau}^1_{\xi\xi'} + \kappa_{2t}\boldsymbol{\tau}^2_{\xi\xi'}, \tag{1}$$

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

Плечо $\mathbf{p}_\xi$ полного дипольного момента, наведенного в атоме A_ξ, вычисляется путем суммирования по всем соседним атомам:

$$\mathbf{p}_\xi = \sum_{\xi' \in S_1(\xi)} \mathbf{p}_{\xi\xi'}. \tag{2}$$

Как было показано в работе [4], в состоянии термодинамического равновесия уравнение движения остова атома принимает вид

$$\mu\ddot{\mathbf{u}}_\xi = -\frac{\beta}{\alpha}\mathbf{p}_\xi, \tag{3}$$

где α - поляризуемость атома. Положим $\sigma_{1r} = \beta\kappa_{1r}/\alpha$, $\sigma_{1t} = \beta\kappa_{1t}/\alpha$, $\sigma_{2t} = \beta\kappa_{2t}/\alpha$. Тогда, решая уравнение (3) в континуальном приближении, приходим к равенствам:

$$\sigma_{1r} = \frac{a}{4}(C_{11} + C_{12} + C_{44}), \qquad \sigma_{1t} = \frac{a}{4}(2C_{44} - C_{11}), \qquad \sigma_{2t} = \frac{a}{4}(C_{11} - C_{12} - C_{44}). \tag{4}$$

В общем случае, как показано в [5–7], уравнение (3) сводится к однородной системе трех линейных уравнений, позволяющей по волновому вектору

$$\mathbf{K} = \frac{2\pi}{na}(k_x\mathbf{e}_x + k_y\mathbf{e}_y + k_z\mathbf{e}_z)$$

определить частоты и направления поляризации трех колебательных мод.

Пусть ω - частота, а $\mathbf{g} = g_x\mathbf{e}_x + g_y\mathbf{e}_y + g_z\mathbf{e}_z$ – вектор поляризации искомой колебательной моды. Положим $c(k) = \cos\frac{\pi k}{n}$, $s(k) = \sin\frac{\pi k}{n}$. Тогда частота и координаты вектора поляризации каждой колебательной моды связаны системой уравнений:

$$\begin{aligned} a_x g_x + b_z g_y + b_y g_z &= \mu\omega^2 g_x, \\ b_z g_x + a_y g_y + b_x g_z &= \mu\omega^2 g_y, \\ b_y g_x + b_x g_y + a_z g_z &= \mu\omega^2 g_z, \end{aligned} \tag{5}$$

в которой

$$a_x = 4\sigma_{1t}[1 - c(k_y)c(k_z)] + 2(\sigma_{1r} + \sigma_{2t})[2 - c(k_x)c(k_z) - c(k_x)c(k_y)],$$
$$b_x = 2(\sigma_{1r} - \sigma_{2t})s(k_y)s(k_z).$$

Решая систему (5) и ее характеристическое уравнение для всех допустимых значений волнового вектора, с учетом равенств (4) можно построить дисперсионные кривые для основных направлений, рассчитать фононный спектр и найти температурную зависимость теплоемкости и среднеквадратичных смещений кристалла.

Ниже на рисунках 1–4 приведены дисперсионные кривые, фононный спектр, температурная зависимость теплоемкости и среднеквадратичного смещения для Ar. При этом использовались данные по упругим константам, приведенные в работе [2] и полученные с использованием потенциала 12-9-6. Значения упругих постоянных были взяты при температурах 0 K и 40 K. На рис. 3 расчетные кривые теплоемкости приведены совместно с экспериментальными данными из [9;10], нанесенными точками. На рис. 4 точками отмечены значения среднеквадратичных смещений, рассчитанные по формуле Дебая – Валера, исходя из экспериментальных данных по теплоемкости из [9; 10].

