

УДК 534.1

РАСЧЕТ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ ПО УПРУГИМ КОНСТАНТАМ

© 2012 И.О. Мачихина¹, В.Е.Холодовский²

¹Брянский государственный технический университет

²Брянский государственный университет им. академика И.Г. Петровского

Поступила в редакцию 19.12.2012

Для КИГ, используя Ван-дер-Ваальсовский механизм взаимодействия и данные по упругим константам, рассчитаны дисперсионные кривые и кривые температурных зависимостей теплоемкости для Ag, Ne, Kr, Xe при сжатии $\Delta V/V_0 = 0,7$. Для КИГ Kr рассчитаны дисперсионные кривые при давлении 4 ГПа, а также температурные зависимости теплоемкости в интервале давлений 0–8 ГПа. Ключевые слова: динамическая модель, диполь, кристаллическая решетка, упругие константы, дисперсионные кривые, теплоемкость.

Современные исследования по динамике кристаллических решеток, в частности инертных газов [1 – 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, 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. Существенным недостатком данного научного подхода является отсутствие наглядности и достаточной физической прозрачности физических процессов, происходящих во время колебательного движения атомов в кристаллической решетке, т.к. опорной величиной в данных вычислениях является распределение электронной плотности, которая получается из численных решений одноэлектронного уравнения Кона–Шема. При этом необходимым условием реализации указанных вычислений являются условия Борна–Оппенгеймера или адиабатические, разделяющие переменные электронной и ионных подсистем. При вычислении фононных мод в рамках данного метода нет необходимости использования таких классических физических понятий как ион, диполь и т.д. Данное обстоятельство является существенным препятствием на пути наглядности и понимания физической сути процессов, происходящих при вибрации кристаллической решетки. На этом пути незаменимыми являются полумпирические методы.

Полуэмпирические методы, рассматривая разного рода модели взаимодействия между атомами в кристаллической решетке, и используя понятия ион и диполь, позволяют увидеть физическую картину формирования конкретных акустических и оптических мод. При такого рода подходах становятся более физически прозрачными, в частности, механизмы сегнетоэлектрической неустойчивости и электрон-фононного взаимодействия.

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 подгоночных параметров. Исходными данными для этого служили значения упругих констант, атомная масса и параметр решетки соответствующего вещества. При этом обнаружилось достаточно хорошее соответствие экспериментальным данным.

Реализация построенной модели применительно к инертным газам предполагает наличие данных по упругим константам. В работе [9] такие данные получены путем использования комбинированного потенциала Леннарда-Джонса. На основе этих данных в работе [10] произведены расчеты дисперсионных кривых, фононного спектра, температурной зависимости теплоемкости и среднеквадратичных смещений атомов для кристалла инертного газа Ag. В статье [11] приводится зависимость экспериментальных значений модулей Бирча от давления в интервале 0–8 ГПа для Kr, что позволяет по известным формулам

*Мачихина Инна Олеговна, старший преподаватель кафедры общей физики. E-mail: ingibordit@yandex.ru
Холодовский Владимир Евгеньевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры математического анализа. E-mail: tfbgubry@mail.ru*

найти значения упругих констант. В работе [4] проводилось исследование сжатых кристаллов инертных газов Ar, Ne, Kr, Xe в модели Толпыго, явно учитывающей деформацию электронных оболочек. На основе проведенных расчетов фоновых мод для определенных точек зоны Бриллюэна были построены дисперсионные кривые для всех указанных инертных газов при сжатии $\Delta V/V_0 = 0,7$. Это позволяет по значениям дисперсионных кривых на границе зоны Бриллюэна вычислить упругие константы для Ar, Ne, Kr, Xe при указанном сжатии.

