

УДК 534.1

## ПАРАМЕТРЫ ВНУТРИАТОМНЫХ ДИПОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ В МОДЕЛИ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

© 2014 В.Е. Холодовский<sup>1</sup>, И.О. Мачихина<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Брянский государственный университет им. академика И.Г. Петровского

<sup>2</sup>Брянский государственный технический университет

Поступила в редакцию 24.03.2014

В модели Ван-дер-Ваальсовских взаимодействий получены выражения для усредненных спектральных характеристик внутриатомных диполей для металлов с ОЦК и ГЦК кристаллическими решетками. Выведена формула, выражающая испускательную способность поверхностного слоя кристаллов. Произведены расчеты поправок на электронный вклад в теплоемкость для кристаллов: Na, K, Al, Cu.

*Ключевые слова:* динамическая модель, диполь, кристаллическая решетка, электронный вклад, кулоновская сила, спектральная характеристика, теплоемкость.

В работах [1–5] в адиабатическом приближении была построена динамическая модель, описывающая вибрацию кристаллов инертных газов (КИГ), металлов с ОЦК и ГЦК кристаллическими решетками, а также кристаллов твердых растворов металлов со структурой CsCl. При определении сил межатомного взаимодействия использовался механизм Ван-дер-Ваальсовских связей. Разработанные математические методы позволили произвести расчеты дисперсионных кривых, фононных спектров, температурных зависимостей теплоемкости и среднеквадратичных смещений атомов для КИГ при различных сжатиях, а также для ряда элементов 1 – 5 групп таблицы Д.И. Менделеева. Расчеты производились без использования подгоночных параметров, а исходными данными служили значения упругих констант, атомная масса и параметр решетки соответствующего вещества. Для КИГ в тех случаях, когда данные по упругим константам отсутствовали, использовались экспериментальные данные о значениях дисперсионных кривых на границе зоны Бриллюэна. Полученные результаты обнаружили достаточно хорошее согласие с имеющимися экспериментальными данными.

В работе [6], для кристаллов NiAl, CuZn, FeAl произведены расчеты кривых дисперсии акустических и оптических фононов по основным кристаллографическим направлениям. Полученные результаты обнаружили хорошее соответствие экспериментальным данным и позволили получить уточненные значения упругих констант для

рассматриваемых кристаллов в предположении концентрации атомов обоих сортов в соотношении 50% на 50%.

В работах [5, 7], решая полученное уравнение термодинамического равновесия, произведен расчет параметров теплового движения центров зарядов внешних электронных оболочек (ВЭО) атомов металлов с ОЦК и ГЦК кристаллическими решетками. Это позволило рассчитать эффективный радиус атома, а также получить поправку на электронный вклад в теплоемкость, учитывающую тепловые колебания электронного газа, для кристаллов Na и Al хорошо согласующуюся с экспериментом. Как известно, формула

Э. Ферми, выражающая величину электронного вклада в теплоемкость металлов, дает некоторое (порой существенное) занижение по сравнению с экспериментом. Так, для Li экспериментальное и расчетное значения теплоемкости при 78 К соответственно равны 1,63 и 0,749 ( $\text{мДж} / \text{моль} \cdot \text{К}^2$ ) [8–9], т.е. экспериментальное значение более чем в два раза превышает расчетное. Подобное несоответствие характерно и для ряда других металлов с ОЦК и ГЦК решетками.

В настоящей работе, исходя из уравнения термодинамического равновесия, были получены усредненные спектральные характеристики внутриатомных диполей в металлах, имеющих ОЦК и ГЦК кристаллические решетки. Это позволило получить выражение для испускательной способности поверхностного слоя в рассматриваемых металлах. По своему порядку полученное выражение хорошо согласуется с известной формулой М. Планка, вычисляющей испускательную способность абсолютно черного тела. Здесь также произведены расчеты поправок на электронный вклад в теплоемкость кристаллов: Na, K, Al, Cu и рассчитаны их эффективные радиусы.

*Холодовский Владимир Евгеньевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры математического.*  
E-mail: tfbgubry@mail.ru

*Мачихина Инна Олеговна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики.*  
E-mail: ingibordit@yandex.ru

## 1. СПЕКТРАЛЬНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ВНУТРИАТОМНОГО ДИПОЛЯ

Пусть рассматриваемая монокристаллическая решетка имеет форму куба, содержащего  $n^3$  элементарных кубических ячеек, а  $N_r$  – число атомов в решетке. Положим  $N = \{1, 2, \dots, 2n\}$ .

Зададим в пространстве систему кристаллографических координат  $Oxyz$  с единичными направляющими векторами  $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z$  координатных осей так, чтобы положение каждого узла решетки могло быть задано по формуле:

$$\mathbf{r}_{ijk} = \frac{a}{2} (i\mathbf{e}_x + j\mathbf{e}_y + k\mathbf{e}_z), \quad (1)$$

где  $a$  – параметр решетки, а  $i, j, k \in N$  – некоторый набор чисел. Обозначим через  $\Lambda$  подмножество в  $N^3$ , образованное всеми такими наборами  $\xi = (i, j, k)$ , для которых формула (1) определяет узел решетки.

