На правах рукописи

Мачихина

Мачихина Инна Олеговна

Динамика кубических кристаллов в модели Ван-дер-Ваальсовских связей

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Москва – 2011

Работа выполнена в ГОУ ВПО «Брянский государственный университет им. академика И.Г. Петровского»

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук, доцент Холодовский Владимир Евге

Официальные оппоненты: доктор физико-математических профессор Ревинский Антон Федор

кандидат физико-математических Долгушин Денис Михайлович

НТБ МГТУ им. Н.Э. Баумана

Ведущая организация: Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

Защита состоится «26» октября 2011 г. в 14 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.141.17 при ГОУ ВПО «Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана» по адресу: 248600, г. Калуга, ул. Баженова, д. 2, МГТУ им. Н.Э. Баумана, Калужский филиал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГТУ им. Н.Э. Баумана, Калужский филиал по адресу: г. Калуга, ул. Баженова, д. 2.

Автореферат разослан «21» сентября 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, канд. техн. наук, доцент С.А. Лоскутов

Общая характеристика работы

Актуальность. Как известно, динамические процессы, происходящие в веществе, так или иначе, определяются тем, каким образом взаимодействуют между собой отдельные атомы. Поэтому для теоретического исследования свойств вещества возникает необходимость адекватного описания механизма межатомного взаимодействия, позволяющего построить динамическую модель и произвести необходимые расчеты.

В настоящее время существуют два подхода к построению такого описания – первопринципный и полуэмпирический. Первый основан на определении волновых функций электронов в кристалле при условии равновесного состояния системы ионных остовов и последующем решении уравнения Шредингера для системы электронов. После решения уравнения для системы электронов считается, что электронная плотность остается статически распределенной, и рассматривается задача о колебаниях ионных остовов в статически распределенной среде электронной плотности. 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 сохраняет свою актуальность и в настоящее время. Традиционные подходы предполагают задание для каждого вещества функций межатомных взаимодействий или функции распределения электронной плотности в кристалле или в молекуле. И те и другие определяются исследователем из физических соображений, а входящие в них параметры находятся из условий совпадения рассчитанных и экспериментально измеренных физических характеристик исследуемого вещества. В конечном счете, задача сводится к решению уравнения динамики решетки в соответствии с динамической теорией М. Борна.

В обоих подходах предполагается, что движение ионных остовов происходит в потенциальной среде, обеспеченной статически распределенной электронной плотностью. Тем самым выпадает из рассмотрения временная зависимость электронной плотности, как реакции на тепловое движение ионных остовов. В результате становится затруднительным определение механизма межатомного взаимодействия, учитывающего временную зависимость электронной плотности, исследование процессов излучения и поглощения отдельно взятого атома, а также определение условий термодинамического равновесия. Возможно, что учет временной зависимости электронной плотности не оказывает существенного влияния на результаты расчетов теплофизических свойств кристаллов ввиду существенной разницы масс электронов и ионных остовов. Однако, при расчете теплофизических свойств электронного газа это

обстоятельство может оказаться весомым. Например, формула Ферми, выражающая электронный вклад в удельную теплоемкость металлов, дает существенное занижение по сравнению с экспериментом. Возможным объяснением такого расхождения является пренебрежение тепловым движением электронного газа. Учет теплового движение электронного газа может оказаться полезным при исследовании процессов излучения, поглощения и теплопередачи в металлах.

Таким образом, становится очевидной актуальность построения динамической модели, в которой был бы определен механизм межатомного взаимодействия, позволяющий описать условия термодинамического равновесия, произвести расчеты теплофизических свойств кристаллов, а также параметров временной зависимости электронной плотности. При определении механизма межатомного взаимодействия важно, чтобы, во-первых, это не приводило к сверхсложным расчетам, а получаемые выводы давали достаточно хорошее совпадение с экспериментом, и, во-вторых, не исключалась возможность расчета параметров модели из первых принципов.

Целью настоящего исследования является изучение теплофизических свойств кубических кристаллов на основе разработанной динамической модели.

Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих **задач**:

- построение динамической модели на основе сил взаимодействия Ван-дер-Ваальсовского характера;
- подтверждение принципа длинных волн для кристаллов с объемноцентрированной кубической (ОЦК) и гранецентрированной кубической (ГЦК) решетками и расчет силовых констант динамической модели через упругие константы рассматриваемых веществ;
- вывод и расчет дисперсионных соотношений для ОЦК и ГЦК решеток, а также их сравнение с результатами исследований по нейтронному рассеянию;
- расчет плотности распределения фононных спектров кубических кристаллов с ОЦК и ГЦК решетками;
- построение температурных зависимостей тепловой энергии, теплоемкости и среднеквадратичных смещений атомов для выбранных объектов исследования, сравнение полученных результатов с теоретически рассчитанными и экспериментальными данными;
- расчет энергии и теплоемкости теплового движения центров зарядов внешних электронных оболочек атомов металлов с ОЦК и ГЦК решетками;
- вычисление поправки к теоретическим данным по удельной электронной теплоемкости металлов, обеспечивающей наилучшее приближение к экспериментальным данным.