В настоящей работе, исходя из полученных данных по упругим константам для КИГ, рассчитаны дисперсионные кривые и кривые температурных зависимостей теплоемкости для Ar, Ne, Kr, Xe при сжатии $\Delta V/V_0 = 0,7$. При этом обнаружилось хорошее согласие с соответствующими данными, приведенными в работах [1, 3, 4]. Для КИГ Kr рассчитаны дисперсионные кривые при давлении 4 ГПа, а также температурные зависимости теплоемкости в интервале давлений 0–8 ГПа.

1. УРАВНЕНИЕ ДИНАМИКИ ГЦК РЕШЕТКИ

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

Представляя кристалл, имеющим форму куба, зададим в пространстве систему кристаллографических координат $Oxyz$ с единичными векторами e_x, e_y, e_z координатных осей, направленными вдоль соответствующих ребер куба так, чтобы положение каждого узла $D = D_{ijk}$ решетки могло быть задано по формуле:

$$OD_{ijk} = \frac{a}{2}(ie_x + je_y + ke_z), \quad (1)$$

где $i, j, k \in N = \{1, 2, \dots, 2n\}$. Обозначим через Λ подмножество в N^3 , образованное всеми такими наборами (i, j, k) , для которых формула (1) определяет узел решетки. Тогда

$$\Lambda = \{(i, j, k) \in N^3 \text{ Сумма } i + j + k \text{ нечетная}\}.$$

Для каждого $\xi = (i, j, k) \in \Lambda$ обозначим через A_ξ атом решетки, положение равновесия которого находится в узле D_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 $e_{\xi\xi'}$ – единичный

направляющий вектор вектора $D_\xi D_{\xi'}$, а $w_{\xi\xi'} = u_{\xi'} - u_\xi$ – вектор относительного перемещения остовов атомов A_ξ и $A_{\xi'}$. Обозначим через $r_{\xi\xi'} = e_{\xi\xi'} \langle e_{\xi\xi'}, w_{\xi\xi'} \rangle$ – радиальную, а через $\tau_{\xi\xi'} = w_{\xi\xi'} - r_{\xi\xi'} e_{\xi\xi'}$ – тангенциальную составляющие вектора $w_{\xi\xi'} = -w_{\xi\xi'}$. 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 $\tau_{\xi\xi'}^1$. Будем считать, что плечо дипольного момента, $p_{\xi\xi'}$, наведенного в атоме $A_{\xi'}$ со стороны атома A_ξ выражается формулой

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

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

Плечо p_ξ полного дипольного момента, наведенного в атоме A_ξ , вычисляется путем суммирования по всем соседним атомам:

$$p_\xi = \sum_{\xi' \in S_1(\xi)} p_{\xi\xi'}. \quad (3)$$

Как было показано в работах [5, 8], в состоянии термодинамического равновесия уравнение движения остова атома принимает вид

$$\mu \ddot{u}_\xi = -\frac{\beta}{\alpha} p_\xi = -\frac{\beta}{\alpha} \sum_{\xi' \in S_1(\xi)} p_{\xi\xi'}, \quad (4)$$

где α – поляризуемость атома.

Положим $\sigma_{1r} = \beta\kappa_{1r}/\alpha$, $\sigma_{1t} = \beta\kappa_{1t}/\alpha$, $\sigma_{2t} = \beta\kappa_{2t}/\alpha$. Учитывая свойство центральной симметрии кристалла, сумму в правой части уравнения (4) можно представить в виде

$$\sum_{\xi' \in S_1(\xi)} p_{\xi\xi'} = \sum_{\xi' \in \bar{S}_1(\xi)} (p_{\xi\xi'} + p_{\xi\xi'}), \quad (5)$$

