

01;05

Влияние структуры и спектральных границ фононного спектра твердого тела на динамику атомных колебаний и критерий Линдемана

© В.М. Кузнецов, В.И. Хромов

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва

E-mail: vikhromov@mail.ru

Поступило в Редакцию 18 ноября 2008 г.

Показано, что колебательные динамические характеристики твердых тел со структурой фононного спектра, сильно отличающейся от дебаевской, зависят от геометрической величины образца и „размерный эффект“ для них проявляется до достижения наномасштаба.

Получено обобщенное выражение для критерия Линдемана, учитывающее конечность спектральных границ фононного спектра при различных показателях его фрактальной размерности, в том числе приводящих к явлению „инфракрасной катастрофы“.

PACS: 65.80.+n, 61.43.Nv

1. В континуальных моделях конденсированных сред функция плотности состояний (фононный спектр) обычно выражается простым степенным законом. Так, в теории Дебая это квадратичная парабола, а в общем случае фрактального представления обратного пространства волновых векторов — любая степенная функция с произвольным дробным показателем размерности d_f [1]

$$g(\omega) = \frac{3Nd_f\omega^{d_f-1}}{\omega_{\max}^{d_f} - \omega_{\min}^{d_f}}, \quad (1)$$

где N — число атомов в системе; ω_{\max} , ω_{\min} — границы спектра со стороны высоких и низких частот соответственно.

Обычно в физике твердого тела используется модель бесконечного по спектру длин волн кристалла ($\lambda_{\max} = \frac{2\pi v}{\omega_{\min}} \rightarrow \infty$, v — скорость

звука) и $\omega_{\min} \rightarrow 0$ [2], поскольку в длинных волнах $\lambda_{\max} \rightarrow \infty$ при $\lambda \geq L \gg a$ (L, a — линейные размеры образца и межатомное расстояние соответственно) практически нет энергии колебаний.

Однако при уменьшении размеров образца (с переходом к наномасштабу, в частности) „обрезание“ функции (1) снизу [3], а также изменение структуры фононного спектра (показателя его спектральной размерности d_f) существенно влияют на физико-химические характеристики твердого тела, например на теплоемкость [1].

В данной работе проведено исследование области изменения параметров d_f и характеристической температуры низкочастотного обрезания фононного спектра $\theta_N = \frac{\hbar\omega_{\min}}{k_B} = \frac{2\pi\hbar v}{k_B\lambda_{\max}}$, в которой динамический параметр колебаний атомов в решетке твердого тела $\langle r^2 \rangle$ (средний квадрат колебательных смещений) зависит от величины θ_N .

С учетом (1), выражение для температурной зависимости $\langle r^2 \rangle$ в общем случае произвольного значения d_f приобретает вид

$$\langle r^2 \rangle = \frac{3\hbar^2 d_f T^{d_f-1}}{M k_B (\theta_H^{d_f} - \theta_N^{d_f})} \int_{\theta_N/T}^{\theta_H/T} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^x - 1} \right) x^{d_f-2} dx, \quad (2)$$

где M — масса колеблющегося атома; $\theta_H = \frac{\hbar\omega_{\max}}{k_B}$ — характеристическая (дебаевская) температура; $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$. При $\theta_N = 0$ и $d_f = 3$ выражение (2) переходит в известное соотношение для $\langle r^2 \rangle$ в дебаевском приближении [4].

Для нулевых ($T = 0$) колебаний выражение (2) дает

$$\langle r_0^2 \rangle = \frac{3\hbar^2 d_f [1 - (\theta_N/\theta_H)^{d_f-1}]}{M k_B (d_f - 1) \theta_H [1 - (\theta_N/\theta_H)^{d_f}]}. \quad (3)$$

На рис. 1 представлены результаты расчетов величины $\langle r^2 \rangle^{1/2}/a$ в зависимости от параметра $\lg(\theta_N/\theta_H) \approx \lg(L/a)$ при различных температурах и показателях размерности d_f . В расчетах принималось: $M = 327 \cdot 10^{-27}$ kg, $a = 0.408$ nm и $\theta_H = 162$ K (золото). Полученные данные свидетельствуют о том, что для твердотельных структур, усредненный фононный спектр которых описывается дебаевским законом ($d_f = 3$), модель бесконечного по спектру длин волн образца пригодна вплоть до наномасштаба, независимо от величины температуры T . Однако при $d_f \leq 2$ она фактически не имеет места и относительное