Считается, что в процессе колебаний атомов металлов в каждом из них наводится внутриатомный диполь, одним из полюсов которого является остов атома, а другим – центр заряда его в.э.о. Обозначим через  $\mathbf{p}_\xi$  плечо дипольного момента атома  $A_\xi$ , наведенного за счет его относительно перемещения с соседними атомами.

На внутриатомный диполь атома  $A_\xi$  действует кулоновская сила  $\mathbf{Q}_\xi$ , наведенная со стороны диполей остальных атомов решетки, в результате чего центр заряда в.э.о. атома  $A_\xi$  и следовательно плечо его дипольного момента, получает некоторое приращение  $\Delta\mathbf{p}_\xi$  и становится равным

$$\mathbf{P}_\xi = \mathbf{p}_\xi + \Delta\mathbf{p}_\xi. \quad (2)$$

Наведенный дополнительный дипольный момент создает частичное экранирование силы  $\mathbf{Q}_\xi$ , с учетом чего внешняя сила, действующая на остов атома, становится равной

$$\mathbf{F}_\xi = \mathbf{Q}_\xi - \beta\Delta\mathbf{p}_\xi / \alpha,$$

где  $\alpha$  – поляризуемость атома,  $q$  – эффективный заряд диполя, а  $\beta = q^2 / 4\pi\epsilon_0$ .

В первом приближении сила реакции  $\mathbf{R}_\xi$  на излучение внутриатомного диполя, приложенная к обоим его полюсам и имеющая на них противоположные направления, пропорциональна плечу диполя и равна [4, 5]

$$\mathbf{R}_\xi = -\frac{2\beta}{3r_{ef}^3} \mathbf{P}_\xi,$$

где  $r_{ef}$  – радиус сферы, плотность потока энергии излучения внутриатомного диполя через которую считается равным работе силы реакции за единицу времени.

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 уравновешивается силой реакции, т.е.

$$0 = \mathbf{F}_\xi + \mathbf{R}_\xi = \mathbf{Q}_\xi - \frac{2\beta}{3r_{ef}^3} \mathbf{P}_\xi - (\beta/\alpha + \frac{2\beta}{3r_{ef}^3}) \Delta\mathbf{p}_\xi. \quad (3)$$

В состоянии термодинамического равновесия уравнение движения остова атома  $A_\xi$  принимает вид [1;5]

$$\mu_o \ddot{\mathbf{u}}_\xi = -\frac{\beta}{\alpha} \mathbf{p}_\xi, \quad (4)$$

где  $\mu_o$  – масса остова; а  $\mathbf{u}_\xi(t)$  – вектор его смещения из положения равновесия в момент времени  $t$ . Решение этого уравнения  $\mathbf{u}_\xi(t)$  представляется в виде суперпозиции отдельных колебательных мод, определяемых волновым вектором

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

целые числа. Область допустимых значений волнового вектора обуславливается требованием цикличности границ. Каждое колебание частоты  $\omega_{K,m}$  и направления поляризации, задаваемого единичным вектором  $\mathbf{g}_{K,m}$ , может быть представлено стоячей волной следующего вида:

$$\mathbf{u}_{\xi,K,m}(t) = A_{K,m} \sin(\mathbf{K}\mathbf{r}_\xi + \psi_{K,m}) \mathbf{g}_{K,m} \times \sin(\omega_{K,m}t + \varphi_{K,m}), \quad m = 1, 2, 3, \quad (5)$$

где  $\mathbf{r}_\xi$  – радиус-вектор узла атома  $A_\xi$ , а  $A_{K,m} \sin(\mathbf{K}\mathbf{r}_\xi + \psi_{K,m})$  – амплитуда одного из трех колебаний, определяемых волновым вектором  $\mathbf{K}$ . Каждое такое колебание является наложением двух колебательных мод, представляющих прямую и обратную бегущие волны, амплитуды которых равны  $A_{K,m}/2$ . Общее число таких колебаний равно  $3N_r/2$ .

Введем сокращенное обозначение, полагая

$$B_{\xi,K,m} = A_{K,m} \sin(\mathbf{K}\mathbf{r}_\xi + \psi_{K,m}). \quad (6)$$

Решение уравнения (4) теперь может быть записано так:

$$\mathbf{u}_\xi(t) = \sum_{K,m} B_{\xi,K,m} \sin(\omega_{K,m}t + \varphi_{K,m}) \mathbf{g}_{K,m}. \quad (7)$$

Вычисляя сумму квадратов амплитуд  $B_{\xi,K,m}$  по всем атомам решетки, получаем:

$$\sum_{\xi \in \Lambda} B_{\xi,K,m}^2 = \frac{1}{2} A_{K,m}^2 N_r. \quad (8)$$

Используя известную формулу Планка, трудно выразить величину  $A_{K,m}^2$ :

$$\frac{1}{8} A_{K,m}^2 = \frac{\hbar}{N_r \mu_o \omega_{K,m} (e^{\hbar\omega_{K,m}/kT} - 1)}. \quad (9)$$