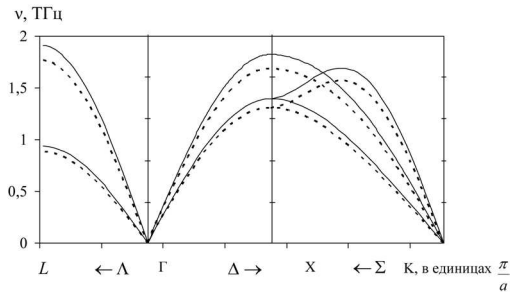

Рис.1. Кривые дисперсии фононов в Ar (сплошные при 0 K, пунктирные при 40 K)

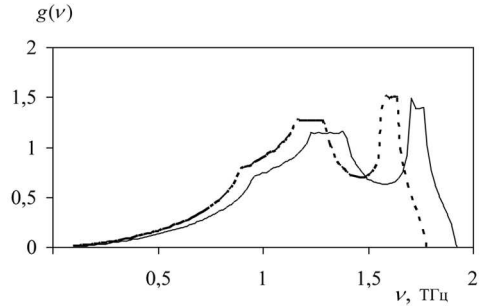

Рис.2. Фононный спектр Ar (сплошные при 0 K, пунктирные при 40)

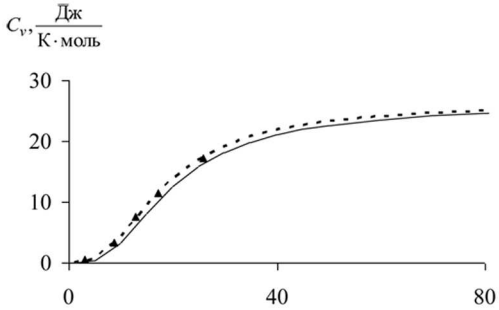

Рис.3.

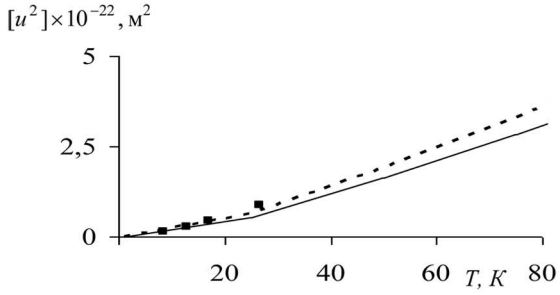

Рис.4. Среднеквадратичное смещение Ar (сплошные при 0 K, пунктирные при 40 K)

Список литературы

1. Зароченцев Е. Е., Троицкая Е. П., Чабаненко В. В. Упругие постоянные кристаллов инертных газов под давлением и соотношение Коши // Физика твердого тела. 2004. Том 46. Вып.2. С. 245–249.

2. Рейсленд Дж. Физика фононов. М.: Мир, 1975. 365 с.

3. Троицкая Е. П., Чабаненко В. В., Горбенко Е. Е. Динамика решетки легких кристаллов инертных газов под давлением // Физика твердого тела. 2009. Том 51. Вып.10. С. 1999–2005.

4. Троицкая Е. П., Чабаненко В. В., Горбенко Е. Е., Кузовой Н.В. Динамика решетки тяжелых кристаллов инертных газов под давлением // Физика твердого тела. 2008. Том 50. Вып.4. С. 696–702.

5. Холодовский В. Е., Мачихина И. О., Кульченков Е. А. Принцип длинных волн и дисперсионные соотношения для кубических кристаллических решеток в модели диполь-дипольных взаимодействий // Известия СамНЦ РАН. Серия «Физика и электроника». 2009. Том 11, №5(31). С. 49–55.

6. Холодовский В. Е., Мачихина И. О., Кульченков Е. А. Дисперсионные соотношения для кубических кристаллических решеток в модели диполь-дипольных взаимодействий // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». 2009. Вып.12. №10(143). С. 92–99.

7. Холодовский В. Е., Мачихина И. О. Принцип длинных волн и фононные спектры кубических кристаллических решеток // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». 2009. Вып.1. №22. С. 109–116.

8. Холодовский В. Е., Мачихина И. О., Кульченков Е. А. Расчет теплоемкости и среднеквадратичных смещений по фононным спектрам для кристаллов с ОЦК и ГЦК решеткой // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». 2010. Вып.2. №9. С. 101–109.

9. Справочник. Свойства элементов. Часть 1. Физические свойства / под ред. Г. В. Самсонова М., «Металлургия». 1976. 600 с.

10. Hultgren R., Desai P. Selected values of the thermodynamic prorerties of the elements // American society for metals, Metals Park, 2001. Ohio 44073.

Рукопись поступила в редакцию 14 апреля 2011 г.