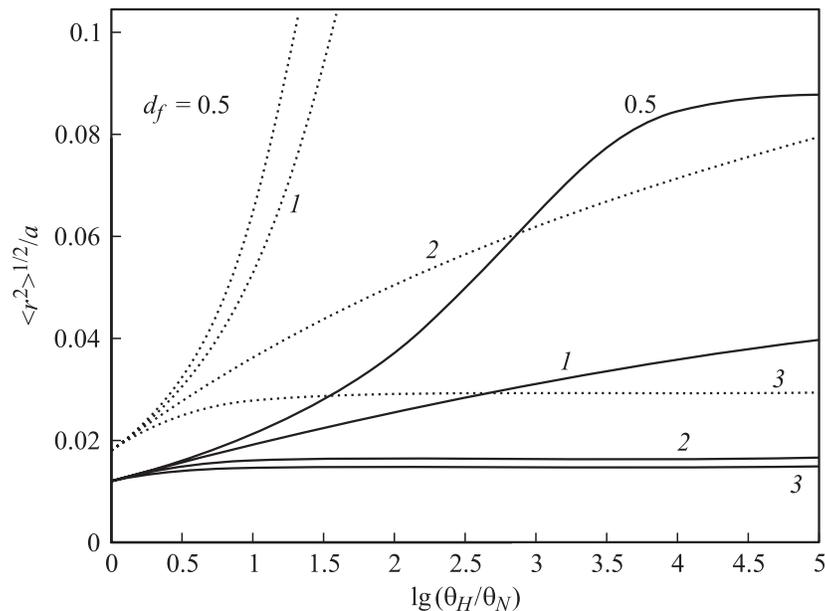


Рис. 1. Зависимость относительного среднеквадратичного смещения $\langle r^2 \rangle^{1/2}/a$ от $\lg(\theta_H/\theta_N)$ при различных d_f и двух температурах: сплошные кривые — для $T \rightarrow 0$; пунктир — $T = \theta_H$.

смещение $\langle r^2 \rangle^{1/2}/a$ уже зависит от L (или отношения $\theta_H/\theta_N \approx L/a$). Возникает расходимость фононного спектра или своеобразная „инфракрасная катастрофа“ — аналог „ультрафиолетовой катастрофы“ в теории излучения. Для функции (1) эта расходимость имеет место, если при $\omega = \omega_{\min} \rightarrow 0$ показатель $d_f < 1$ [5].

Используя выражение (3), можно ввести универсальный параметр $z = \langle r_0^2 \rangle M k_B \theta_H / 3 \hbar^2$, зависимость которого от $\lg(\theta_H/\theta_N)$ аналогична представленным на рис. 1 и применима к веществам с различными значениями M и θ_H .

Полученные результаты свидетельствуют о том, что влияние обрезания фононного спектра „снизу“ на физико-химические характеристики конденсированной среды, например на величину $\langle r^2 \rangle$, сказывается до приближения размера образца к наномасштабу.

2. Известно, что твердые тела при некоторых условиях переходят из одной аллотропной фазы в другую, а при больших температурах ($T \gg \theta_H$) в стадию плавления. При этом среднеквадратичное смещение атома достигает некоторого критического значения $\langle r^2 \rangle^{1/2} = (\gamma a)$, где γ — величина, близкая к значению 0.1 (критерий Линдемана). Общее выражение для γ в критерии Линдемана можно получить из соотношения (2) при $T \gg \theta_H$ и в пренебрежении нулевыми колебаниями. Оно имеет следующий вид:

$$\gamma = \left\{ \frac{3\hbar^2 d_f T_m}{Mk_B \theta_H^2 (d_f - 2)a^2} \frac{[1 - (\theta_N/\theta_H)^{d_f - 2}]}{[1 - (\theta_N/\theta_H)^{d_f}]} \right\}^{1/2}, \quad (4)$$

где T_m — температура плавления.

При $\theta_N = 0$ и $d_f = 3$ функция (4) переходит в известное выражение дебаевского приближения [6].

