

А. В. Орлов, В. И. Зеленский

СПЕКТРАЛЬНАЯ ПЛОТНОСТЬ ЭНЕРГИИ ФОНОНОВ В МЕТАЛЛАХ С КУБИЧЕСКОЙ РЕШЕТКОЙ

Записано выражение для спектральной плотности энергии акустических фононов. Введены основные свойства ангармонических фононов, и записано выражение для их спектральной плотности энергии.

Описание колебаний атомов кристаллической решетки до настоящего времени не может считаться окончательно законченным, несмотря на существование теории теплоемкости при постоянном объеме (теории Дебая). Теория Дебая прекрасно объясняет закон кубического возрастания теплоемкости с температурой при низких значениях последней. Однако при высоких температурах модель Дебая представляется недостаточно обоснованной. В частности, неясно, в силу каких физических причин введено значение критической частоты – частоты фононов, выше которой их появление невозможно.

Кроме того, не рассматривается спектральная плотность энергии фононов ангармонизма, хотя эта информация крайне важна. Именно спектральный состав ангармонических фононов необходим для предметного описания фонон-фононного взаимодействия в кристалле.

В данной работе изложены принципы, на основании которых может производиться расчет спектральной плотности энергии фононов. Рассмотрение проводится для простой кубической кристаллической решетки.

Ключевые слова: тепловое расширение, кристаллическая решетка, ангармонические фононы, спектральная плотность энергии.

A. V. Orlov, V. I. Zelenskiy

PHONON SPECTRAL ENERGY DENSITY IN METALS WITH THE CUBIC LATTICE STRUCTURE

This study derives an expression of spectral energy density of acoustic phonons, as well as introducing the basic properties of anharmonic phonons and deriving an expression of their spectral energy density. The description of the vibrations of the atoms of the crystal lattice to this day cannot be considered completely finished, despite the existence of the theory of heat capacity at a constant volume (Debye theory). Debye's theory perfectly explains the law of cubic increase in heat capacity with temperature at low values of the latter. However, at high temperatures, the Debye model seems insufficiently substantiated. In particular, it is not clear for what physical reasons the value of the critical frequency was introduced – the phonon frequency, above which their appearance is impossible.

In addition, the spectral energy density of anharmonism phonons is not considered, although this information is extremely important. It is the spectral composition of the anharmonic phonons that is necessary for an objective description of the phonon-phonon interaction in a crystal.

In this paper, the principles are stated on the basis of which the spectral energy density of phonons can be calculated. The consideration is carried out for a simple cubic crystal lattice.

Key words: thermal expansion, crystal lattice, anharmonic phonons, spectral energy density.

1. Стандартное описание фононов

При описании колебаний кристаллической решетки спектральная плотность энергии записывается в виде [10]:

$$r(\omega, T) = (2j + 1) \left[\frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{g(\omega, T) \cdot \hbar \omega}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_b T}\right) - 1} \right], \quad (1)$$

где $j=1$ – спин фонона, $g(\omega, T)$ – числа заполнения или плотность состояний. В уравнении (1) учтена энергия нулевых колебаний и тот факт, что фононы подчиняются статистике Бозе – Эйнштейна. Далее следует записать дисперсионное соотношение – связь между энергией фонона и его квазиимпульсом. При учете взаимодействия только между атомами-соседями может быть использован формализм одночастичных функций Блоха:

$$p_\phi = \hbar k, \quad \omega = \frac{V_{зв}}{2a} \sin \frac{ak}{2}, \quad (2)$$

где k – модуль волнового вектора, a – постоянная решетки, $V_{зв}$ – скорость звука.

Отсюда следует выражение для дисперсионного соотношения:

$$k = \frac{2}{a} \arcsin\left(\frac{2a}{V_{зв}} \omega\right). \quad (3)$$

На рисунке 1 представлена дисперсионная зависимость акустических фононов для металлического кристалла. В настоящее время имеется возможность провести экспериментальное изучение дисперсионной зависимости. Эта возможность связана с наблюдением упругого рассеяния нейтральных частиц (фотонов либо нейтронов) на фононах. Рассеяние нейтральной частицы дает информацию об энергии и импульсе фонона. В частности, экспериментальные результаты по определению дисперсионной зависимости приводятся в монографии [11]. На основании этих данных может быть сделан вывод о том, что соотношение (3) выполняется.

