Расчет радиальных и тангенциальных силовых постоянных никеля из экспериментального фононного спектра

Л. Энхтор[1], В. М. Силонов[2,a]

[1] Монгольский государственный университет, факультет гуманитарных и естественных наук, кафедра физики. Монголия, 14201, Улан-Батор.

[2] Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физики твердого тела. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

E-mail: [a] silonov_v@mail.ru

Статья поступила 19.05.2015, подписана в печать 02.11.2015.

На примере никеля показана возможность расчета радиальных и тангенциальных силовых постоянных, а также упругих постоянных гранецентрированных кубических (ГЦК) металлов из экспериментально измеренного фононного спектра, теоретически описываемого в рамках модели де Ланнея через элементы динамической матрицы $D(q)$. Предложенная методика расчетов является альтернативой модели Борна–Кармана, которая широко используется при описании фононного спектра через силовые постоянные межатомного взаимодействия и в расчетах упругих постоянных из фононного спектра. Достоверность полученных значений силовых постоянных проверена путем сравнения экспериментальных и расчетных данных для фононного спектра и упругих постоянных никеля. Полученные значения силовых постоянных никеля сравнивались с теоретически рассчитаннными значениями с использованием метода псевдопотенциала.

Ключевые слова: радиальные и тангенциальные силовые постоянные, упругие постоянные, динамическая матрица, фононный спектр.

УДК: 538.11. PACS: 71.15.Dx, 62.20.de.

Введение

Задача расчета силовых постоянных межатомного взаимодействия в кристаллических твердых телах остается актуальной, поскольку силовые постоянные определяют динамику кристаллической решетки, упругие свойства, дебаевскую температуру и темплоемкость, рассеяние ретнгеновских лучей и нетйронов на кристалах и поликристаллах. Наиболее широко используемые в расчетах фононных спектров силовые постоянные выражаются в рамках модели Борна–Кармана [1] в форме матрицы 3×3 на каждой координационной сфере. Такого типа силовые постоянные на первых четырех координационных сферах никеля рассчитаны в [2] из фононного спектра, измеренного при температуре 296 K, с использованием обобщенных формул Ж. Сквайерса для элементов динамической матрицы $D(\mathbf{q})$ [3]. Для проверки достоверности полученных значений силовых постоянных в [2] были рассчитаны плотность фононных мод, температурная зависимость дебаевской температуры при сравнении с соответствующими экспериментальными данными никеля. Но авторам [2] не удалось рассчитать значения упругих постоянных никеля, согласующихся с экспериментальными данными [4, 5], что они объяснили чувствительностью ультразвуковых методов измерений упругих постоянных, использованных в [4, 5], к наличию примесей в образце и режимам термообработки.

В [6] согласно модели де Ланнея [7] методом псевдопотенциала, с использованием модельного потенциала переходных металлов Анималу [8] были рассчитаны значения радиальных и тангенциальных силовых постоянных Ni на первых десяти координационных сферах, посредством которых были построены фононные спектры в направлениях [100], [110] и [111] и проведено сравнение с экспериментом [2], а также вычислены значения упругих постоянных C_{11}, C_{12} и C_{44} и проведено сравнение с экспериментальными данными [5].

В настоящей работе из фононного спектра никеля, экспериментально измеренного при температуре 296 K в [2], методом наименьших квадратов вычислены радиальные и тангенциальные силовые постоянные никеля с использованием выражений для динамической матрицы, которые были выведены нами в [9]. Полученные значения силовых постоянных сравнивались с результатами [2] и теоретически рассчитанными значениями по методу псевдопотенциала. С применением полученных из фононного спектра значений силовых постоянных мы рассчитали упругие постоянные никеля, провели сравнение с экспериментальными данными [4, 5] и результатами теоретических расчетов, проведенных методом псевдопотенциала.

1. Методика расчета

Теоретически дисперсию фононных частот $\nu(\mathbf{q})$ нормальных мод в симметричных направлениях можно рассчитать из решения секулярного уравнения

$$D(\mathbf{q}) - 4\pi^2 M \nu^2 I = 0, \tag{1}$$

где $D(\mathbf{q})$ — динамическая матрица порядка (3×3), $\mathbf{q}$ — волновой вектор, I — единичная матрица, M — масса иона.