Объекты исследования. В качестве объектов исследования были выбраны элементы 1 – 5. 8 групп таблицы Д.И. Менделеева, имеющие ОЦК и ГЦК кристаллические решетки: Li, Na, K, V, Nb, Al, Cu, Ag, Ni, а также инертный газ Ar.

Научная новизна.

В работе впервые получены следующие научные результаты:

1. Разработана динамическая модель, учитывающая временную зависимость электронной плотности.
2. В рамках данной модели рассчитаны важнейшие тепловые свойства моноатомных кубических кристаллов без каких бы то ни было подгоночных параметров.
3. Осуществлен расчет теплового движения электронного газа в металлах.
4. Получены выражения для температурных зависимостей электронного вклада теплового движения центров зарядов внешних электронных оболочек атомов металлов с ОЦК и ГЦК решетками в энергию и теплоемкость.
5. Вычислена поправка к теоретическим данным, полученным из первых принципов, по удельной электронной теплоемкости металлов, согласующаяся с имеющимися экспериментальными данными.

Теоретическая и практическая ценность работы. Разработана методика расчета важных теплофизических свойств кристаллов, исходя из справочных данных по упругим константам, без использования каких-либо подгоночных параметров. Результаты работы могут быть использованы при проведении дальнейших исследований динамики решетки в отсутствии адиабатических условий; также при расчете упругих констант и других параметров инертных газов в твердой фазе на основе теоретических данных, полученных другими исследователями, путем интерполирования их имеющимися формулами. Получение соответствующих параметров для инертных газов экспериментально затруднено.

Основные положения, выносимые на защиту:

1) плотность распределения электронного заряда в кристалле имеет временную зависимость, вызванную колебаниями ионных остовов атомов кристалла. Для отдельно взятого атома это приводит к возникновению дипольного момента, плечо которого зависит от радиальной и тангенциальной составляющих относительных перемещений остова атома с остовами его соседей;

2) атом, рассматриваемый как динамический диполь, излучает электромагнитную энергию; плотность излучаемой энергии равна потоку вектора Умова-Пойнтинга через сферу, радиус которой представляет собой вариационный параметр, названный эффективным радиусом атома; энергия, излучаемая атомом за пределы сферы эффективного радиуса, рассматривается как результат работы силы реакции;

3) при адиабатических условиях на любом временном промежутке средняя энергия, поглощаемая атомом, совпадает со средней энергией, излучаемой им, что возможно лишь, когда кулоновские силы, действующие на атом с учетом его экранизации, уравновешиваются силой реакции на его излучение;

4) в адиабатическом приближении движение остова атома происходит лишь под действием силы внутреннего диполя, наведенного соседними атомами и имеющего квантово-механическую природу.

Личный вклад соискателя: а) разработана математическая модель динамики решетки, использующая механизм диполь – дипольного взаимодействия в адиабатическом приближении; б) произведен расчет дисперсионных кривых и фононных спектров для ряда веществ с ОЦК и ГЦК решетками; в) на основе полученных данных о фононных спектрах рассчитаны температурные зависимости энергии, теплоемкости и среднеквадратичных смещений атомов для ряда веществ с ОЦК и ГЦК решетками; г) впервые разработана математическая модель, описывающая временную зависимость электронной плотности металла; д) произведены расчеты температурных зависимостей электронного вклада в энергию и теплоемкость металлов, вычислена поправка к теоретическим данным по удельной электронной теплоемкости металлов, согласующаяся с имеющимися экспериментальными данными.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на всероссийских научных конференциях студентов-физиков и молодых ученых ВНКСФ–12 (Новосибирск, 2006), ВНКСФ–16 (Волгоград, 2010) и ВНКСФ–17 (Екатеринбург, 2011), 1-м Международном симпозиуме по фундаментальным и прикладным проблемам науки (Челябинск, 2010).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 научные статьи в реферируемых научных изданиях из Перечня ВАК Минобрнауки РФ, 3 тезиса докладов на конференциях, 1 тезис доклада на симпозиуме, 1 депонированная работа, 2 статьи в межвузовских сборниках (всего 11 печатных работ).

Структура и объем диссертации. Диссертация содержит введение, три главы, заключение, 3 приложения, список литературы из 133 наименований, 198 страниц текста, 65 рисунков, 10 таблиц.

Содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность исследования, формулируются цели и задачи диссертационной работы, научная новизна и практическая значимость полученных результатов, основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой литературный обзор результатов исследования теплофизических свойств кубических кристаллов с ОЦК и ГЦК решетками. Из анализа литературы следует, что в описанных силовых моделях на основе теории М. Борна расчет теплофизических свойств кубических кристаллов производился с учетом различного числа подгоночных параметров. И ни в одной из них не рассматривалась временная зависимость электронной плотности, как реакции на тепловое движение ионных остовов, и, как следствие, механизм межатомного взаимодействия.

Во **второй главе,** используя механизм Ван-дер-Ваальсовского взаимодействия, получено уравнение термодинамического равновесия, на основе которого в адиабатическом приближении выведены уравнения динамики ОЦК и ГЦК решеток с учетом сил центрального и нецентрального характера.