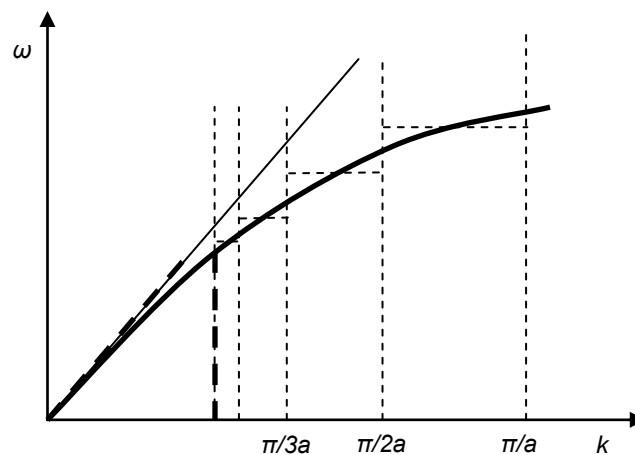


Рисунок 1 – Дисперсионная зависимость для акустических фононов

Считается, что спектральная плотность энергии фононов (в частности, теплоемкость твердого кристаллического тела при постоянном объеме) не слишком критична по отношению к выбору той или иной модели дисперсионного соотношения. В общепринятой в настоящее время модели Дебая постулируется наличие некоторой критической частоты Дебая. По определению частота фононов в конкретном кристалле не может превышать частоту Дебая. Далее на основании предельной частоты вводится температура Дебая – основной параметр теории. На рисунке 1 дисперсионная зависимость Дебая показана пунктиром. При этом физического основания предельной частоты нет.

Главным достижением теории Дебая является установление закона кубического возрастания теплоемкости с температурой в области низких температур. Этот закон связан с линейностью дисперсионной кривой в области малых значений частот и волновых чисел.

Плотность состояний определяется числом элементарных ячеек в фазовом пространстве. Тогда спектральная плотность энергии фононов в единице объема определяется выражением

$$r(\omega, T) = \frac{24}{a^3} \left[\frac{1}{2} \hbar\omega + \frac{g(\omega, T) \cdot \hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_b T}\right) - 1} \right] \arcsin\left(\frac{2a}{V_{3\pi}} \omega\right). \quad (4)$$

При расчете теплоемкости для малых значений модуля волнового вектора допустимо интегрирование (считая линейным участок дисперсионной кривой). Для $k \geq \pi/(10a)$ необходимо производить суммирование.

Дополнительно следует учесть, что скорости продольных и поперечных волн в кристалле, как правило, различны $V_{\parallel} \neq V_{\perp}$. В соответствии с этим следует вычислять $r_{\parallel}(\omega, T)$ и $r_{\perp}(\omega, T)$. В итоге

$$r(\omega, T) = \frac{r_{\parallel}(\omega, T) + 2r_{\perp}(\omega, T)}{3}. \quad (5)$$

2. Влияние теплового расширения на гармонические фононы

При повышении температуры кристалла наблюдается его тепловое расширение. Величина коэффициента объемного расширения приблизительно постоянна в широком диапазоне температур, исключая случаи структурно-фазовых превращений [1]

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \approx \text{const}. \quad (6)$$

Для установления влияния теплового расширения на спектральный состав фононов следует воспользоваться соотношением Грюнайзена:

$$\frac{d \ln \omega}{d \ln V} = -\gamma, \quad (7)$$

где γ – постоянная Грюнайзена, характерная для конкретного кристалла. Уравнение (7) может

быть записано в виде: $\frac{\omega}{\omega_0} = \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\gamma} = (1 + \beta T)^{-\gamma}$. В итоге получаем

$$\omega \approx \omega_0 (1 - \gamma \beta T). \quad (8)$$

Уравнение (8) описывает изменение (смещение в область более низких частот) частот фононов, вызванное тепловым расширением решетки. В таблице 1 приведены значения относительных коэффициентов объемного расширения, постоянной Грюнайзена [10] и относительного изменения частот фононов при температуре, близкой к плавлению металла [12].