Формула (9) выражает средний квадрат амплитуды одной колебательной моды, поляризованной в направлении вектора  $\mathbf{g}_{K,m}$ , по всем атомам решетки. Если каждый атом рассматривать как осциллятор с тремя степенями свободы, то среднеквадратичное смещение атомов решетки в рассматриваемой моде колебаний выразится формулой:

$$[\mathbf{u}_{K,m}^2] = \frac{\hbar}{3N_r \mu_o \omega_{K,m} (e^{\hbar \omega_{K,m} / kT} - 1)}.$$

Рассмотрим уравнение (4). Используя (7), приходим к равенству:

$$\mathbf{p}_\xi(t) = \frac{\alpha \mu_o}{\beta} \sum_{K,m} \omega_{K,m}^2 B_{\xi,K,m} \times \sin(\omega_{K,m} t + \varphi_{K,m}) \mathbf{g}_{K,m}. \quad (10)$$

Кулоновская сила  $\mathbf{Q}_{\xi\xi'}$ , действующая на остов атома  $A_\xi$  со стороны диполя, наведенного в атоме  $A_{\xi'}$ , в первом приближении выражается известной формулой:

$$\mathbf{Q}_{\xi\xi'} = \frac{\beta}{r_{\xi\xi'}^3} (3 \langle \mathbf{P}_{\xi'}, \mathbf{e}_{\xi\xi'} \rangle \mathbf{e}_{\xi\xi'} - \mathbf{P}_{\xi'}),$$

где  $\mathbf{e}_{\xi\xi'}$  – единичный вектор, указывающий направление от узла атома  $A_\xi$  к узлу атома  $A_{\xi'}$ ,  $r_{\xi\xi'}$  – расстояние между этими узлами, а скобки  $\langle \rangle$  обозначают скалярное произведение векторов.

Тогда кулоновская сила  $\mathbf{Q}_\xi$ , действующая на остов атома  $A_\xi$  со стороны всех остальных атомов решетки, определяется формулой:

$$\mathbf{Q}_\xi = \sum_{i=1}^l \frac{\beta}{r_i^3} \sum_{\xi' \in S_i(\xi)} [3 \langle \mathbf{P}_{\xi'}, \mathbf{e}_{\xi\xi'} \rangle \mathbf{e}_{\xi\xi'} - \mathbf{P}_{\xi'}], \quad (11)$$

где внутренняя сумма выражает составляющую силы  $\mathbf{Q}_\xi$  со стороны  $i$ -й координационной сферы  $S_i(\xi)$ ,  $r_i$  – соответствующее расстояние, а внешнее суммирование ведется по всем координационным сферам атома  $A_\xi$ .

С учетом равенства (2) формула (11) может быть записана так:

$$\mathbf{Q}_\xi = \sum_{i=1}^l \frac{\beta}{r_i^3} \sum_{\xi' \in S_i(\xi)} [3 \langle \mathbf{p}_{\xi'}, \mathbf{e}_{\xi\xi'} \rangle \mathbf{e}_{\xi\xi'} - \mathbf{p}_{\xi'}] + \sum_{i=1}^l \frac{\beta}{r_i^3} \sum_{\xi' \in S_i(\xi)} [3 \langle \Delta \mathbf{p}_{\xi'}, \mathbf{e}_{\xi\xi'} \rangle \mathbf{e}_{\xi\xi'} - \Delta \mathbf{p}_{\xi'}] \quad (12)$$

Обозначим слагаемые в правой части равенства (12) соответственно  $\mathbf{q}_\xi$  и  $\Delta \mathbf{q}_\xi$ . Тогда, согласно (10),  $\mathbf{q}_\xi$  представляется в виде:

$$\mathbf{q}_\xi = \alpha \mu_o \sum_{K,m} \omega_{K,m}^2 \sin(\omega_{K,m} t + \varphi_{K,m}) \times$$

$$\times \sum_{i=1}^l \frac{1}{r_i^3} \sum_{\xi' \in S_i(\xi)} (3 \langle \mathbf{g}_{K,m}, \mathbf{e}_{\xi\xi'} \rangle \mathbf{e}_{\xi\xi'} - \mathbf{g}_{K,m}) B_{\xi,K,m} \quad (13)$$

Рассмотрим сумму:

$$\mathbf{h}_{K,m} = \sum_{i=1}^l \frac{1}{r_i^3} \sum_{\xi' \in S_i(\xi)} (3 \langle \mathbf{g}_{K,m}, \mathbf{e}_{\xi\xi'} \rangle \mathbf{e}_{\xi\xi'} - \mathbf{g}_{K,m}) B_{\xi,K,m}.$$

Непосредственной проверкой нетрудно показать, что справедливо равенство:

$$\mathbf{h}_{K,m} = 2 B_{\xi,K,m} \sum_{i=1}^l \frac{1}{r_i^3} \times$$

$$\times \sum_{\xi' \in S_i(\xi)} (3 \langle \mathbf{g}_{K,m}, \mathbf{e}_{\xi\xi'} \rangle \mathbf{e}_{\xi\xi'} - \mathbf{g}_{K,m}) \cos(K \Delta \mathbf{r}_{\xi\xi'}). \quad (14)$$

где  $\Delta \mathbf{r}_{\xi\xi'}$  – вектор сдвига от узла атома  $A_\xi$  к узлу атома  $A_{\xi'}$ , а  $\bar{S}_i(\xi)$  – какая-нибудь полусфера  $i$ -й координационной сферы атома  $A_\xi$ .