Решение полученных уравнений позволяет рассчитывать динамические матрицы для ОЦК и ГЦК решеток, а также получить уравнение, описывающее временную зависимость параметров движения центров зарядов внешних электронных оболочек (ВЭО) атомов кристалла.

В настоящей работе атом кристалла рассматривается как структуризованный объект, состоящий из ионного остова и центра заряда его внешней электронной оболочки (ВЭО). Временная зависимость электронной плотности на атомном уровне представляется изменением положения центра заряда ВЭО атома, вызванным относительными перемещениями его остова с остовами соседних атомов. При этом центр заряда ВЭО атома, являясь средним значением квантовой величины согласно выводам квантовой теории, движется по законам классической механики. Считается, что также по законам классической механики происходит движение ионного остова атома, как достаточно массивной частицы. Таким образом, в результате относительного перемещения остовов атома и его соседей в атоме наводится дипольный момент, что приводит к возникновению сил Ван-дер-Ваальсовского характера. Исходные предпосылки построения такой модели для металлов и инертных газов заключаются в следующем.

1. Количество валентных электронов, находящихся в зоне проводимости, мало по сравнению с количеством тех валентных электронов, которые адиабатически связаны с колеблющимися остовами. Данное предположение анализируется в работах Бровмана, Кагана и Честера.

2. Электронная плотность валентных электронов, связанных с остовом отдельно взятого атома, определяется взаимным расположением последнего с остовами соседних атомов из первой и второй координационных сфер. При этом центр заряда ВЭО атома не обязан совпадать с положением его остова. Тем самым, движение атомов кристалла распадается на две составляющие: тепловое движение остовов атомов и тепловое движение центров зарядов их

ВЭО. Очевидно, что в квантовой модели динамики электронного газа в металлах никак не учитывается тепловое движение центров зарядов ВЭО атомов решетки.

3. Дипольный момент, наводимый в атоме со стороны остовов атомов из первой координационной сферы, зависит не только от радиального, а также и от тангенциального взаимного перемещения остова рассматриваемого атома и остовов его соседей. Присутствие тангенциальной составляющей дипольного момента приводит к возникновению сил нецентрального характера, действующих на остовы, что позволяет объяснить нарушение соотношения Коши в кубических металлах. В работе Бровмана, Кагана это обстоятельство объясняется наличием многоионного взаимодействия.

4. Атомы, рассматриваемые как динамические диполи, излучают электромагнитную энергию. Излучаемую атомом энергию можно рассматривать как результат работы силы реакции на его излучение. В первом приближении, с учетом размеров плеча диполя, сила реакции пропорциональна плечу диполя. В адиабатическом приближении можно считать, что энергия, излучаемая атомом за некоторый временной промежуток, равна энергии, поглощаемой им за счет излучения остальных атомов решетки. Данное условие будет выполнено, когда сила реакции на излучение диполя атома уравновешивает кулоновские силы, действующие на его остов со стороны остальных атомов решетки. Последнее предположение существенно упрощает построение динамической модели.

5. Согласно принципу длинных волн, сформулированному М. Борном, уравнение колебаний остовов атомов решетки в предельном случае сводится к классическому уравнению распространения волн упругих деформаций в кубических кристаллах, что позволяет выразить силовые константы модели через упругие константы рассматриваемого вещества.

6. Расчет электронной плотности (ВЭО) атома и его дипольного момента в зависимости от положений соседних атомов на первой и второй координационных сферах в принципе может быть осуществлен методами квантовой механики.

Все указанные выше предпосылки позволяют построить динамическую модель и произвести необходимые расчеты для объектов исследования.

Во второй и последующих главах используются следующие обозначения: q – заряд остова, $\beta = q^2 / 4\pi\varepsilon_0$, a – параметр решетки. Вводится система координат $O, \boldsymbol{e}_x, \boldsymbol{e}_y, \boldsymbol{e}_z$, в которой положение каждого узла решетки определено формулой:

$$\boldsymbol{r} = \frac{a}{2}(i\boldsymbol{e}_x + j\boldsymbol{e}_y + k\boldsymbol{e}_z), \tag{1}$$

где i, j, k – натуральные числа. Множество всех наборов $\xi = (i, j, k)$, нумерующих атомы решетки, обозначается Λ.

Для каждого $\xi = (i, j, k) \in \Lambda$ через A_ξ обозначается атом решетки, положение равновесия которого определяется формулой (1), через D_ξ соответствующий узел, а через $\boldsymbol{u}_\xi$ смещение остова атома A_ξ из положения равновесия в некоторый момент времени t. Через $S_l(\xi)$ обозначается множество мультииндексов, нумерующих атомы решетки, находящиеся на l-ой координационной сфере атома A_ξ, а через $\tilde{S}_l(\xi)$ – множество мультииндексов, нумерующих какую-нибудь полусферу l-ой координационной сферы.

Для двух соседних атомов A_ξ и $A_{\xi'}$ через $\boldsymbol{w}_{\xi\xi'} = \boldsymbol{u}_{\xi'} - \boldsymbol{u}_\xi$ обозначается вектор относительного перемещения их остовов. Считается, что это перемещение вызывает изменение степени перекрытия орбиталей внешних электронных оболочек атомов A_ξ и $A_{\xi'}$, что приводит к возникновению у них соответствующих дипольных моментов.