Таблица – Некоторые постоянные металлов

Металл	$\beta \cdot 10^6$	γ	T, К	$\Delta\omega/\omega$, %
Al	2,4	2,34	960	0,54
Fe	12	1,68	1840	3,7
Cu	17	2,09	1380	4,9
Ni	14	1,70	1750	4,2
Zn	32	1,54	720	3,5

Показано, что смещение частот фононов, вызванное тепловым расширением решетки, составляет величину от 0,5 % до 5 % в области высоких температур. Однако не следует забывать, что в выражении для спектральной плотности энергии фононов циклическая частота

входит в четвертой степени. Следовательно, смещение частоты может оказывать заметное влияние на итоговые результаты.

Рассмотренное изменение спектра фононов может трактоваться как изменение энтропийной составляющей термодинамического потенциала Гиббса при нагревании кристалла. Если конфигурационная составляющая энтропии не меняется, то колебательная составляющая может меняться значительно.

3. Фононы ангармоничности

Наряду с обычными фононами в кристалле существуют фононы ангармоничности, ответственные за целый ряд физических эффектов, в первую очередь – за тепловое расширение. Главное отличие этих фононов (ангармонических) от рассмотренных выше состоит в том, что они не являются стоячими волнами. Имеет место ситуация, когда кристалл оказывается заполненным почти идеальным газом ангармонических фононов, хаотически распространяющихся и, следовательно, создающих «избыточное» давление.

Интерес представляет спектральная плотность энергии ангармонических фононов хотя бы для описания фонон-фононного взаимодействия. Для решения этой задачи прежде всего следует определить набор частот. Если для образования стоячих волн (обычные фононы) требуется, чтобы длина волны была кратной двум постоянным решетки ($\lambda = 2a \cdot n$; $k = \pi/(a \cdot n)$), то для ангармонических фононов разумно принять:

$$\lambda = (2n + 1)a; \quad k = \frac{2\pi}{(2n + 1)a}; \quad \omega_a = \frac{2\pi V_{3в}}{(2n + 1)a}, \quad (9)$$

где n – целое число.

В этом случае значения модулей волновых векторов гармонических и ангармонических фононов перемешаны.

Соотношение Грюнайзена (7) показывает, как изменяется частота фононов при изменении «свободного» объема. В случае теплового расширения по сути происходит обратный процесс. Тогда выражение (7) следует записывать в виде:

$$\frac{d \ln \omega_a}{d \ln V} = +\gamma_a, \quad (10)$$

где γ_a – постоянная Грюнайзена для процесса возникновения дополнительного объема (тепловое расширение) от действия фононов ангармоничности. Ввиду взаимности процессов (7) и (10) разумно предположить, что $\gamma = \gamma_a$.

Из выражения (10) следует, что

$$\omega \approx \omega_0(1 + \gamma\beta T). \quad (11)$$

Сравнивая выражения (8) и (11), видим, что изменения частот фононов различной природы при нагревании кристалла происходят в различных направлениях.

Для записи выражения для спектральной плотности энергии ангармонических фононов необходимы следующие допущения:

- нулевая энергия колебаний отсутствует;
- фононы подчиняются статистике Бозе – Эйнштейна;
- дисперсионное соотношение имеет вид $k = \omega/V_{3в}$.

На рисунке 2 показано соответствующее дисперсионное соотношение.

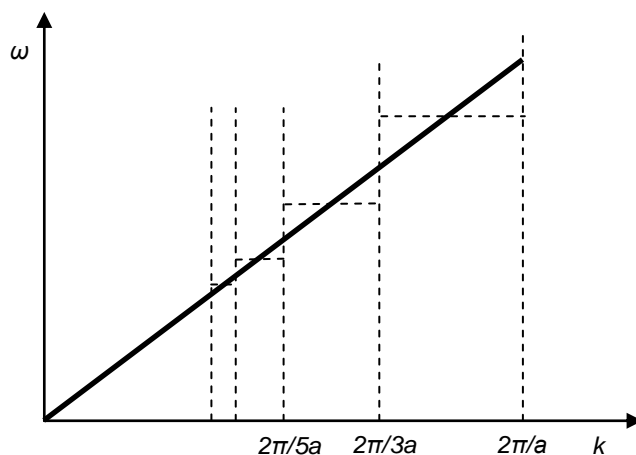


Рисунок 2 – Дисперсионная зависимость для ангармонических фононов

В итоге выражение для спектральной плотности энергии ангармонических фононов (для единицы объема кристалла без теплового расширения) принимает вид:

$$r_a(\omega, T) = A_{36}^3 \left[\frac{\hbar\omega^4}{\exp(\hbar\omega/k_b T) - 1} \right] \omega, \quad (12)$$

