

О ВКЛАДЕ НЕОДНОРОДНОГО ТЕПЛОвого РАСШИРЕНИЯ
В НЕРАВНОВЕСНЫЙ СПЕКТР КРИСТАЛЛА

Л. Г. Жидков и С. Я. Ветров

Обсуждается влияние неоднородного теплового расширения на колебательный спектр кристалла. На примере цепочки, концы которой связаны с резервуарами при различных температурах, получены колебательный спектр кристалла и неравновесная добавка к нему за счет неоднородного теплового расширения. Согласно приведенным оценкам, сдвиг частот длинноволновых колебаний за счет неоднородности системы порядка 10 см^{-1} в сторону больших частот, что экспериментально вполне наблюдаемо.

Проявление неравновесности при рассеянии света на образце с заданным неоднородным полем температур обсуждалось ранее в работах [1, 2]. Целью настоящей работы является вычисление вклада, связанного с неоднородным тепловым расширением, в фонанный спектр кристалла.

Для простоты вычислений в качестве модели рассматривается нелинейная цепочка атомов с закрепленными концами, взаимодействующая через 1-й и N -й атомы с тепловыми резервуарами, имеющими температуры T_1 и T_N . Соответствующие константы взаимодействия обозначим $\lambda_1 = \lambda_N = \lambda$. Обобщенное уравнение Лиувилля для функции распределения состояний системы $\mu(x, t)$ имеет вид [3]

$$\frac{\partial \mu(x, t)}{\partial t} + \langle \mu, H \rangle = \sum_{\alpha=1, N} \lambda_{\alpha} \frac{\partial}{\partial p_{\alpha}} \left[p_{\alpha} \mu + k_B T_{\alpha} m_{\alpha} \frac{\partial \mu}{\partial p_{\alpha}} \right], \quad (1)$$

где x — точка в фазовом пространстве системы, H — гамильтониан системы, $\langle \mu, H \rangle$ — скобка Пуассона, и правая часть выражения (1), учитывающая взаимодействие системы с тепловыми резервуарами, представлена членом типа Фоккера—Планка. p_{α} — импульс частицы системы массы m_{α} , k_B — постоянная Больцмана.

В гамильтониане учитывается ангармонизм третьего порядка

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=N+1}^{2N} x_i^2 + \frac{f}{2!} \sum_{i=1}^N (x_i - x_{i+1})^2 + \frac{g}{3!} \sum_{i=1}^N (x_i - x_{i+1})^3, \quad (2)$$

где x_i при $i=1, \dots, N$ — смещения атомов относительно их равновесного положения, при $i=N+1, \dots, 2N$ — импульсы, масса каждого атома положена равной единице, f, g — параметры связи соответственно второго и третьего порядков. Уравнение (1) в этих обозначениях имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mu(x, t)}{\partial t} = & \sum_{i, j=1}^{2N} a_{ij} \frac{\partial}{\partial x_i} (x_j \mu) + \frac{1}{2} \sum_{i, j=1}^{2N} d_{ij} \frac{\partial^2 \mu}{\partial x_i \partial x_j} + \frac{1}{2} \sum_{i, j=1}^{2N} b_{ij} x_j^2 \frac{\partial \mu}{\partial x_i} + \\ & + \sum_{i, j=1}^{2N} b'_{ij} x_j x_{j-1} \frac{\partial \mu}{\partial x_i} - \sum_{i, j=1}^{2N} b''_{ij} x_j x_{j+1} \frac{\partial \mu}{\partial x_i}. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь

$$a = \begin{pmatrix} 0 & -I \\ \Phi & R \end{pmatrix}, \quad d = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon \end{pmatrix}, \quad b = g \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ M & 0 \end{pmatrix}, \quad b' = g \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ N & 0 \end{pmatrix},$$

$$b'' = g \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ p & 0 \end{pmatrix}, \quad R_{ij} = \lambda_a \delta_{ai} \delta_{ij}, \quad \varepsilon_{ij} = 2k_B T_i R_{ij},$$

$$M_{ij} = \delta_{i+1, j} - \delta_{i, j+1}; \quad N_{ij} = \delta_{ij}, \quad i, j = 2, \dots, N, \quad N_{11} = 0;$$

$$p_{ij} = \delta_{ij}, \quad i, j = 1, \dots, N-1, \quad p_{NN} = 0; \quad \Phi = fG, \quad G_{ij} = 2\delta_{ij} - \delta_{i, j+1} - \delta_{i+1, j},$$

где 0, I — нулевая и единичная матрицы N-го порядка.