Сумма в правой части равенства (14) представляет собой линейную операцию над вектором  $\mathbf{g}_{K,m}$ , матрицу которой мы обозначим через  $\hat{H}_K$ . Тогда равенство (13) принимает вид:

$$\mathbf{q}_\xi = 2 \alpha \mu_o \sum_{K,m} \omega_{K,m}^2 \sin(\omega_{K,m} t + \varphi_{K,m}) B_{\xi,K,m} \hat{H}_K \mathbf{g}_{K,m}. \quad (15)$$

Возвращаясь к равенству (3), запишем его как:

$$\mathbf{q}_\xi - \frac{2\beta}{3r_{ef}^3} \mathbf{p}_\xi = (\beta / \alpha + \frac{2\beta}{3r_{ef}^3}) \Delta \mathbf{p}_\xi - \Delta \mathbf{q}_\xi. \quad (16)$$

Согласно (10) и (15) левая часть равенства (16) выражается формулой:

$$\mathbf{q}_\xi - \frac{2\beta}{3r_{ef}^3} \mathbf{p}_\xi = 2 \alpha \mu_o \sum_{K,m} \omega_{K,m}^2 \sin(\omega_{K,m} t + \varphi_{K,m}) \times$$

$$\times B_{\xi,K,m} (\hat{H}_K - \frac{1}{3r_{ef}^3} \hat{E}) \mathbf{g}_{K,m}, \quad (17)$$

где  $\hat{E}$  – единичная матрица, и представляет собой линейную комбинацию стоячих волн  $\sin(\omega_{K,m} t + \varphi_{K,m}) B_{\xi,K,m}$  с векторными коэффициентами. Следовательно, равенство (16) может быть выполнено только в том случае, когда и его правая часть есть та же самая линейная комбинация указанных стоячих волн. В свою очередь, это условие может быть выполнено лишь тогда, когда  $\Delta \mathbf{p}_\xi(t)$  представляется в виде:

$$\Delta \mathbf{p}_\xi(t) = \sum_{K,m} \sin(\omega_{K,m}t + \varphi_{K,m}) B_{\xi,K,m} \Delta \mathbf{d}_{K,m} . \quad (18)$$

где  $\Delta \mathbf{d}_{K,m}$  – безразмерный вектор, указывающий направление поляризации соответствующей стоячей волны.

Вычисляя второе слагаемое  $\Delta \mathbf{q}_\xi$  в правой части формулы (12), аналогично формуле (15), приходим к равенству:

$$\Delta \mathbf{q}_\xi(t) = 2\beta \sum_{K,m} \sin(\omega_{K,m}t + \varphi_{K,m}) B_{\xi,K,m} \hat{H}_K \Delta \mathbf{d}_{K,m} . \quad (19)$$

Приравнивая соответствующие коэффициенты правой и левой частей равенства (16), получим:

$$\begin{aligned} \alpha \mu_o \omega_{K,m}^2 (\hat{H}_K - \frac{1}{3r_{ef}^3} \hat{E}) \mathbf{g}_{K,m} &= \\ &= \beta \left( \left( \frac{1}{3r_{ef}^3} + \frac{1}{2\alpha} \right) \hat{E} - \hat{H}_K \right) \Delta \mathbf{d}_{K,m} . \end{aligned}$$

Обозначим через  $\hat{G}_K$  – матрицу, обратную к  $\left( \frac{1}{3r_{ef}^3} + \frac{1}{2\alpha} \right) \hat{E} - \hat{H}_K$ . Тогда

$$\Delta \mathbf{d}_{K,m} = \frac{\mu_o \omega_{K,m}^2}{2\beta} (\hat{G}_K - 2\alpha \hat{E}) \mathbf{g}_{K,m} . \quad (20)$$

Подставляя (20) в (18) и суммируя с (10), согласно (2), получаем

$$\mathbf{P}_\xi = \sum_{K,m} \frac{\mu_o \omega_{K,m}^2}{2\beta} \hat{G}_K \mathbf{g}_{K,m} \sin(\omega_{K,m}t + \varphi_{K,m}) B_{\xi,K,m} . \quad (21)$$

Положим

$$\mathbf{d}_{K,m} = \frac{\mu_o \omega_{K,m}^2}{2\beta} \hat{G}_K \mathbf{g}_{K,m} . \quad (22)$$

Тогда  $\mathbf{d}_{K,m}$  – безразмерный вектор, а формула (21) принимает вид:

$$\mathbf{P}_\xi = \sum_{K,m} \sin(\omega_{K,m}t + \varphi_{K,m}) B_{\xi,K,m} \mathbf{d}_{K,m} = \sum_{K,m} \mathbf{P}_{\xi,K,m} , \quad (23)$$