При расчете для малых значений модуля волнового вектора допустимо интегрирование. Для $k \geq 2\pi/(25a)$ необходимо производить суммирование. Постоянная A_{36} находится из условия нормировки выражения (12), так как работа расширения конкретного кристалла – известная величина.

Авторами в данной работе не ставилась задача изучения фонон-фононных взаимодействий. Обычно подобные взаимодействия рассматриваются с привлечением динамических моделей (диаграмм) различной степени сложности либо с использованием функций Грина. Использование соотношений (8) и (11) дает надежду на получение результатов без привлечения динамических моделей. Сдвиг частот позволяет предполагать наличие в отдельных случаях когерентности, что и приводит к интерференционным явлениям.

Литература

1. Физическая акустика : в 7 т. Т. 3, Ч. Б. Динамика решетки / под редакцией У. Мэзона. – Москва : Мир, 1968. – 381 с. – Текст непосредственный.
2. Павлов, Б. Л. Фононная теория твёрдых тел в гармоническом приближении / Б. Л. Павлов, В. Н. Белко ; Воронежский государственный архитектурно-строительный университет. – Воронеж, 2010. – Деп. в ВИНТИ 1.06.2010 № 411. – Текст : непосредственный.
3. Павлов, Б. Л. Критика дебаевской теории теплоемкости твердых тел / Б. Л. Павлов, В. Н. Белко ; Воронежский государственный архитектурно-строительный университет. – Воронеж, 2012. – Деп. в ВИНТИ 14.11.2012 № 420. – Текст : непосредственный.
4. Рехвиашвили, С. Ш. Исследование влияния решеточного ангармонизма на теплоемкость алмаза, кремния и германия / С. Ш. Рехвиашвили, Х. Л. Кунижев. – Текст : непосредственный // Теплофизика высоких температур. – 2017. – Т. 55, Вып. 2. – С. 320–323.
5. Рехвиашвили, С. Ш. Теплоемкость твердых тел фрактальной структуры с учетом ангармонизма колебаний атомов / С. Ш. Рехвиашвили. – Текст : непосредственный // Журнал технической физики. – 2008. – Т. 78, № 12. – С. 54.
6. Ахмедов, Э. Н. О теплофизических свойствах молибдена при высоких давлениях / Э. Н. Ахмедов. – Текст : электронный // О теплофизических свойствах молибдена при высо-

ких давлениях : электронный журнал. – 2018. – № 3. – С. 5. – URL: <http://pti-nt.ru/ru/issue/publication/493-concerning-the-molybdenum-thermophysical-properties-at-high-pressures> (дата обращения: 12.02.2020).

7. Рехвиашвили, С. Ш. К вопросу о теплоемкости нанокристаллических веществ / С. Ш. Рехвиашвили. – Текст : непосредственный // Письма в журнал технической физики. – 2004. – Т. 30, Вып. 22. – С. 65–69.

8. Магомедов, М. Н. О зависимости поверхностной энергии от размера и формы нанокристалла / М. Н. Магомедов. – Текст : непосредственный // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46, № 5. – С. 924–937.

9. Аномальная теплоемкость наночастиц / В. Н. Лихачев, Т. Ю. Астахова, Г. А. Виноградов, М. И. Алымов. – Текст : непосредственный // Химическая физика. – 2007. – Т. 26, № 1. – С. 89–93.

10. Жиральфуко, Л. Статистическая физика твердого тела / Л. Жиральфуко. – Москва : Мир, 1975. – 382 с. – Текст : непосредственный.

11. Рейсленд, Дж. Физика фононов / Дж. Рейсленд. – Москва : Мир, 1975. – 396 с. – Текст : непосредственный.

12. Рабинович, В. А. Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин. – Москва : Химия, 1978. – 392 с. – Текст : непосредственный.