При центральном межатомном взаимодействии первая и вторая производные функции потенциала парного взаимодействия $V(r)$ дают значения двух типов силовых постоянных, которые определяются следующим образом [10]:

$\alpha_i = \left[d^2V/dr^2\right]_{ri}$ — радиальные силовые постоянные,

$\beta_i = [(1/r)dV/dr]_{ri}$ — тангенциальные силовые постоянные,

где индекс i обозначает номер координационной сферы.

Из общих формул, приведенных в [10], можно выписать для ГЦК-структур элементы динамической матрицы $D(\mathbf{q})$ через радиальные и тангенциальные силовые постоянные на первых четырех координационных сферах в виде [10]

$$\begin{gathered}D_{11} = 4\beta_1(3 - C_{11}C_{12} - C_{11}C_{13} - C_{12}C_{13}) + \\ +2(\alpha_1-\beta_1)(2-C_{11}C_{12}-C_{11}C_{13})+\beta_2(3-C_{21}-C_{22}-C_{23})+ \\ +2(\alpha_2-\beta_2)(1-C_{21}) + \\ +8\beta_3(3 - C_{21}C_{12}C_{13} - C_{11}C_{22}C_{13} - C_{11}C_{12}C_{23}) + \\ +(4/3)(\alpha_3-\beta_3)\Big[4(1 - C_{21}C_{12}C_{13}) + \\ +(2 - C_{11}C_{22}C_{13} - C_{11}C_{12}C_{23})\Big] + \\ +4\beta_4(3 - C_{21}C_{22} - C_{21}C_{23} - C_{22}C_{23}) + \\ +2(\alpha_4-\beta_4)(2 - C_{21}C_{22} - C_{21}C_{23}), \\ D_{11} = D_{22} = D_{33}, \end{gathered} \tag{2}$$

$$\begin{gathered}D_{12} = 2(\alpha_1-\beta_1)S_{11}S_{12} + (4/3)(\alpha_3-\beta_3)\times \\ \times(2S_{21}S_{12}C_{13} + 2S_{11}S_{22}C_{13} + S_{11}S_{12}C_{23}) + \\ +2(\alpha_4-\beta_4)S_{21}S_{22}, \\ D_{12} = D_{21} = D_{31} = D_{13} = D_{23} = D_{32}. \end{gathered} \tag{3}$$

Здесь

$$\begin{aligned} &C_{1i} = \cos(aq_i/2), && S_{1i} = \sin(aq_i/2), \\ &C_{2i} = \cos(aq_i), && S_{2i} = \sin(aq_i), \\ &C_{3i} = \cos(3aq_i/2), && S_{3i} = \sin(3aq_i/2), \quad i = 1,2,3 \\ &&& (q_1 = q_x, \quad q_2 = q_y, \quad q_3 = q_z). \end{aligned}$$

Из уравнения (1) в направлениях симметрии [100], [110] и [111] можно получить выражения для квадратов $\nu^2(q)$ частот нормальных мод через элементы динамической матрицы D_{ij}:

в [100]

$$\begin{aligned}\nu^2(q) &= D_{11}(q)/(4\pi^2M), \\ \nu^2(q) &= D_{33}(q)/(4\pi^2M),\end{aligned} \tag{4}$$

в [110]

$$\begin{aligned}\nu^2(q) &= (D_{11}(q)+D_{12}(q))/(4\pi^2M), \\ \nu^2(q) &= D_{33}(q)/(4\pi^2M), \\ \nu^2(q) &= (D_{11}(q)-D_{12}(q))/(4\pi^2M),\end{aligned} \tag{5}$$

в [111]

$$\begin{aligned}\nu^2(q) &= (D_{11}(q)+2D_{12}(q))/(4\pi^2M), \\ \nu^2(q) &= (D_{11}(q)-D_{12}(q))/(4\pi^2M).\end{aligned} \tag{6}$$