Используя обобщенный критерий Линдемана (4), можно ввести безразмерную комбинацию

$$G = \frac{Mk_B \theta_H^2 \langle \gamma a \rangle^2}{3\hbar^2 T_m} = \frac{d_f}{(d_f - 2)} \frac{[1 - (\theta_N/\theta_H)^{d_f - 2}]}{[1 - (\theta_N/\theta_H)^{d_f}]}. \quad (5)$$

Она устанавливает взаимозависимость между значениями температуры плавления T_m различных по размеру и идентичных по химическому составу тел и структурой, определяемой d_f и границами θ_H/θ_N их фононного спектра.

Таким образом, если для исследуемого вещества известны масса M его атомов, межатомное расстояние a и температура плавления T_m , то для массивного образца ($\theta_N = 0$) может быть определен показатель размерности фононного спектра d_f . Для оценки d_f в случае $\theta_N \neq 0$ должны быть известны значения T_m соответствующих кластеров (при этом значения характеристической температуры θ_H , величина a и скорость v звука, в общем случае, изменяются). Используя выражение (1) в рамках принятой модели, нетрудно показать, что эти изменения имеют порядок малости $(\theta_N/\theta_H)^{d_f}$. Параметр d_f , зависящий от структуры фононного спектра, может быть независимо получен из опытов по измерению температурной зависимости теплоемкости [1]. Если он известен, то по G -критерию можно оценить падение температуры плавления T_m , связанное с уменьшением размера кластеров. И наоборот, при известном значении T_m можно оценить величину d_f .

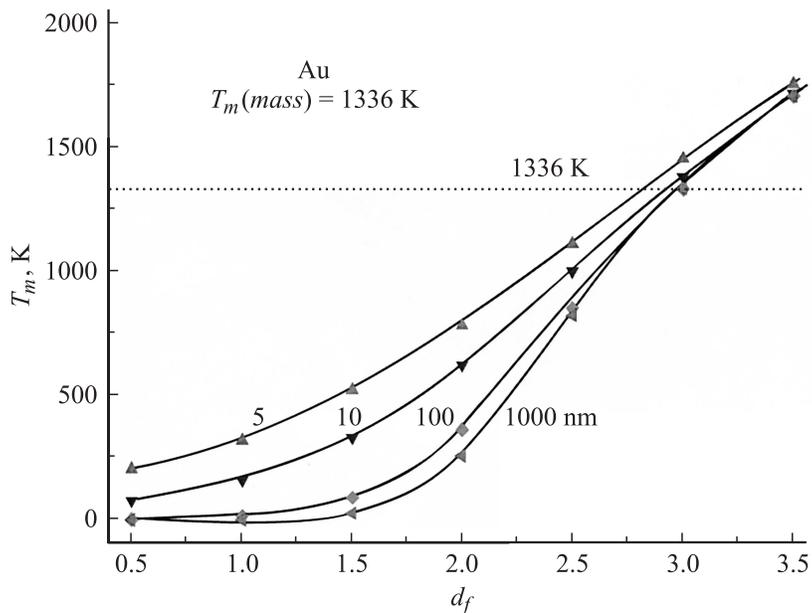


Рис. 2. Зависимость температуры плавления от размерности d_f для разномасштабных образцов „модельного“ золота. Пунктиром обозначена температура плавления массивного образца.

Заметим, что в наноструктурах одного химического состава размерность фоновго спектра d_f может быть различной в зависимости от степени „структурной связи“ динамических элементов, когда они, например, являются „свободными“, внедрены в матрицы или находятся в порах, с которыми активно взаимодействуют.

На рис. 2 приведены результаты расчетов изменения температуры плавления T_m для „модельного“ разномасштабного материала с M , a , θ_H золота и „навязанными“ показателями размерности фоновго спектра d_f . Видно, что на величину T_m влияют два фактора: снижение d_f ведет к ее существенному падению, а уменьшение размера L тела — к некоторому увеличению. Экспериментально же наблюдаемая тенденция к падению температуры T_m с уменьшением размера частиц (в том числе и для золота) обусловлена именно изменением (уменьшением) d_f или,

