*ЖЭТФ, 1997, том 111, вып. 5, стр. 1845–1857* 

# ВЫРЕЗАНИЕ ДЛИННОВОЛНОВЫХ ФОНОНОВ НАНОКРИСТАЛЛА ПРОТЯЖЕННОЙ СИЛОВОЙ НЕОДНОРОДНОСТЬЮ

*В. В. Мещеряков**

*Московский государственный институт стали и сплавов*
*117936, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 19 декабря 1995 г.,
после переработки 19 декабря 1996 г.

Рассмотрено влияние протяженных неоднородностей моно- и дипольного типов на низкочастотную границу фононного спектра конечного кристалла. Показано, что сдвиг границы зависит от стационарного объема области неоднородности — величины, определяемой параметрами кристалла и силовых источников. Увеличение объема неоднородности связано с уменьшением недеформированной части объема кристалла, в которой может быть сформирована волна с наибольшей длиной. Монопольное деформирование кристалла приводит к более эффективному вырезанию колебаний по сравнению с дипольным и может обусловливать «смягчение» спектра. Для источников с характерными деформационными силами порядка межатомных эти явления могут быть выражены наиболее сильно и разнообразно в кристаллах или областях выделений фаз с размерами $< 10^{-6}$ см.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Известно [1], что частотный спектр колебаний идеальной решетки макроскопического кристалла распределен между значениями $\omega_L = 2\pi c/L$ ($c$ — скорость звука, $L$ — длина образца) и дебаевским пределом $\omega_D = \pi c/a$ ($a$ — характерное межатомное расстояние). Например, если $L \approx 1$ см, $a \approx 10^{-8}$ см, то при характерной величине $c \approx 10^5$ см/с значения $\omega_D \approx 10^{13}$ с$^{-1}$ и $\omega_L \approx 10^6$ с$^{-1}$.

Уменьшение значений $L$ до характерных технологических размеров нанокристаллов должно приводить к обрезанию длинноволновых колебаний, пропорциональному величине $L$, и к соответствующему подъему нижней частотной границы фононного спектра. Так, для кристалла с $L \approx 10^{-6}$ см частота $\omega_L \approx 10^{12}$ с$^{-1}$.

В реальном кристалле всегда имеются силовые неоднородности с дальнодействующими полями статических смещений атомов из узлов решетки. Например, вакансии, междоузельные атомы, примеси создают поля смещений $Q$, характеризующиеся силовыми источниками дипольного типа [2] с характерной зависимостью $Q \propto r^{-2}$ и длиной порядка нанометров. Введение такого источника в макрокристалл приводит к смещению фононных мод на величину энергии деформации статической решетки [3] и, следовательно, не влияет на частотный спектр его колебательных состояний. Уменьшение линейных размеров кристалла до наноскопического масштаба может привести к тому, что область неоднородности будет занимать значительную долю его объема. Сохранит ли свою правомочность известная оценка нижней границы спектра и будет ли

*E-mail: Meshcheryakov@trf.misa.ac.ru

по-прежнему фононная зона «жестко» смещаться в присутствии дипольного точечного дефекта?

Актуальность этих вопросов относится также к монопольным статическим источникам. Тем более, что каких-либо ориентированных по отношению к ним исследований, по-видимому, не проводилось. Между тем, области монопольных смещений атомов решетки должны порождаться внешними силовыми воздействиями на кристалл (как, например, в исследованиях атомно-силовой микроскопии [4]), силовыми взаимодействиями на границах раздела зерен в поликристаллах (например, при пластической деформации и разрушении материалов [5]), силовыми взаимодействиями на границах фаз (например, в сплавах, находящихся в предмартенситных состояниях [6]) и др. В изотропной бесконечной среде источник монопольного типа приводит к полю смещений $Q \propto r^{-1}$ [7]. Т.е. монопольное возмущение кристалла является более дальнодействующим, чем дипольное, и поэтому может оказывать более сильное влияние на его свойства.

В данной работе показано, что для нанокристаллов, содержащих статические силовые источники, оценка нижней границы фононного спектра, приведенная выше, оказывается несправедливой. Причиной этого является эффект вырезания длинноволновых фононов протяженными силовыми неоднородностями, которые сокращают недеформированный объем кристалла, формирующий гармоническое колебание его решетки с предельной частотой. Решение задачи связано с анализом фононного гамильтониана, содержащего слагаемые, описывающие точечные силовые источники монопольного и дипольного типов. Именно введение обоих типов сил позволяет серией канонических преобразований гамильтониана представить поведение области силовой неоднородности среды в виде суперпозиции гармонических осцилляторов. Условие действительности смещений и импульсов этих осцилляторов приводит к оценкам граничных частот колебаний кристалла.