В направлении [100] элемент D_{11} описывает продольную акустическую моду и с учетом (2) и (4) этот элемент можно привести к виду, похожему на разложение по гармоническим функциям:

$$D_{11} = A_1(1-C_{11}) + A_2(1-C_{21}) = 4\pi^2M\nu^2(q), \tag{7}$$

где коэффициенты разложения A_n $(n=1,2)$ выражаются через линейные комбинации силовых постоянных α_i и β_i $(i=1,\ldots,4)$:

$$\begin{aligned}A_1 &= 4\alpha_1 + 4\beta_1 + 8/3\alpha_3 + 40/3\beta_3, \\ A_2 &= 2\alpha_2 + (16/3)\alpha_3 + (8/3)\beta_3 + 4\alpha_4 + 4\beta_4.\end{aligned} \tag{8}$$

Аналогично элемент D_{33} в направлении [001] имеет следующий вид:

$$D_{33} = B_1(1-C_{13}) + A_2(1-C_{23}) = 4\pi^2M\nu^2(q), \tag{9}$$

где

$$\begin{aligned}B_1 &= 2\alpha_1 + 6\beta_1 + 16/3\alpha_3 + 32/3\beta_3, \\ B_2 &= 2\beta_2 + 8/3\alpha_3 + 16/3\beta_3 + 2\alpha_4 + 6\beta_4.\end{aligned} \tag{10}$$

Согласно (5) в направлении [110] сумма $D_{11}(q) + D_{12}(q)$ описывает продольную акустическую моду и выражается как

$$D_{11}+D_{12} = E_1(1-C_{11})+E_2(1-C_{21}) = 4\pi^2M\nu^2(q), \tag{11}$$

где $E_1 = 2\alpha_1 + 6\beta_1$, $E_2 = 2\alpha_1 + 2\alpha_2 + 2\beta_2 + 4/3\alpha_3 + 8/3\beta_3 + 2\alpha_4 + 6\beta_4$.

В направлении [110] разность $D_{11}(q) - D_{12}(q)$ описывает поперечную акустическую моду и имеет вид

$$D_{11} - D_{12} = M_1(1-C_{11}) + M_2(1-C_{21}), \tag{12}$$

где $M_1 = 2\alpha_1 + 6\beta_1$, $M_2 = 2\beta_1 + 2\alpha_2 + 2\beta_2 + 4\beta_3 + 2\alpha_4 + 6\beta_4$. Также в направлении [110] элемент $D_{33}(q)$ описывает поперечную акустическую моду и записывается следующим образом:

$$D_{33} = N_1(1-C_{13}) + N_2(1-C_{23}) = 4\pi^2M\nu^2(q), \tag{13}$$

где $N_1 = 4\alpha_1 + 4\beta_1$ и $N_2 = 2\beta_1 + 2\beta_2 + 8/3\alpha_3 + 4/3\beta_3 + 4\alpha_4 + 4\beta_4$.

В соответствии с (6) в направлении [111] сумма $D_{11}(q) + 2D_{12}(q)$ описывает продольную акустическую моду и имеет вид, который следует из (2) и (3):

$$D_{11}+2D_{12} = K_1(1-C_{11}C_{11})+K_2C_{11}C_{11}C_{21} = 4\pi^2M\nu^2(q), \tag{14}$$

где $K_1 = 8\alpha_1 + 4\beta_1 + 4\alpha_2 + 8\beta_2$, $K_2 = 8\alpha_3 + 16\beta_3$.

В направлении [111] сумма $D_{11}(q) - D_{12}(q)$ описывает поперечную акустическую моду и имеет вид

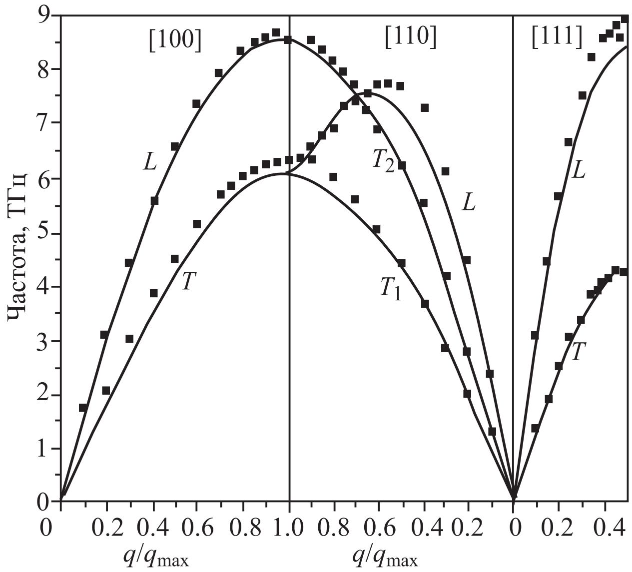
$$D_{11} - D_{12} = L_1(1-C_{11}C_{11}) + L_2C_{11}C_{11}C_{21} = 4\pi^2M\nu^2(q), \tag{15}$$