где $\bar{\xi}' \in S_1(\xi)$ – мультииндекс, нумерующий атом, симметричный к атому $A_{\xi'}$ относительно атома A_ξ , а $\bar{S}_1(\xi)$ – множество мультииндексов, нумерующих какую-либо полусферу первой координатной сферы. Множество $\bar{S}_1(\xi)$ естественным образом распадается на три составляющих: $\bar{S}_{1x}(\xi)$, $\bar{S}_{1y}(\xi)$, $\bar{S}_{1z}(\xi)$, например, первая из которых, нумерует атомы, лежащие в плоскости (100), ортогональной оси Ox . С учетом формул (2), (5) и введенных обозначений уравнение (4) может быть записано так

$$\begin{aligned} \mu \ddot{u}_\xi = & \sum_{\xi' \in \bar{S}_{1x}(\xi)} [(\sigma_{1r} - \sigma_{2t}) \langle e_{\xi\xi'}, (w_{\xi\xi'} + w_{\xi\xi'}) \rangle e_{\xi\xi'} + \sigma_{1t} (w_{\xi\xi',x} + w_{\xi\xi',x}) e_x + \\ & + \sigma_{2t} ((w_{\xi\xi',y} + w_{\xi\xi',y}) e_y + (w_{\xi\xi',z} + w_{\xi\xi',z}) e_z)] + \\ & + \sum_{\xi' \in \bar{S}_{1y}(\xi)} [(\sigma_{1r} - \sigma_{2t}) \langle e_{\xi\xi'}, (w_{\xi\xi'} + w_{\xi\xi'}) \rangle e_{\xi\xi'} + \sigma_{1t} (w_{\xi\xi',y} + w_{\xi\xi',y}) e_y + \\ & + \sigma_{2t} ((w_{\xi\xi',x} + w_{\xi\xi',x}) e_x + (w_{\xi\xi',z} + w_{\xi\xi',z}) e_z)] + \\ & + \sum_{\xi' \in \bar{S}_{1z}(\xi)} [(\sigma_{1r} - \sigma_{2t}) \langle e_{\xi\xi'}, (w_{\xi\xi'} + w_{\xi\xi'}) \rangle e_{\xi\xi'} + \sigma_{1t} (w_{\xi\xi',z} + w_{\xi\xi',z}) e_z + \\ & + \sigma_{2t} ((w_{\xi\xi',x} + w_{\xi\xi',x}) e_x + (w_{\xi\xi',y} + w_{\xi\xi',y}) e_y)] \end{aligned} \quad (6)$$

Решая уравнение (6) в континуальном приближении приходим к равенствам [8]:

$$\begin{aligned} \sigma_{1r} &= \frac{a}{4}(C_{11} + C_{12} + C_{44}), \\ \sigma_{1t} &= \frac{a}{4}(2C_{44} - C_{11}), \\ \sigma_{2t} &= \frac{a}{4}(C_{11} - C_{12} - C_{44}). \end{aligned} \quad (7)$$

В общем случае, как показано в [8], уравнение (6) сводится к однородной системе:

$$\begin{aligned} a_x g_x + b_z g_y + b_y g_z &= \mu \omega^2 g_x, \\ b_z g_x + a_y g_y + b_x g_z &= \mu \omega^2 g_y, \\ b_y g_x + b_x g_y + a_z g_z &= \mu \omega^2 g_z, \end{aligned} \quad (8)$$

позволяющей по волновому вектору

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

из первой зоны Бриллюэна определить частоту ω и направления вектора поляризации $\mathbf{g} = g_x \mathbf{e}_x + g_y \mathbf{e}_y + g_z \mathbf{e}_z$ каждой из трех колебательных мод. Показано, что коэффициенты динамической матрицы выражаются формулами:

$$\begin{aligned} a_x &= 4\sigma_{1r}(1 - c(k_y)c(k_z)) + 2(\sigma_{1r} + \sigma_{2t})(2 - c(k_x)c(k_z) - c(k_x)c(k_y)), \\ b_x &= 2(\sigma_{1r} - \sigma_{2t})s(k_y)s(k_z), \end{aligned}$$

$$\text{где } c(k) = \cos \frac{\pi k}{n}, \quad s(k) = \sin \frac{\pi k}{n}.$$

В настоящей работе в результате решения системы (8) и ее характеристического уравнения для всех допустимых значений волнового вектора с учетом равенств (7), построены дисперсионные кривые для основных кристаллографических направлений и рассчитаны температурные зависимости теплоемкости КИГ: Ar, Ne, Kr, Xe. Дисперсионные кривые и температурные зависимости теплоемкости для указанных КИГ приводятся в сравнении с данными работ [1, 3 – 4] при сжатии $\Delta V/V_0 = 0,7$.