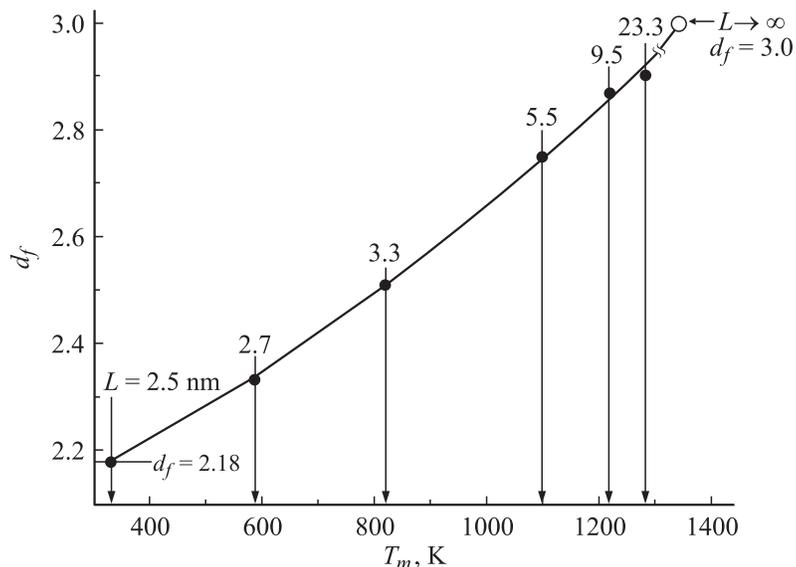


Рис. 3. Спектральная размерность d_f , оцененная по критерию Линдемана для разномасштабных образцов золота. Экспериментальные точки — данные работы [7].

в альтернативной интерпретации, возрастанием роли поверхностных атомов [4]. Тем не менее эффект ограничения фононного спектра может приводить к ситуации, когда более крупное тело при температуре T_m плавится, а тело меньших размеров с тем же показателем спектра d_f — нет.

На рис. 3 представлены экспериментальные данные по изменению температуры плавления в кластерах золота в зависимости от их размера [7]. На график нанесены значения d_f , полученные расчетным путем из соотношения (5).

При расчетах для массивного ($\theta_N = 0$) золота использовались табличные данные $\theta_H = \frac{\pi \hbar v}{k_B a} = 162 \text{ K}$, $T_m = 1336 \text{ K}$, усредненная по всем направлениям скорость звука $\bar{v} = 2900 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $d_f = 3$ (закон Дебая). При этом указанным величинам соответствуют критерий Линдемана $\gamma = 0.08$ и комбинация параметров $G = \frac{M \pi^2 \bar{v}^2 \langle \gamma \rangle^2}{3 k_B T_m}$.

Используя соотношение (1), можно показать, что зависимость скорости звука от размера кластера меняется в соответствии с соотношением $v = \bar{v} \left[1 - \frac{1}{d_f} (\theta_N / \theta_H)^{d_f} \right]$ и содержит слагаемое, малое по сравнению с единицей и $(\theta_N / \theta_H)^{d_f - 2}$. Выражение (4) для γ в критерии Линдемана при этом принимает вид

$$\gamma \approx \frac{1}{\pi \bar{v}} \left\{ \frac{3k_B T_m d_f}{M(d_f - 2)} \left[1 - (\theta_N / \theta_H)^{d_f - 2} \right] \right\}^{1/2}. \quad (6)$$

Расчеты показали, что с уменьшением размера кластера показатель размерности d_f также уменьшается. Этот факт имеет общий характер и отмечался ранее в работе [1] для наночастиц палладия на основе измерения температурной зависимости их теплоемкости.

Список литературы

- [1] Кузнецов В.М., Хромов В.И. // ЖТФ. 2008. Т. 78. В. 11. С. 11–16.
- [2] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. С. 217.
- [3] Кузнецов В.М. Концепции мироздания в современной физике. М.: ИКЦ Академкнига, 2006. С. 67.
- [4] Суздалев И.П. Динамические эффекты в гамма-резонансной спектроскопии. М.: Атомиздат, 1979. 192 с.
- [5] Кузнецов В.М., Хромов В.И. // Труды 50 науч. конференции МФТИ. Москва–Жуковский, 2007. Ч. VI. С. 145–148. (ЖТФ. 2009. Т. 79. В. 6. С. 156–158.).
- [6] Стшиов С.М. // УФН. 1974. Т. 114. В. 1. С. 3–40.
- [7] Vuffat P., Borel J. // Phys. Rev. A. 1976. V. 13. P. 2287. (Суздалев И.П. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: Ком Книга, 2005. С. 431).