где $L_1 = 2\alpha_1 + 10\beta_1 + 4\alpha_2 + 8\beta_2$, $L_2 = 8\alpha_3 + 16\beta_3$.

Согласно предложенной методике в выражения (7)–(15) вместо $\nu(q)$ подставляются экспериментальные значения частот нормальных мод и методом наименьших квадратов вычисляются значения коэффициентов A_n, B_n, E_n, M_n, N_n, K_n, L_n $(n=1,2)$, с использованием которых опять же методом наименьших квадратов рассчиваются силовые постоянные α_i и β_i. Затем с применением полученных значений α_i и β_i можно построить дисперсионную кривую $\nu(q)$ при сравнении с экспериментальными значениями частот нормальных мод. В соответствии с [9], используя полученные значения α_i и β_i, можно оценить значения упругих постоянных C_{11}, C_{12} и C_{44} для ГЦК-металла при сравнении с экспериментальными данными. Также через α_i и β_i можно рассчитать силовые постоянные Борна–Кармана по [11] и сравнить со значениями, полученными другими авторами по методике [2].

2. Результаты расчета и их обсуждение

По вышеописанной схеме с использованием экспериментальных значений фононных частот никеля, измеренных в [2] при температуре 296 К, вычислены радиальные α_i и тангенциальные β_i силовые постоянные на первых четырех координационных сферах, которые приведены в табл. 1. На рисунке показаны кривые $\nu(q)$ (сплошные линии), построенные с применением полученных значений α_i и β_i, и экспериментальные значения фононных частот никеля [2] (квадраты). Из рисунка видно, что в направлении [100] продольная ветвь L проходит через экспериментальные точки. А поперечная ветвь T около границы зоны Бриллюэна расположена немного ниже экспериментальных точек. Продольная ветвь $[110]L$ при максимуме расходится с экспериментальными точками. Из рисунка можно заключить, что поперечная ветвь $[110]T_2$ описывает эксперимент. А другая поперечная ветвь $[110]T_1$ к краю зоны Бриллюэна проходит ниже экспериментальных точек. Продольная мода $[111]L$ также на границе зоны ниже экспериментальных точек, но поперечная ветвь $[111]T$ проходит через экспериментальные точки. В целом можно отметить удовлетворительное совпадение построенного нами фононного спектра никеля с экспериментально измеренным в [2]. При учете большего количества сфер, чем первые четыре сферы, в выражениях элементов динамической матрицы не удается улучшить описание экспериментального спектра, а рассчитанные по формулам из [9] значения упругих постоянных начинают заметно отличаться от экспериментальных значений для никеля [4, 5]. Данное обстоятельство согласуется с результатами работы [2], где из фононного спектра никеля удалось оценить силовые постоянные Борна–Кармана на первых четырех координационных сферах и был сделан вывод, что



Фононный спектр никеля при температуре 296 К. Эксперментальные точки из [2] показаны квадратами, сплошные кривые соответствуют рассчитанным фононным ветвям с учетом радиальных и тангенциальных силовых постоянных на первых четырех координационных сферах

Таблица 1

Радиальные и тангенциальные силовые постоянные никеля (10^{-3} Н/м)

Номер сферы i	Расчет из фононного спектра при $a = 3.5239$ Е		Расчет методом псевдопотенциала при $a = 3.5239$ Е		Расчет [6] методом псевдопотенциала при $a = 3.5165$ Е	
	α_i	β_i	α_i	β_i	α_i	β_i
1	32862	852	40932	−3348	42076	−3503
2	1114	−1355	301	−27	292	−28
3	−666	528	1	95	60	95
4	3680	−1451	−633	9	−652	11
5			199	−14	182	−14
6			147	9	160	8
7			−168	5	−168	6
8			−84	−5	−92	−5
9			101	−3	98	−4
10			79	2	84	2