Ниже на рисунках 1 – 6 приведены дисперсионные кривые и температурные зависимости теплоемкости, рассчитанные в рамках предложенной модели для КИГ: Ar, Ne, Kr, Xe при сжатии $\Delta V/V_0 = 0,7$ в сравнении с данными работ [4], [1, 3] соответственно (данные других авторов нанесены точками). Как можно видеть, и те, и другие кривые имеют хорошее согласие. На рис. 7 – 8 приводятся дисперсионные кривые для КИГ Kr при давлении 4 ГПа, а также температурные зависимости теплоемкости в интервале давлений 0–8 ГПа, рассчитанные на основе экспериментальных данных для модулей Бирча [11].

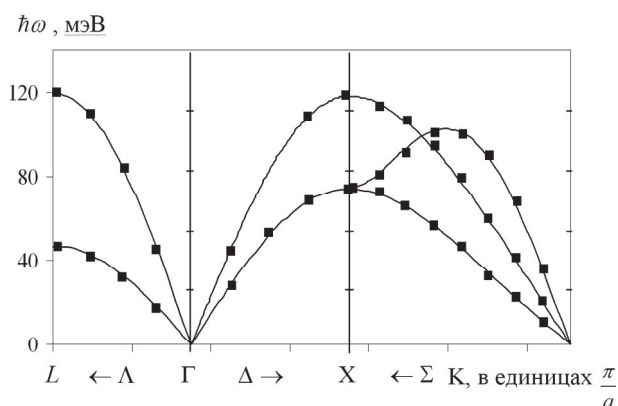


Рис. 1. Кривые дисперсии фононов в Ar при сжатии $\Delta V/V_0 = 0,7$

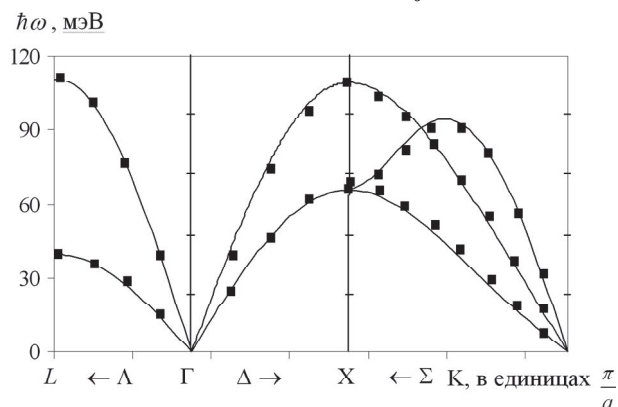