где

$$\mathbf{P}_{\xi,K,m}(t) = B_{\xi,K,m} \sin(\omega_{K,m}t + \varphi_{K,m}) \mathbf{d}_{K,m} . \quad (24)$$

## 2. УСРЕДНЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВНУТРИАТОМНОГО ДИПОЛЯ

Рассмотрим колебание, заданное по формуле (24). Средний квадрат плеча внутриатомного диполя по времени и по всем атомам решетки для данных  $\mathbf{K}$  и  $m$ , очевидно, выражается формулой:

$$[\mathbf{P}_{K,m}^2] = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{TN_r} \int_0^T \left( \sum_{\xi \in \Lambda} \mathbf{P}_{\xi,K,m}^2(t) \right) dt .$$

Вычисляя правую часть, с учетом формул (8), (9) приходим к равенству:

$$\begin{aligned} [\mathbf{P}_{K,m}^2] &= \frac{1}{4} A_{K,m}^2 \mathbf{d}_{K,m}^2 = \\ &= \frac{2\hbar \mathbf{d}_{K,m}^2}{N_r \mu_o \omega_{K,m} (e^{\hbar \omega_{K,m} / kT} - 1)} . \end{aligned} \quad (25)$$

Согласно (23), средний квадрат плеча внутриатомного диполя выражается формулой:

$$[\mathbf{P}^2] = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{TN_r} \int_0^T \left( \sum_{\xi \in \Lambda} \left( \sum_{K,m} \mathbf{P}_{\xi,K,m}(t) \right)^2 \right) dt .$$

Для вычисления подынтегрального выражения поменяем в нем порядок суммирования. Тогда

$$\sum_{\xi \in \Lambda} \mathbf{P}_\xi^2 = \sum_K \sum_{L, \xi \in \Lambda} \sum_{m,l=1}^3 \langle \mathbf{P}_{\xi,K,m}, \mathbf{P}_{\xi,L,l} \rangle .$$

Если  $\mathbf{K} \neq \mathbf{L}$ , то, как нетрудно проверить, внутренняя сумма по  $\xi$  равна нулю. Поэтому

$$\sum_{\xi \in \Lambda} \mathbf{P}_\xi^2 = \sum_K \sum_{\xi \in \Lambda} \sum_{m,l=1}^3 \langle \mathbf{P}_{\xi,K,m}, \mathbf{P}_{\xi,K,l} \rangle .$$

Нетрудно также проверить, что:

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \sum_{m,l=1}^3 \langle \mathbf{P}_{\xi,K,m}(t), \mathbf{P}_{\xi,K,l}(t) \rangle dt &= \\ = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \left( \sum_{m=1}^3 \mathbf{P}_{\xi,K,m}^2(t) \right) dt &= \frac{1}{2} \sum_{m=1}^3 B_{\xi,K,m}^2 \mathbf{d}_{K,m}^2 . \end{aligned}$$

Таким образом, справедливо равенство

$$[\mathbf{P}^2] = \frac{1}{4} \sum_{K,m} A_{K,m}^2 \mathbf{d}_{K,m}^2 .$$

Согласно формуле (9), окончательно получаем

$$[\mathbf{P}^2] = \frac{2\hbar}{\mu_o N_r} \sum_{K,m} \frac{\mathbf{d}_{K,m}^2}{\omega_{K,m} (e^{\hbar \omega_{K,m} / kT} - 1)} . \quad (26)$$

Вернемся к формуле (24) и рассмотрим вектор

$$\mathbf{P}_{\xi,K,m}''(t) = -\omega_{K,m}^2 B_{\xi,K,m} \sin(\omega_{K,m}t + \varphi_{K,m}) \mathbf{d}_{K,m} .$$

Подобно тому, как были получены формулы (25), (26), приходим к выражениям:

$$[\mathbf{P}_{K,m}''^2] = \frac{2\hbar \omega_{K,m}^3 \mathbf{d}_{K,m}^2}{N_r \mu_o (e^{\hbar \omega_{K,m} / kT} - 1)} , \quad (27)$$

$$[\mathbf{P}''^2] = \frac{2\hbar}{N_r \mu_o} \sum_{K,m} \frac{\omega_{K,m}^3 \mathbf{d}_{K,m}^2}{(e^{\hbar\omega_{K,m}/kT} - 1)}. \quad (28)$$

Воспользуемся теперь известной формулой из электродинамики [9], выражающей плотность энергии излучаемой диполем. Согласно этой формуле, полная энергия, излучаемая составляющей  $\mathbf{P}_{\xi,K,m}$  внутриатомного диполя за единицу времени, равна:

$$W_{\xi,K,m} = \frac{2\beta}{3c^3} (\mathbf{P}_{\xi,K,m}'')^2.$$

Усредняя по времени и по всем атомам решетки, согласно (27), приходим к выражению для средней энергии, излучаемой в единицу времени каждым отдельным атомом решетки на частоте  $\omega_{K,m}$  в пределах полного телесного угла:

$$[W_{K,m}] = \frac{4\beta \cdot \hbar \omega_{K,m}^3 \mathbf{d}_{K,m}^2}{3N_r c^3 \mu_o (e^{\hbar\omega_{K,m}/kT} - 1)}. \quad (29)$$