гладкий вид ветвей экспериментального фононного спектра указывает на короткодействие межатомных сил в никеле. Между тем в теоретических расчетах фононного спектра и упругих постоянных никеля методом псевдопотенциала учитываются силовые постоянные на первых десяти сферах [6, 9]. Согласно методике, описанной в [9], с использованием модельного потенциала переходных металлов Анималу [9] мы рассчитали для никеля радиальные α_i и тангенциальны β_i силовые постоянные на первых десяти координационных сферах при параметре решетки $a = 3.5239$ Å, значения которых представлены в табл. 1, при сравнении с результатами расчетов [6] и со значениями, полученными из фононного спектра в настоящей работе. Из данных табл. 1 видно, что результаты расчетов, проведенных методом псевдопотенциала в [6] и настоящей работе, согласуются между собой и в целом не согласуются с результатами, полученными обработкой данных экспериментального фононного спектра никеля. Можем констатировать лишь близость значения α_1, рассчитанного из фононного спектра, к соответствующему значению, рассчитанному методом псевдопотенциала.

С целью сравнения наших результатов с результатами [2] мы по формулам, выведенным в [11], преобразовали рассчитанные в настоящей работе силовые постоянные никеля в силовые постоянные Борна–Кармана, что представлено в табл. 2. Анализируя данные табл. 2, можно заключить, что наши результаты в целом согласуются с результатами [2], за исключением значений K_{zz} на первой координационной сфере, K_{xx} и K_{xy} на третьей сфере, где видно несогласие сравниваемых величин по знаку.

Для проверки достоверности полученных в настоящей работе двух наборов значений радиальных α_i и тангенциальных β_i силовых постоянных мы по формулам из [9] рассчитали через них упругие постоянные никеля C_{11}, C_{12} и C_{44}, которые приведены в табл. 3 при сравнении с экспериментальными данными [4, 5] и с результатами расчетов [6]. Результат для C_{11}, полученный из фононного спектра, совпадает с экспериментальным значением из [5] и наиболее наиболее близок к результату [4]. Значение C_{12}, рассчитанное методом псевдопотенциала, наиболее близко с экспериментальными значениями C_{12} из [4, 5]. Результат расчета C_{44} через значения силовых постоянных, выявленного из фононного спектра, отличается от экспериментального значения на 23 %, а теоретическое значение C_{44}, рассчитанное методом псевдопотенциала, отличается от экспериментального значения на 30 %. Можно заметить, что предложенная в настоящей работе методика и метод псевдопотенциала дают значения упругих постоянных, удовлетворительно согласующиеся с экспериментальными данными. Между тем, как упомянуто выше, авторам [2] с использованием силовых постоянных Борна–Кармана не удалось рассчитать значения упругих постоянных никеля, согласующихся с экспериментальными данными [4, 5].

Таблица 2

Силовые постоянные никеля в модели Борна–Кармана (10^{-3} Н/м)

Номер сферы	Элементы	Результаты [2]	Наш расчет
1	K_{xx}	17178	16857
	K_{xy}	19316	16005
	K_{zz}	−26	852
2	K_{xx}	880	1114
	K_{yy}	−519	−1355
3	K_{xx}	626	−267
	K_{yy}	320	329
	K_{xy}	453	−398
	K_{yz}	−173	−199
4	K_{xx}	275	1115
	K_{zz}	−160	−1451
	K_{xy}	424	2566

Заключение

В настоящей работе из значений фононного спектра никеля, измеренного при температуре 296 K в [2], вычислены радиальные и тангенциальные силовые постоянные на первых четырех координационных сферах с использованием выражений для элементов динамической матрицы, предложенных в [9]. Результаты данной методики, преобразованные в силовые постоянные Борна–Кармана, находятся в удовлетворительном согласии с силовыми постоянным, оцененными в [2], за исключением

Таблица 3

Упругие постоянные никеля (10^9Н/м^2)