В случае ОЦК решетки плечо дипольного момента, $\boldsymbol{p}_{\xi\xi'}$, наведенного в атоме A_ξ со стороны атома $A_{\xi'}$, лежащего на его первой или второй координационной сфере, соответственно определяется формулами:

$$\boldsymbol{p}_{\xi\xi'} = \kappa_{1r}\boldsymbol{r}_{\xi\xi'} + \kappa_{1t}\boldsymbol{\tau}_{\xi\xi'} = (\kappa_{1r} - \kappa_{1t}) < \boldsymbol{e}_{\xi\xi'}, \boldsymbol{w}_{\xi'\xi} > \boldsymbol{e}_{\xi\xi'} + \kappa_{1t}\boldsymbol{w}_{\xi'\xi}, \tag{2}$$

$$\boldsymbol{p}_{\xi\xi'} = \kappa_{2r} < \boldsymbol{e}_{\xi\xi'}, \boldsymbol{w}_{\xi'\xi} > \boldsymbol{e}_{\xi\xi'}, \tag{3}$$

где κ_{1r}, κ_{1t}, κ_{2r} – числовые параметры, постоянные для данного кристалла, $\boldsymbol{e}_{\xi\xi'}$ – единичный вектор, указывающий направление от узла D_ξ к узлу $D_{\xi'}$, $\boldsymbol{r}_{\xi\xi'} = \boldsymbol{e}_{\xi\xi'} < \boldsymbol{e}_{\xi\xi'}, \boldsymbol{w}_{\xi'\xi} >$ – радиальная, а $\boldsymbol{\tau}_{\xi\xi'} = \boldsymbol{w}_{\xi'\xi} - \boldsymbol{r}_{\xi\xi'}$ – тангенциальная составляющие вектора $\boldsymbol{w}_{\xi'\xi} = -\boldsymbol{w}_{\xi\xi'}$.

В случае ГЦК решетки, учитывая фактор её плотной упаковки и малый порядок симметрии относительно оси вращения в направлении [110], считается, что перекрытие электронных оболочек возможно лишь между атомами, лежащими друг относительно друга на первой координационной сфере. Причем, при тангенциальном относительном перемещении двух соседних атомов степени перекрытия их ВЭО в направлениях [100] и [110] отличаются друг от друга. Соответствующие перемещения обозначаются $\boldsymbol{\tau}^1_{\xi\xi'}$ и $\boldsymbol{\tau}^2_{\xi\xi'}$, а формула, выражающая плечо дипольного момента $\boldsymbol{p}_{\xi\xi'}$, наведенного в атоме A_ξ со стороны атома $A_{\xi'}$, лежащего на его первой координационной сфере имеет вид:

$$\boldsymbol{p}_{\xi\xi'} = \kappa_{1r}\boldsymbol{r}_{\xi\xi'} + \kappa_{1t}\boldsymbol{\tau}^1_{\xi\xi'} + \kappa_{2t}\boldsymbol{\tau}^2_{\xi\xi'}, \tag{4}$$

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

Плечо $\boldsymbol{p}_\xi$ полного дипольного момента, наведенного в атоме A_ξ со стороны всех его соседей, вычисляется путем суммирования по всем соседним атомам, в случае ОЦК и ГЦК решеток соответственно

$$\boldsymbol{p}_\xi = \sum_{\xi' \in S_1(\xi)} \boldsymbol{p}_{\xi\xi'} + \sum_{\xi' \in S_2(\xi)} \boldsymbol{p}_{\xi\xi'}, \quad \boldsymbol{p}_\xi = \sum_{\xi' \in S_1(\xi)} \boldsymbol{p}_{\xi\xi'}. \tag{5}$$

На внутриатомный диполь атома A_ξ действует кулоновская сила $\boldsymbol{Q}_\xi$ со стороны диполей всех остальных атомов решетки, что вызывает некоторое приращение $\Delta\boldsymbol{p}_\xi$ плеча дипольного момента, так что оно становится равным $\boldsymbol{P}_\xi = \boldsymbol{p}_\xi + \Delta\boldsymbol{p}_\xi$. Диполь атома A_ξ, излучая электромагнитную энергию, испытывает на себе также действие силы реакции $\boldsymbol{R}_\xi$ на его излучение. Показано, что в первом приближении

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

где r_{ef} – вариационный параметр, названный эффективным радиусом атома.