Рассмотрим в кристалле плоскость (100). Плотность заполнения ее атомами в случае ОЦК и ГЦК решеток соответственно равна  $1/a^2$  и  $2/a^2$ . Тогда плотность энергии, излучаемой атомами такой поверхности с единицы ее площади в пределах телесного угла  $2\pi$ , например, в случае ОЦК решетки выразится формулой:

$$R_{K,m} = \frac{4\beta \cdot \hbar \omega_{K,m}^3 \mathbf{d}_{K,m}^2}{3N_r a^2 c^3 \mu_o (e^{\hbar\omega_{K,m}/kT} - 1)}. \quad (30)$$

Пусть равенство  $\mathbf{d}_{K,m} = \mathbf{d}(\omega_{K,m})$  выражает зависимость вектора  $\mathbf{d}_{K,m}$  от частоты  $\omega_{K,m}$ , а функция  $3N_r g(\omega)$  представляет плотность состояний ОЦК решетки. Тогда плотность энергии излучения рассматриваемой плоскости, приходящаяся на интервал частот  $d\omega$ , выразится формулой:

$$dR(\omega, T) = \frac{4\beta \cdot \hbar \omega^3 g(\omega) \mathbf{d}^2(\omega) d\omega}{a^2 c^3 \mu_o (e^{\hbar\omega/kT} - 1)}.$$

Положим

$$r(\omega, T) = \frac{4\beta \cdot \hbar \omega^3 g(\omega) \mathbf{d}^2(\omega)}{a^2 c^3 \mu_o (e^{\hbar\omega/kT} - 1)}. \quad (31)$$

По своему смыслу функция  $r(\omega, T)$  представляет испускательную способность поверхностного слоя грани ОЦК кристаллической решетки, ориентированной в направлении (100). Сравнивая выражение (31) с известной формулой Планка для испускательной способности абсолютно черного тела

$$f(\omega, T) = \frac{\hbar \omega^3}{4\pi^2 c^2 (e^{\hbar\omega/kT} - 1)},$$

нетрудно убедиться в том, что эти величины приблизительно одного и того же порядка.

### 3. ПОПРАВКА НА ЭЛЕКТРОННЫЙ ВКЛАД В ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Обозначим через  $\mathbf{v}_{\xi}$  смещение из положения равновесия центра заряда в.э.о. атома  $A_{\xi}$  в некоторый момент времени. Тогда

$$\mathbf{v}_{\xi} = \mathbf{u}_{\xi} - \mathbf{P}_{\xi}.$$

Откуда согласно (2), (7), получаем

$$\mathbf{v}_{\xi} = \sum_{K,m} (\mathbf{g}_{K,m} - \mathbf{d}_{K,m}) \sin(\omega_{K,m}t + \varphi_{K,m}) B_{\xi,K,m}. \quad (32)$$

Как показано в работах [5,7], энергия такого колебания выражается формулой

$$E_{\xi}^e = \sum_{K,m} \frac{\mu_e \omega_{K,m}^2 (\mathbf{g}_{K,m} - \mathbf{d}_{K,m})^2}{2} B_{\xi,K,m}^2. \quad (33)$$

где  $\mu_e$  – эффективная масса минусового полюса внутриатомного диполя.

Проводя аналогичные рассуждения, как и в [5, 7], приходим к выражению для полной энергии центров зарядов в.э.о. атомов кристалла:

$$\begin{aligned} E^e &= \mu_e N_r \sum_{K,m} \frac{\omega_{K,m}^2 (\mathbf{g}_{K,m} - \mathbf{d}_{K,m})^2 A_{K,m}^2}{4} = \\ &= \frac{2\mu_e \hbar}{\mu_o} \sum_{K,m} \frac{\omega_{K,m} (\mathbf{g}_{K,m} - \mathbf{d}_{K,m})^2}{e^{\hbar\omega_{K,m}/kT} - 1}. \end{aligned} \quad (34)$$

Вычисляя волновой вектор  $\mathbf{K}$  в единицах  $2/a$ , введем для его координат следующие обозначения:  $\xi = \pi k_x / n$ ;  $\eta = \pi k_y / n$ ;  $\zeta = \pi k_z / n$ . Тогда  $\omega_{K,m}$  представляется в виде функции  $\omega_{K,m} = \omega_m(\xi, \eta, \zeta)$ , аналогично для  $\mathbf{d}_{K,m}$ ,  $\mathbf{g}_{K,m}$ . В формуле (34) можно перейти от суммирования к интегрированию по области  $\Pi$ , которая в случае ОЦК и ГЦК решеток определяется соответственно равенствами:  $\Pi = [0, \pi] \times [0, \pi] \times [0, \pi]$ ,  $\Pi = [-\pi, \pi] \times [0, \pi] \times [-\pi/2, \pi/2]$ . Положим  $dV = \pi^3 / n^3$ . Тогда выражение для поправки на электронный вклад в энергию и теплоемкость одного моля вещества в случае ОЦК решетки принимают вид:

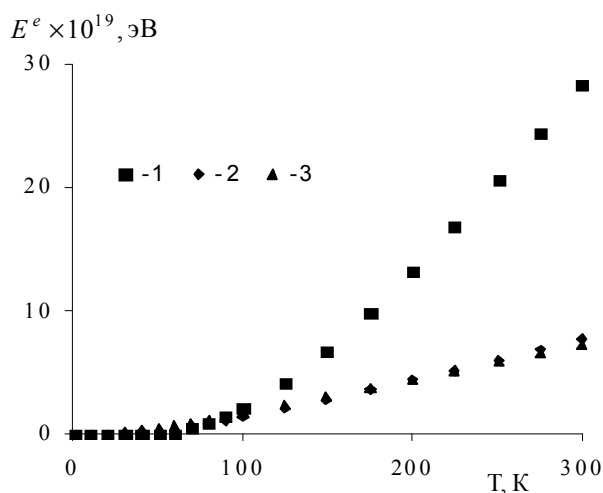
$$\begin{aligned} E^e &= \frac{2\mu_e \hbar N_a}{\mu_o \pi^3} \iiint_{\Pi} \left\{ \frac{\omega_1 |\mathbf{g}_1 - \mathbf{d}_1|^2}{(e^{\hbar\omega_1/kT} - 1)} + \right. \\ &\left. + \frac{\omega_2 |\mathbf{g}_2 - \mathbf{d}_2|^2}{(e^{\hbar\omega_2/kT} - 1)} + \frac{\omega_3 |\mathbf{g}_3 - \mathbf{d}_3|^2}{(e^{\hbar\omega_3/kT} - 1)} \right\} dV; \end{aligned} \quad (35)$$

$$C_v^e = \left( \frac{\partial E^e}{\partial T} \right)_v = \frac{2\mu_e \hbar^2 N_a}{\mu_0 \pi^3 k T^2} \iiint_{\Pi} \left\{ \frac{\omega_1^2 |\mathbf{g}_1 - \mathbf{d}_1|^2 e^{\hbar\omega_1/kT}}{(e^{\hbar\omega_1/kT} - 1)^2} + \frac{\omega_2^2 |\mathbf{g}_2 - \mathbf{d}_2|^2 e^{\hbar\omega_2/kT}}{(e^{\hbar\omega_2/kT} - 1)^2} + \frac{\omega_3^2 |\mathbf{g}_3 - \mathbf{d}_3|^2 e^{\hbar\omega_3/kT}}{(e^{\hbar\omega_3/kT} - 1)^2} \right\} dV. \quad (36)$$

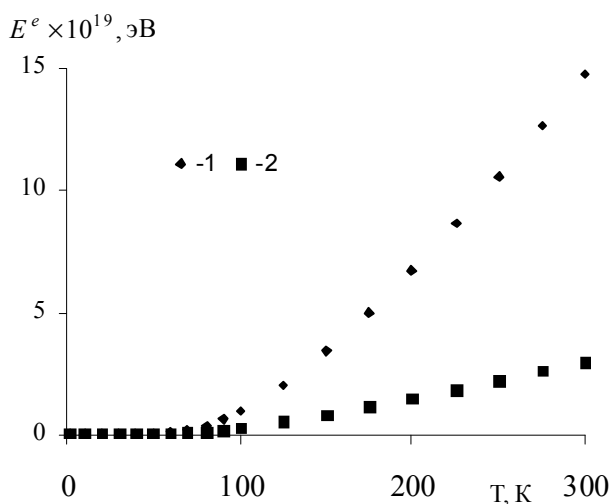
Аналогично выглядят формулы для ГЦК решетки. Вычисление соответствующих величин производилось в зависимости от одного вариационного параметра, названного эффективным радиусом атома  $r_{ef}$ . Значения которого определялись таким образом, чтобы соответствующая поправка к теор-

**Таблица 1.** Удельная электронная теплоемкость и эффективный радиус атома для элементов с ОЦК и ГЦК решетками

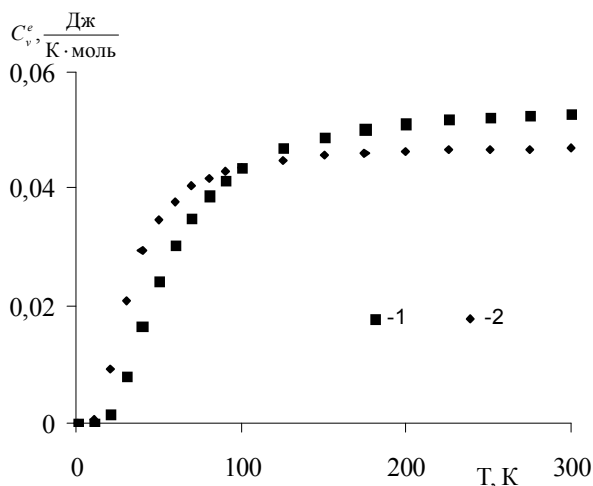
Вещество	T, К	$\gamma_{расч}$ , мДж/моль·К <sup>2</sup>	$\gamma_{расч}$ , мДж/моль·К <sup>2</sup> с учетом поправки	$\gamma_{эксп}$ , мДж/моль·К <sup>2</sup>	$r_{ef}$ , в единицах параметра решетки
Li	78	0,749	1,64	1,67	0,395
Na	78	1,094	1,43	1,39	0,49
K	83	1,668	2,18	2,14	0,48
Al	298	0,912	1,36	1,35	0,34
Cu	293	0,605	0,691	0,695	0,26