Методика	C_{11}	C_{12}	C_{44}	Температура, K
Эксперимент [4]	24.59	15.00	12.13	298
Эксперимент [5]	25.08	15.00	12.35	298
Метод псевдопотенциала [6]	22.78	17.84	8.70	0
Метод псевдопотенциала	23.05	14.65	8.32	296
Расчет из фононного спектра	25.00	16.44	9.31	296

значений K_{zz} на первой координационной сфере, K_{xx} и K_{xy} на третьей сфере. Из сравнения результатов расчета упругих постоянных никеля через значения силовых постоянных, полученных в настоящей работе, с экспериментальными данными можно заключить, что предложенная нами методика дает более точные значения силовых постоянных, чем модель Борна–Кармана. Данный факт объясняется тем, что в модели Борна–Кармана на первых четырех координационных сферах определяются 13 типов силовых постоянных, а в предложенной нами методике в модели де Ланнея на первых четырех сферах необходимо всего восемь значений силовых постоянных. Известно, что в методе наименьших квадратов точность расчетов убывает с ростом количества вычисляемых параметров. Построенный через полученные в настоящей работе силовые постоянные фононный спектр удовлетворительно описывает экспериментально измеренный в [2] фононный спектр никеля.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта передовых исследований Монгольского государственного университета «Исследование динамики кристаллической решетки, магнитных и оптических свойств и процессов упорядочения».

Список литературы

1. *Born M., Huang K.* Dynamical Theory of Crystal lattice. N. Y., 1954. P. 420.
2. *Birgeneau R.J., Cordes J., Dolling G., Woods A.D.B.* // Phys. Rev. 1964. **136**. P. A1359.
3. *Squires G.L.* // Arkiv Physics. 1963. **25**. P. 21.
4. *de Klerk J.* // Proc. Phys. Soc.(London). 1959.**73**. P. 337.
5. *Alers G.A., Neighbourss R., Sato H.* // Bull. Am. Phys. Soc. 1959. **4**. P. 131.
6. *Upadhyaya S.C., Upadhyaya J.C., Shyam R.* // Phys. Rev. 1991. **44**. P. 122.
7. *deLaunay J.* // Solid State Physics. 1956. **2**. P. 219.
8. *Animalu A.O.E.* // Phys. Rev. B. 1973. **8**. P. 3542.
9. *Enkhtor L., Galbadrakh R., Silonov V.M.* // Intern. J. Adv. Res. in Phys. Sci. 2015. **2**, N 4. P. 10.
10. *Shyu W.M., Gaspari G.D.* // Phys. Rev. 1968. **170**. P. 687.
11. *Gilat G., Nicklow R.M.* // Phys. Rev. 1966. **143**. P. 487.

The calculation of radial and tangential force constants for nickel using an experimental phonon spectrum

L. Enkhtor[1], **V. M. Silonov**[2,a]

[1] *National University of Mongolia, School of Science and Arts, Physics Department, Ulaanbaatar, 210646, Mongolia.*
[2] *Department of Solid State Physics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.*
E-mail: [a] *silonov_v@mail.ru.*

The possibility of calculating radial and tangential force constants, as well as elastic constants of face-centered cubic (FCC) metals, has been demonstrated for the case study of nickel on the basis of the experimentally measured phonon spectrum, which is theoretically described by the DeLaunay model in terms of the dynamic matrix $D(q)$. The proposed calculation procedure is an alternative to the Born–von Karman model, which is widely applied for the description of the phonon spectrum in terms of force constants for interatomic interactions and in calculations of elastic constants using the phonon spectrum. The reliability of the obtained force constants for phonon spectrum was verified by comparison between the experimental and calculated data for the phonon spectrum and elastic constants for nickel. The obtained values of force constants for nickel have been compared with the theoretically calculated values using the pseudopotential method.

Keywords: radial and tangential force constants, elastic constants, dynamic matrix, phonon spectrum.
PACS: 71.15.Dx, 62.20.de.
Received 19 May 2015.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2016. **71**, No. 1. Pp. 123–127.

Сведения об авторах

1. Энхтор Лхамсурэн — канд. физ.-мат. наук, профессор Монгольского гос. ун-та; e-mail: enkhtor@mail.ru.
2. Силонов Валентин Михайлович — доктор физ.-мат. наук, профессор, гл. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-43-08, e-mail: silonov_v@mail.ru.