С учетом всех сил уравнение движения остова атома принимает вид:

$$\mu_o \ddot{\boldsymbol{u}}_\xi = -\frac{\beta}{\alpha}\boldsymbol{P}_\xi + \boldsymbol{Q}_\xi + \boldsymbol{R}_\xi = -\frac{\beta}{\alpha}\boldsymbol{p}_\xi - \frac{\beta}{\alpha}\Delta\boldsymbol{p}_\xi + \boldsymbol{Q}_\xi + \boldsymbol{R}_\xi, \ \xi \in \Lambda, \tag{6}$$

где α – поляризуемость атома, а μ_o – масса остова атома. Считается, что в состоянии термодинамического равновесия силы, вызванные кулоновским воздействием, уравновешиваются силой реакции, в результате чего уравнение (6) приводится к виду

$$\mu_o \ddot{\boldsymbol{u}}_\xi = -\frac{\beta}{\alpha}\boldsymbol{p}_\xi, \ \xi \in \Lambda. \tag{7}$$

С учетом выражений (2) – (4) силовые константы уравнения (7) определяются формулами: $\sigma_{1r} = \beta\kappa_{1r}/\alpha$, $\sigma_{1t} = \beta\kappa_{1t}/\alpha$, $\sigma_{2r} = \beta\kappa_{2r}/\alpha$, $\sigma_{2t} = \beta\kappa_{2t}/\alpha$. Показано, что в континуальном приближении уравнение (7) подобно соответствующему уравнению теории упругости. Это позволяет выразить силовые константы модели через упругие константы рассматриваемых веществ.

В случае ОЦК и ГЦК решеток соответственно справедливы равенства:

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

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

Решение уравнения (7) динамики решетки ищется в виде бегущей волны, поляризованной в направлении некоторого единичного вектора $\boldsymbol{g} = g_x\boldsymbol{e}_x + g_y\boldsymbol{e}_y + g_z\boldsymbol{e}_z$, заданной формулой

$$\boldsymbol{u}_{\xi,K}(t) = u_{\xi,K}(t)\boldsymbol{g}, \tag{8}$$

где для заданного $\xi = (i, j, k) \in \Lambda$ положение узла решетки определяется вектором $\boldsymbol{r}$, заданным по формуле (1), а временной множитель берется равным $u_{\xi,\boldsymbol{K}} = As_{\xi,\boldsymbol{K}} = A\sin(\boldsymbol{Kr} \pm \omega t)$ (или $u_{\xi,\boldsymbol{K}} = Ac_{\xi,\boldsymbol{K}} = A\cos(\boldsymbol{Kr} \pm \omega t)$). В условии цикличности Борна-Кармана волновой вектор принимает вид $\boldsymbol{K} = \frac{2\pi}{na}(k_x\boldsymbol{e}_x + k_y\boldsymbol{e}_y + k_z\boldsymbol{e}_z)$, где k_x, k_y, k_z – целые числа, а интервалы их изменения выбираются так, чтобы были учтены все колебательные моды, и ни одна из них не повторялась бы дважды.

В результате подстановки (8) в уравнение (7) задача вычисления координат вектора $\boldsymbol{g}$ и частоты бегущей волны сводится к решению системы из трех уравнений следующего вида:

$$\begin{aligned} c_x g_x - b_z g_y - b_y g_z &= (\sigma_0 - \mu\omega^2) g_x, \\ -b_z g_x + c_y g_y - b_x g_z &= (\sigma_0 - \mu\omega^2) g_y, \\ -b_y g_x - b_x g_y + c_z g_z &= (\sigma_0 - \mu\omega^2) g_z. \end{aligned} \tag{9}$$

Получены выражения для коэффициентов системы (9) через упругие константы рассматриваемых веществ в случае ОЦК и ГЦК решеток. Решение уравнения (7) представляется как наложение отдельных колебательных мод

$$\boldsymbol{u}_\xi(t) = \sum_{\boldsymbol{K},m} \boldsymbol{g}_{\boldsymbol{K},m} B_{\xi,\boldsymbol{K},m} \sin(\omega_{\boldsymbol{K},m} t + \varphi_{\boldsymbol{K},m}), \tag{10}$$

в которых для каждого волнового вектора $\boldsymbol{K}$ $\boldsymbol{g}_{\boldsymbol{K},m}$ и $\omega_{\boldsymbol{K},m}$, $m = 1,2,3$ – есть решения системы (9), а $B_{\xi,\boldsymbol{K},m} = A_{\boldsymbol{K},m}\sin(\boldsymbol{Kr}_\xi + \psi_{\boldsymbol{K},m})$.

Получив представление (10) колебаний остова атома, далее исследуется задача о тепловых колебаниях центров зарядов внешних электронных оболочек атомов решетки. Смещение $\boldsymbol{v}_\xi$ из положения равновесия центра заряда ВЭО атома A_ξ в некоторый момент времени определяется формулой:

$$\boldsymbol{v}_\xi = \boldsymbol{u}_\xi - \boldsymbol{P}_\xi. \tag{11}$$

В этой формуле вектор $\boldsymbol{u}_\xi$ дается выражением (10), а вектор $\boldsymbol{P}_\xi$, $\xi \in \Lambda$, определенный выше, находится путем решения следующей системы линейных уравнений, полученной из условия термодинамического равновесия:

$$(1/\alpha + \frac{2}{3r_{ef}^3})\boldsymbol{P}_\xi + \sum_{\xi' \neq \xi} \frac{1}{r_{\xi\xi'}^3}(\boldsymbol{P}_{\xi'} - 3 < \boldsymbol{e}_{\xi\xi'}, \boldsymbol{P}_{\xi'} > \boldsymbol{e}_{\xi\xi'}) = \frac{1}{\alpha}\boldsymbol{p}_\xi, \tag{12}$$