Рис. 2. Кривые дисперсии фононов в Ne при сжатии $\Delta V/V_0 = 0,7$

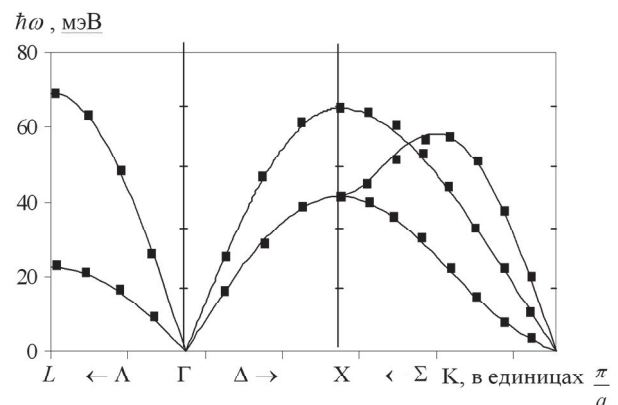


Рис. 3. Кривые дисперсии фононов в Kr при сжатии $\Delta V/V_0 = 0,7$

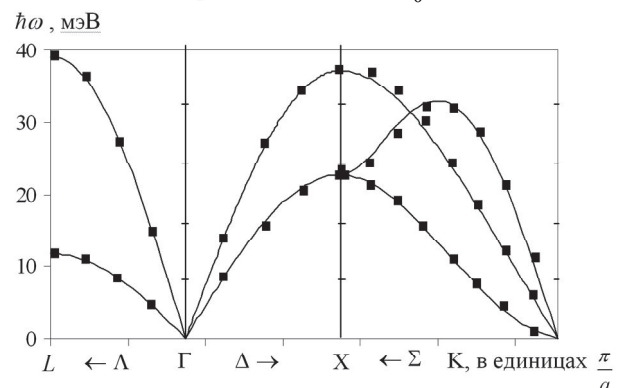


Рис. 4. Кривые дисперсии фононов в Xe при сжатии $\Delta V/V_0 = 0,7$

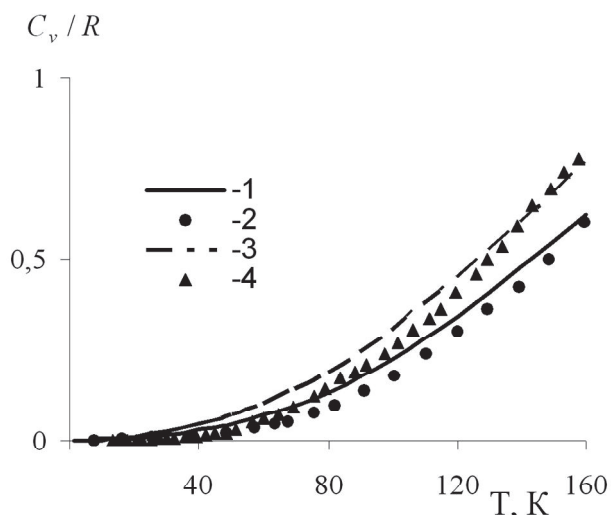


Рис. 5. Температурная зависимость теплоемкости при сжатии $\Delta V/V_0 = 0,7$: 1 – наши расчеты для Ar; 2 – расчет [1] для Ar; 3 – наши расчеты для Ne; 4 – расчет [1] для Ne

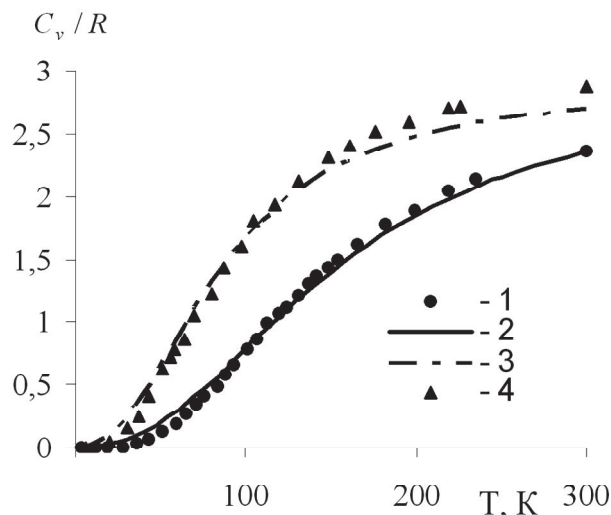


Рис. 6. Температурная зависимость теплоемкости при сжатии $\Delta V/V_0 = 0,7$: 1 – расчет [3] для Kr; 2 – наши расчеты для Kr; 3 – наши расчеты для Xe; 4 – расчет [3] для Xe