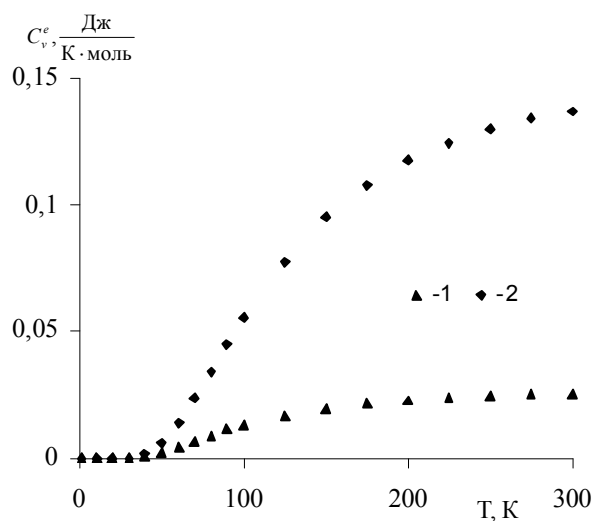
**Рис. 1.** Температурная зависимость поправки на электронный вклад в энергию кристаллов: 1 – Li; 2 – Na; 3 – K



**Рис. 2.** Температурная зависимость поправки на электронный вклад в энергию кристаллов: 1 – Al; 2 – Cu



**Рис. 3.** Температурная зависимость поправки на электронный вклад в теплоемкость кристаллов: 1 – Na; 2 – K



**Рис. 4.** Температурная зависимость поправки на электронный вклад в теплоемкость кристаллов: 1 – Cu; 2 – Al

решеточным данным по электронной теплоемкости металлов обеспечивала наилучшее приближение к экспериментальным данным (табл. 1).

Ниже на рис. 1–2 приведены температурные зависимости поправки на электронный вклад в энергию для Li, Na при 78 К, K при 83 К, Al и Cu при 298 К и 293 К соответственно, на рис. 3–4 – температурные зависимости поправки на электронный вклад в теплоемкость для Na, K, Al и Cu при соответствующих температурах.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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. 2009. Т. 11. № 5(31). С. 49–55.
2. 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.
3. Мачихина И.О., Холодовский В.Е. Расчет теплофизических свойств кристаллов инертных газов по упругим константам // Известия СамНЦ РАН. 2012. Т. 14. № 4. С. 116–120.
4. Холодовский В.Е., Сидоров А.А. Поток энергии и сила реакции на излучение внутриатомного диполя // Ученые записки ЗабГГПУ. 2012. №3(44). С. 141–144.
5. Мачихина И.О. Динамика кубических кристаллов в модели Ван-дер-Ваальсовских связей: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Брянск, 2011. 198 с.
6. Холодовский В.Е., Краюшкина Е.Ю. Дисперсионные соотношения для кристаллов твердых растворов со структурой CsCl // Ученые записки ЗабГУ. 2013. №3(50). С. 121–131.
7. Холодовский В.Е., Мачихина И.О., Кульченков Е.А. Поправка на электронный вклад в теплоемкость металлов в модели Ван-дер-Ваальсовских взаимодействий // Вестник БГТУ. 2010. №4. С. 115–123.
8. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 792 с.
9. Измайлов С.В. Курс электродинамики. М.: Учпедгиз, 1962. 440 с.

### PARAMETERS OF INTERATOMIC DIPOLES OF METALS IN THE MODEL OF VAN DER WAALS INTERACTION

© 2014 V.E. Kholodovskij<sup>1</sup>, I.O. Machikhina<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Bryansk State University named after I.G. Petrovskij

<sup>2</sup>Bryansk State Technical University

The article provides the context for finding out how van der Waals model is applied to describe average spectral-response characteristics of interatomic dipoles of metals with bcc and fcc crystal lattice. The formula for emission ability from crystal surface has been discovered and changes for electronic contribution on heat capacity for crystals Na, K, Al, Cu have been introduced.

*Key words:* dynamic model, dipole, crystal lattice, electronic contribution, Coulomb force, spectral-response characteristic, heat capacity.

---

Vladimir Kholodovskij, Candidate of Physics and Mathematics,  
Associate Professor at the Mathematical Analysis Department.  
E-mail: tfgubry@mail.ru

Inna Machikhina, Candidate of Physics and Mathematics,  
Associate Professor at the General Physics Department.  
E-mail: ingibordit@yandex.ru