Для определения неоднородного теплового расширения необходимо усреднить $x_{l+1} - x_l$ по неравновесному стационарному состоянию с функцией распределения, удовлетворяющей уравнению (3),

$$\langle x_{l+1} - x_l \rangle \equiv \varepsilon^{l+1, l}. \quad (4)$$

Тогда параметр решетки с учетом неоднородного теплового расширения равен $a^{l+1, l} = a + \varepsilon^{l+1, l}$, где a — параметр решетки при нулевой температуре. Для вычисления первых моментов $\langle x_n \rangle$ умножаем левую и правую части уравнения (3) на x_n и интегрируем по фазовому объему. В правой части интегрирование производится по частям с учетом того факта, что функция распределения μ на бесконечности очень быстро убывает. В результате получаем

$$\sum_{j=1}^{2N} a_{nj} \langle x_j \rangle - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{2N} b_{nj} \langle x_j^2 \rangle - \sum_{j=1}^{2N} b'_{nj} \langle x_j x_{j-1} \rangle + \sum_{j=1}^{2N} b''_{nj} \langle x_j x_{j+1} \rangle = 0. \quad (5)$$

В матричной форме уравнение (5) переписывается в виде

$$a \langle x \rangle = \frac{1}{2} b \langle x^2 \rangle + b' \langle x x \rangle^{(-1)} - b'' \langle x x \rangle^{(+1)}. \quad (6)$$

Здесь $\langle x \rangle$, $\langle x^2 \rangle$, $\langle x x \rangle^{(-1)}$, $\langle x x \rangle^{(+1)}$ — столбцы, которые получаем после транспонирования соответствующих строк

$$\widetilde{\langle x \rangle} = (\langle x_1 \rangle \dots \langle x_{2N} \rangle), \quad \widetilde{\langle x^2 \rangle} = (\langle x_1^2 \rangle \dots \langle x_{2N}^2 \rangle),$$

$$\widetilde{\langle x x \rangle^{(-1)}} = (\langle x_1 x_0 \rangle \dots \langle x_{2N} x_{2N-1} \rangle),$$

$$\widetilde{\langle x x \rangle^{(+1)}} = (\langle x_1 x_2 \rangle \dots \langle x_{2N} x_{2N+1} \rangle).$$

Обратная к блочной матрице a имеет вид

$$a^{-1} = \begin{pmatrix} \Phi^{-1} R & \Phi^{-1} \\ -I & 0 \end{pmatrix}.$$

Умножая левую и правую части равенства (6) на a^{-1} , получаем первые моменты. При этом средние импульсы равны нулю, а средние смещения атомов цепочки в неравновесном стационарном состоянии имеют вид

$$\langle x_l \rangle = -\frac{g}{2} \sum_{k, n=1}^N \frac{1}{\omega_k^2} t_{lk} t_{k, n+1} \langle x_n^2 \rangle + \frac{g}{2} \sum_{k, n=1}^N \frac{1}{\omega_k^2} t_{lk} t_{k, n-1} \langle x_n^2 \rangle +$$

$$+ g \sum_{k, n=1}^N \frac{1}{\omega_k^2} t_{lk} t_{kn} \langle x_n x_{n-1} \rangle - \sum_{k, n=1}^N \frac{1}{\omega_k^2} t_{lk} t_{kn} \langle x_n x_{n+1} \rangle, \quad (7)$$

где $t_{lk} = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin lka$, ω_k^2 — компоненты собственных векторов и собственные значения силовой матрицы Φ гармонического приближения [4],

k — волновой вектор фонона. Вторые моменты имеют вид [5]

$$\langle x_n x_m \rangle = k_B \bar{T} \sum_k \frac{t_{nk} t_{mk}}{\omega_k^2} \frac{k_B \text{grad } TN}{2} \sum_k \frac{t_{nk} t_{mk} \cos \frac{\pi(n+m)}{2(N+1)}}{\omega_k^2}, \quad (8)$$

где $\text{grad } T = (T_1 - T_N)/N$, $\bar{T} = (T_1 + T_N)/2$.

Подставляя выражение (8) в выражение (7) с учетом обозначения (4), окончательно имеем

$$\varepsilon^{l+1, l} = \varepsilon^{l, l-1} = -\frac{gT}{2f^2} - \frac{g \text{grad } TN}{4f^2} \cos \frac{\pi l}{N+1}. \quad (9)$$

Здесь отброшены члены, пропорциональные $1/N$, учитывающие влияние границ. Первое слагаемое в выражении (9) совпадает с однородным тепловым расширением в равновесном состоянии с температурой \bar{T} [4]. Второе слагаемое является неравновесной добавкой в тепловое расширение.