в которой $\alpha = 3a^3/8\pi$, $r_{\xi\xi'}$ – расстояние между узлами D_ξ и $D_{\xi'}$. Показано, что колебание центра заряда ВЭО атома A_ξ представляется в виде наложения стоячих волн с определенными амплитудами и направлениями поляризации:

$$\boldsymbol{v}_\xi = \sum_{\boldsymbol{K},m} (\boldsymbol{g}_{\boldsymbol{K},m} - \boldsymbol{d}_{\boldsymbol{K},m}) B_{\xi,\boldsymbol{K},m} \sin(\omega_{\boldsymbol{K},m} t + \varphi_{\boldsymbol{K},m}), \tag{13}$$

где вектор $d_{K\,m}$ находится из системы (12).

Третья глава посвящена исследованию термодинамических свойств кристаллов с ОЦК и ГЦК решетками.

Первоначально система (9) решена для основных кристаллографических направлений волнового вектора, в результате получены дисперсионные соотношения, которые в континуальном приближении совпадают с известными дисперсионными соотношениями для кубических кристаллов из теории упругости. Исходя из значений упругих констант, рассчитаны дисперсионные кривые для ряда элементов 1 – 5, 8 групп таблицы Менделеева, которые хорошо согласуются с результатами исследований по нейтронному рассеянию. Также построены дисперсионные кривые для инертного газа Ar.

На рис. 1 – 3 приводятся дисперсионные кривые для Al, Na, Ar (исходные данные, для расчета которых взяты из табл. 1) в направлениях [111], [110], [100] для продольной и поперечной поляризаций при температурах 4К, 78К и 0К соответственно. Полученные кривые хорошо согласуются с экспериментальными данными, которые нанесены точками.

Таблица 1.

Атомная масса μ, параметр решетки a, упругие константы C_{ij} элементов с ОЦК и ГЦК решетками

Вещество	μ, а.е.	a, Å	T, K	C_{11}, ГПа	C_{12}, ГПа	C_{44}, ГПа
Na	22,9897	4,2906	78	8,2	6,8	5,8
			300	7,3	6,2	4,26
Al	26,98	4,04959	4	122,6	70,8	30,6
			298	107,3	60,9	28,3
Ar	39,948	5,31087	0	4,104	2,152	2,404
			40	3,499	1,764	2,104

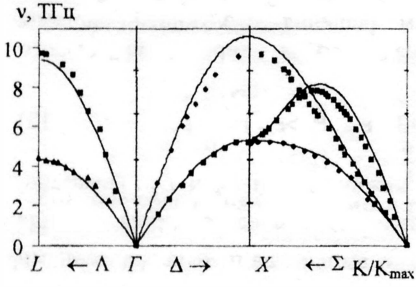

Рис. 1. Кривые дисперсии фононов в Al

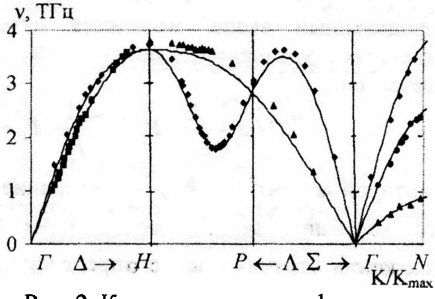

Рис. 2. Кривые дисперсии фононов в Na

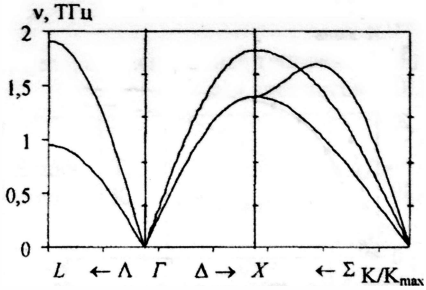

Рис. 3. Кривые дисперсии фононов в Ar

Далее, используя разработанную программу на языке Delphi 6, решено характеристическое уравнение системы (9) и рассчитана плотность распределения фононного спектра. На рис. 4 – 6 приводятся фононные спектры для Na при температуре 78K, для Al при 298K, для Ar при 40K, исходные данные, для расчета которых взяты из табл. 1.

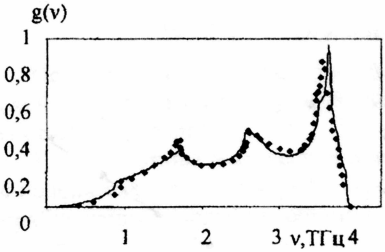

Рис. 4. Фононный спектр Na

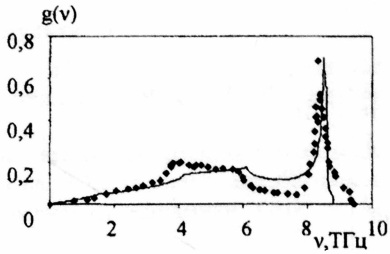

Рис. 5. Фононный спектр Al

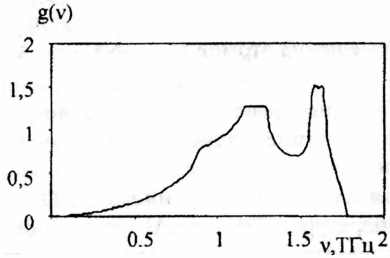

Рис. 6. Фононный спектр Ar

Сравнение полученных фононных спектров для Na и Al при указанных температурах с данными по фононным спектрам в моделях других авторов, которые нанесены точками, дает хорошее соответствие тех и других кривых.