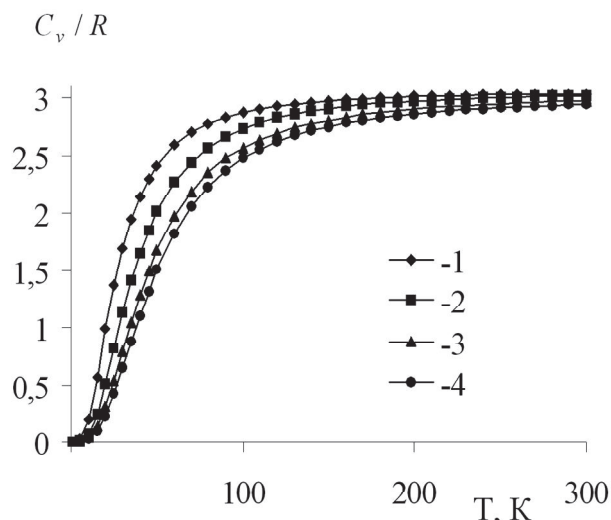


Рис. 8. Кривые дисперсии фононов в Kr при $p = 4$ ГПа

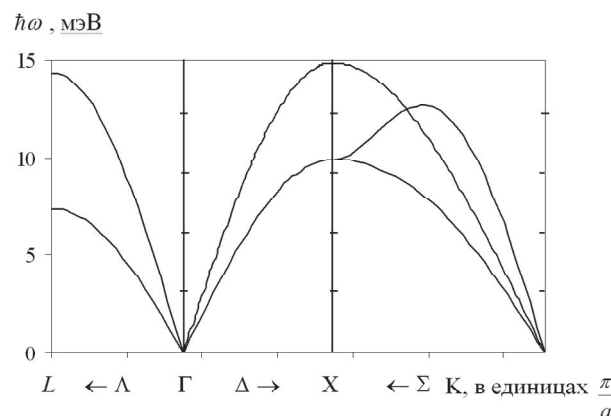


Рис. 7. Температурная зависимость теплоемкости для Kr: 1 – при $p = 2$ ГПа; 2 – при $p = 4$ ГПа; 3 – при $p = 6$ ГПа; 4 – при $p = 8$ ГПа

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. Троицкая Е.П., Чабаненко В.В., Горбенко Е.Е. Фононы и электрон-фононное взаимодействие в кристаллах инертных газов при высоких давлениях // Физика твердого тела. 2007. Том 49, вып.11. С. 2055–2062.
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. Рейсленд Дж. Физика фононов. Москва, Мир, 1975. 365 с.
10. Холодовский В.Е., Сидоров А.А., Мачихина И.О. Расчет теплоемкости и среднеквадратичных смещений по фононным спектрам для инертных газов // Ученые записки Забайкальского государственного гуманитарно-педагогического университета им. Н.Г. Чернышевского. Серия "Физика, математика, техника, технология". 2011. № 3(38). С. 149–151.
11. Shimizu H., Saitoh N, Sasaki S // Phys. Rev. 1998. V. B 57. p. 230.

CALCULATION OF THERMOPHYSICAL PROPERTIES FOR CRYSTALS RARE GASES ON ELASTIC CONSTANTS

© 2012 I.O. Machikhina¹, V.E. Kholodovskij²

¹Bryansk State Technical University

²Bryansk State University named after I.G. Petrovskij

For the crystals rare gases using the Van der Waals mechanism of interaction and data on the elastic constants have calculated the dispersion curves and the temperature dependence of heat capacity for Ar, Ne, Kr, Xe in compression. For the crystal rare gas Kr calculated dispersion curves at a pressure of 4 GPa and temperature dependence of heat capacity in the pressure range 0-8 GPa.

Key words: dynamic model, dipole, crystal lattice, elastic constants, dispersion curves, heat capacity.

Inna Machikhina, Senior Lecturer at the General Physics Department. E-mail: ingibordit@yandex.ru
Vladimir Kholodovskij, Candidate of Physics and Mathematics, Associate Professor at the Mathematical Analysis Department. E-mail: tfbgubry@mail.ru