Чтобы получить перенормировку спектра за счет неоднородного теплового расширения, мы должны, как и в равновесном состоянии, разложить потенциальную энергию кристалла в ряд по $\varepsilon^{l+1, l}$. При этом силовая матрица Φ , соответствующая решетке без учета теплового расширения, перенормируется на величину $\Delta\Phi$

$$\bar{\Phi} = \Phi + \Delta\Phi, \quad (10)$$

где

$$\Delta\Phi_{ij} = g [(\varepsilon^{i+1, i} + \varepsilon^{i, i-1}) \delta_{ij} - \varepsilon^{i, i-1} \delta_{i, j+1} - \varepsilon^{i+1, i} \delta_{i+1, j}].$$

Для определения спектра системы уточняем собственные значения матрицы $\bar{\Phi}$, рассматривая матрицу $\Delta\Phi$ как возмущение. Собственные значения ω_k^2 с учетом членов вплоть до второго порядка по возмущению $\Delta\Phi$ имеют вид [6]

$$\bar{\omega}_k^2 = \omega_k^2 + (t_k, \Delta\Phi t_k) + \sum_{k' \neq k} \frac{(t_k, \Delta\Phi t_{k'}) (t_{k'}, \Delta\Phi t_k)}{\omega_k^2 - \omega_{k'}^2}. \quad (11)$$

Подставляя выражение для $\Delta\Phi$ в выражение (11), получаем

$$\bar{\omega}_k^2 = \omega_k^2 + Q_{kk} + \sum_{k' \neq k} \frac{Q_{kk'} Q_{k'k}}{\omega_k^2 - \omega_{k'}^2}, \quad (12)$$

где

$$Q_{kk'} = \frac{g}{m} \sum_{n=1}^N (\varepsilon^{n+1, n} + \varepsilon^{n, n-1}) t_{kn} t_{k'n} - \frac{g}{m} \sum_{n=1}^N \varepsilon^{n, n-1} t_{k, n-1} t_{k'n} - \frac{g}{m} \sum_{n=1}^N \varepsilon^{n+1, n} t_{k, n+1} t_{k'n}. \quad (13)$$

Проводя суммирование по узлам n , в выражении (13) получаем, согласно выражению (12), вклад в спектр в первом и во втором порядках теории возмущений соответственно

$$(\omega_k')^2 = -\frac{2g^2 k_B \bar{T}}{m f^2} \sin^2 \frac{ka}{2}, \quad (14)$$

$$(\omega_k'')^2 = \frac{g^4 k_B^2 (\text{grad } T)^2 N^2}{4m^2 f^4} \sin^4 \frac{ka}{2} \sum_{k' \neq k} \frac{\delta_{k-k', 1} + \delta_{k-k', -1}}{\omega_k^2 - \omega_{k'}^2}. \quad (15)$$

Из полученного выражения (14) видно, что возникшая добавка в первом порядке теории возмущений пропорциональна полусумме температур крайних термостатов и соответствует перенормировке спектра за счет однородного теплового расширения [4]. Слагаемое в выражении (9),

связанное с перепадом температур в образце, в первом порядке теории возмущений не дает вклада в спектр. Как следует из выражения (15), этот вклад проявляется во втором порядке теории возмущений.

При возможных параметрах системы $(g/f) = -2 \cdot 10^9 \text{ см}^{-1}$, $a = 10^{-8} \text{ см}$, $m = 10^{-22} \text{ г}$, $T_N = 50 \text{ К}$, $T_1 = 250 \text{ К}$, $(T_1 - T_N)/Na = 200 \text{ К} \cdot \text{см}^{-1}$ для длинноволновых фононов $(ka) \sim 10^{-7}$ получаем следующие добавки к квадрату частоты фонона по сравнению с квадратом его гармонической частоты:

$$(\omega'_k)^2 = -3 \cdot 10^{23} \text{ с}^{-2}, \quad (\omega''_k)^2 = 10^{23} \text{ с}^{-2}.$$

Из этих оценок видно, что сдвиг частоты за счет неравновесности порядка сдвига из-за однородного теплового расширения системы с температурой T , т. е. для длинноволновых фононов частоты $\omega_k = 10^6 \text{ Гц}$ сдвиг порядка 10^5 Гц в сторону больших частот. Подобно случаю однородного теплового расширения для длинноволновых оптических колебаний относительное изменение частот из-за неоднородности системы должно быть такого же порядка, как и для акустических колебаний, т. е. для частоты 100 см^{-1} сдвиг порядка 10 см^{-1} , что экспериментально вполне наблюдаемо и может быть использовано для плавного изменения частоты рассеянного света.

Литература

- [1] И. Л. Фабелинский. Молекулярное рассеяние света. «Наука», М., 1965.
- [2] Л. Г. Жидков, С. Я. Ветров. Опт. и спектр., 42, 151, 1977.
- [3] Z. Rieder, J. L. Lebowitz, E. Lieb. J. Math. Phys., 8, 1073, 1967.
- [4] Г. Лейбфрид. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. Физматгиз, М., 1963.
- [5] W. M. Visscher, M. Rich. Phys. Rev. A, 12, 675, 1975.
- [6] Д. К. Фаддеев, В. Н. Фаддеева. Вычислительные методы линейной алгебры. Физматгиз, М., 1963.

Поступило в Редакцию 12 июля 1977 г.
В окончательной редакции 18 июня 1978 г.