По фононным спектрам, используя известные формулы, рассчитаны температурные зависимости энергии, теплоемкости и среднеквадратичных смещений атомов для ряда веществ с кубической решеткой. На рис. 7 – 10 приводятся температурные зависимости энергии, теплоемкости и среднеквадратичных смещений атомов кристаллов Na при температуре 78K, Al при 4K, Ar при 40K, исходные данные, для расчета которых взяты из табл. 1. Рассчитанные кривые имеют хорошее согласие с теоретическими и экспериментальными данными.

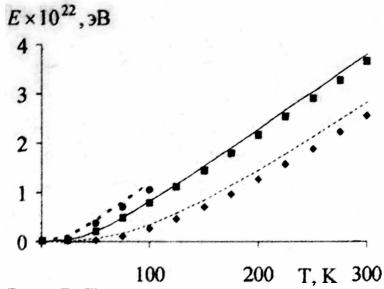

Рис. 7. Температурная зависимость энергии кристалла: — -Na, --- - Al, --- - Ar

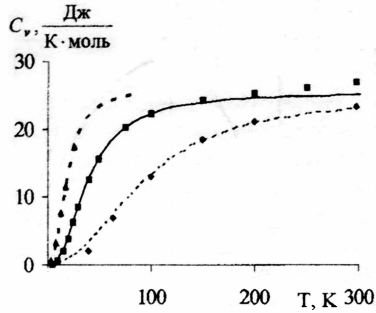

Рис. 8. Температурная зависимость теплоемкости: — -Na,--- - Al, --- - Ar

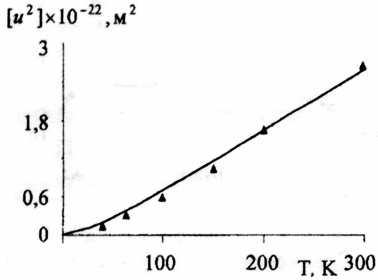

Рис. 9. Среднеквадратичные смещения атомов в Al

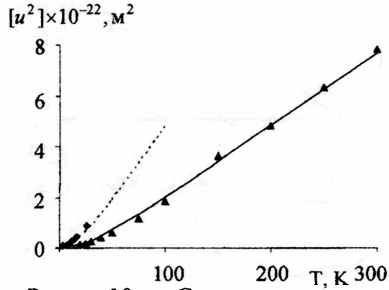

Рис. 10. Среднеквадратичные смещения атомов в: — -Na, --- - Ar

Также получены формулы, позволяющие рассчитывать тепловую энергию ВЭО атомов кристаллов, и как следствие получить поправку на электронный вклад в теплоемкость металлов.

Произведен расчет температурных зависимостей электронного вклада в теплоемкость кристаллов Na при температуре 78K и Al при 298K. Вычисление соответствующих величин производится в зависимости от эффективного радиуса r_{ef} атома. Вариационный параметр r_{ef} определяется таким образом, что соответствующая поправка к теоретическим данным по удельной электронной теплоемкости металлов обеспечивает наилучшее приближение к экспериментальным данным. Вычисленные данные приводятся в табл. 2.

Таблица 2.

Удельная электронная теплоемкость кристалла и эффективный радиус атома для элементов с ОЦК и ГЦК решетками

Вещество	T, K	$\gamma_{расч}$, мДж/моль·К^2	$\gamma_{расч}$, мДж/моль·К^2 с учетом поправки	$\gamma_{эксп}$, мДж/моль·К^2	r_{ef}, в единицах параметра решетки
Na	78	1,094	1,37	1,38	5/11
Al	298	0,912	1,345	1,35	2/5

Основные результаты

Основные результаты проведенного исследования теплофизических свойств моноатомных кубических кристаллов с ОЦК и ГЦК решетками состоят в следующем.

1. Разработаны физические принципы построения динамической модели с использованием Ван-дер-Ваальсовских связей в условиях адиабатического приближения. Получен общий вид уравнений динамики ОЦК и ГЦК решеток.

2. Описан механизм возникновения внутриатомного диполя, учитывающий как радиальные, так и тангенциальные относительные перемещения ионных остовов соседних атомов.

3. Получены и разработаны методы решения уравнений динамики для решеток указанного типа.

4. Подтвержден принцип М. Борна, согласно которому уравнения динамики решетки в континуальном приближении должны переходить в уравнения распространения волн упругих деформаций в кристалле. Получены соотношения, выражающие силовые коэффициенты динамической модели через упругие константы.

5. Выведены уравнения, позволяющие производить расчеты дисперсионных кривых и фононных спектров кристаллов.

6. На основе данных, включающих в себя: атомную массу, параметр решетки и упругие константы кристалла, и без каких-либо подгоночных параметров рассчитаны дисперсионные кривые, фононные спектры, температурные зависимости энергии, теплоемкости, среднеквадратичных смещений атомов для ряда элементов 1 – 5, 8 групп таблицы Д.И. Менделеева. Для инертного газа Ar использовались данные по упругим константам, приведенные в работе Рейсленда и полученные с использованием потенциала 12–9–6.

7. Исходя из уравнения термодинамического равновесия, получено и решено уравнение движения центров зарядов внешних электронных оболочек атомов кристалла, содержащее вариационный параметр, названный эффективным радиусом атома. Это позволило произвести расчеты энергии и теплоемкости теплового движения центров зарядов ВЭО атомов металлов с ОЦК и ГЦК решетками.

8. Теплоемкость теплового движения центров зарядов ВЭО атомов металлов рассматривалась как поправка к теоретическим данным по удельной электронной теплоемкости. При заданных температурах и определенных значениях эффективного радиуса атома для ряда веществ вычислена поправка к теоретическим данным по удельной электронной теплоемкости, обеспечивающая наилучшее приближение к экспериментальным данным.

Полученные результаты показали хорошее согласие с соответствующими теоретически рассчитанными и экспериментальными данными.

На основе анализа полученных результатов исследования сделаны следующие выводы.

1) В адиабатическом приближении в металлах имеет место временная зависимость распределения электронной плотности, что приводит к возникновению сил Ван-дер-Ваальсовской природы.

2) Кулоновские дальнодействующие силы компенсируются силой реакции на излучение внутриатомного диполя.

3) Реальные силы взаимодействия имеют квантово-механическую природу и возникают, как следствие деформации электронных оболочек при относительном перемещении атомов.

4) При моделировании механизма возникновения внутриатомного диполя необходимо учитывать как радиальное, так и тангенциальное относительное перемещение остовов соседних атомов. В случае учета только радиальной составляющей был бы нарушен принцип длинных волн и, кроме того, выполнялось бы известное соотношение Коши, чего не может быть.

5) Расхождения в теоретических и экспериментальных данных по электронному вкладу в теплоемкость кристаллов объясняются пренебрежением тепловым движением электронного газа.

Разработанная динамическая модель и соответствующая методика расчетов теплофизических свойств кубических кристаллов позволяют получать их важнейшие характеристики, исходя лишь из следующих данных: атомная масса, параметр решетки, упругие константы. Используемые принципы построения динамической модели могут быть применены в случае моноатомных решеток и других типов, таких как, например, алмазо- или графитоподобных.

Публикации по теме диссертации

1. Холодовский В.Е., Сергеева И.О. Поток энергии и сила реакции на излучение подвижного диполя // Вестник БГУ. Естественные и точные науки. 2005. Вып. 12, № 4(273). С. 266-268.
2. Холодовский В.Е., Мачихина И.О., Кульченков Е.А. Дисперсионные соотношения для кубических кристаллических решеток в модели диполь – дипольных взаимодействий // Вестник ЮУрГУ. Математика, физика. химия. 2009. Вып. 12, № 10(143). С. 92-99.
3. Холодовский В.Е., Мачихина И.О. Принцип длинных волн и фононные спектры кубических кристаллических решеток // Вестник ЮУрГУ. Математика. Механика. Физика. 2009. Вып. 1, № 22. С. 97-104.
4. 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. Физика и электроника. 2009. Т. 11, № 5(31). С. 49-55.
5. 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. Математика. Механика. Физика. 2010. Вып. 2, № 9. С. 101-109.
6. 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.
7. Сергеева И.О., Холодовский В.Е. О колебаниях линейной цепочки упруго связанных частиц // Сборник тезисов ВНКСФ-12. Новосибирск, 2006. С. 167-168.
8. Мачихина И.О., Холодовский В.Е. О динамике моноатомных кубических решеток в модели Ван-дер-Ваальсовских сил взаимодействия // Сборник тезисов ВНКСФ-16. Волгоград, 2010. С. 129-130.
9. Мачихина И.О. Теплофизические свойства кубических кристаллов в модели Ван-дер-Ваальсовских сил взаимодействия // Фундаментальные и прикладные проблемы науки: Труды 1 Международного симпозиума. Непряхино (Челябинская обл.), 2010. Т. 2. С. 66-73.
10. Мачихина И.О., Холодовский В.Е. Поправка на электронный вклад в теплоемкость металлов // Сборник тезисов ВНКСФ-17. Екатеринбург, 2011. С. 130-131.
11. Мачихина И.О., Холодовский В.Е. Дисперсионные соотношения для кубических кристаллических решеток в модели диполь дипольных взаимодействий // Деп. рук. ВИНИТИ. 2009. № 22–В. 22 с.

Мачихина Инна Олеговна

Динамика кубических кристаллов
в модели Ван-дер-Ваальсовских связей

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Подписано в печать 14.09.2011г. Формат бумаги 60×84 1/16.
Бумага ксероксная. Печать трафаретная. Усл. печ. л. 1,0.
Тираж 100 экз. Заказ № 458.

Отпечатано с готового оригинал-макета
в ООО «Полиграм-Плюс»
г. Брянск, пр. Ленина, 67