Объяснение вырезания фононов основано на введении в описание деформированного кристалла понятия стационарного объема протяженной неоднородности. Показана конечность величин стационарных объемов произвольных силовых источников, действующих в квантованной среде. Обсуждается взаимосвязь этого результата с классическим описанием полей деформации.

В работе также содержится попытка объяснить демпфирующую способность сплавов образованием зоны запрещенных фононных состояний и предположение о возможном источнике формирования «мягкой» моды при структурных превращениях в твердых телах.

## 2. СТАЦИОНАРНЫЕ СОСТОЯНИЯ ПРОТЯЖЕННОЙ СИЛОВОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ ДИНАМИЧЕСКОГО КОНТИНУУМА

Поставим задачу конкретизировать известное (например, из [8]) описание силовой неоднородности среды введением в квантовую задачу о колебаниях конечного кристалла плотности сил, учитывающей структуру статической деформации его решетки.

Для среды с плотностью $\rho$ и упругой постоянной $\kappa$, которые будем считать заданными, функция Гамильтона, описывающая колебательные движения точек и их линейные смещения, обусловленные заданной силовой неоднородностью, может быть приставлена в следующем виде:

$$H = H_f + H_d, \tag{1}$$

$$H_f = \sum_{\alpha=1}^{3} \int_0^{L^3} d\mathbf{r} \left[ \frac{\kappa}{2} (\nabla Q_\alpha(\mathbf{r},t))^2 + \frac{P_\alpha^2(\mathbf{r},t)}{2\rho} \right], \tag{2}$$

$$H_d = -\sum_{\alpha=1}^{3} \int_0^{L^3} d\mathbf{r}\, F_\alpha(\mathbf{r},t) Q_\alpha(\mathbf{r},t). \tag{3}$$

Функция $P_\alpha(\mathbf{r},t)$ в (2) характеризует плотность импульса, функция $Q_\alpha(\mathbf{r},t)$ — смещение точки континуума. Функция $H_f$ описывает движение точек с гармоническим характером взаимодействий, а $H_d$ характеризует силовую неоднородность континуума, заданную плотностью силы $F_\alpha(\mathbf{r})$.

Определим плотность силы статическим мультипольным разложением [9]:

$$F_\alpha(\mathbf{r}) = F_{1\alpha}\delta(\mathbf{r}) - F_{2\alpha}(\mathbf{R}\nabla)\delta(\mathbf{r}), \tag{4}$$

где $F_{1\alpha}$ — компонента монопольной силы, $F_{2\alpha}$ — компонента дипольной силы, $\mathbf{R}$ — вектор плеча дипольной силы.

Монопольное слагаемое в (4) определяет плотность одинарной силы («single force»), которая приложена к точке среды в заданном направлении и обусловливает деформацию среды без изменения объема. Эта сила не удовлетворяет условию равновесия кристалла и может существовать лишь как неравновесная сила, которая приложена к кристаллу со стороны других объектов.

Дипольное слагаемое в (4) определяет плотность силового диполя или двойной силы («double force», [2]), которая приложена в точках среды, заданных векторами $\pm\mathbf{R}$ от начала координат, и обусловливает объемную деформацию среды.

Разложение (4) исчерпывающим образом описывает произвольную силовую неоднородность среды, обусловленную точечным источником, поскольку плотность силы для физической системы ограничена первыми двумя мультиполями.

Таким образом, в классе задач о влиянии локальных нарушений структуры кристаллической решетки на свободные колебания ее атомов [10], данная работа обращается к исследованию неоднородности (4), имеющей потенциальный характер в структуре гамильтониана (1). Это отличает ее от известных исследований кинетических неоднородностей [11, 12].

Определим канонически-сопряженные плотность импульса и смещение в виде разложения по плоским монохроматическим волнам:

$$\begin{aligned} Q_\alpha(\mathbf{r},t) &= \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{V^{1/2}} \left[ A_{\mathbf{k}\alpha} e^{-i\omega_{\mathbf{k}} t} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + A_{\mathbf{k}\alpha}^* e^{i\omega_{\mathbf{k}} t} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \right], \\ P_\alpha(\mathbf{r},t) &= \sum_{\mathbf{k}} \frac{i\rho\omega_{\mathbf{k}}}{V^{1/2}} \left[ -A_{\mathbf{k}\alpha} e^{-i\omega_{\mathbf{k}} t} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + A_{\mathbf{k}\alpha}^* e^{i\omega_{\mathbf{k}} t} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \right], \end{aligned} \tag{5}$$

где $V$ — объем системы.

Подстановка (5) в (2) и использование соотношений ортогональности

$$\frac{1}{V} \int e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'},$$

где $k_a = 2\pi n_a/L_a$ — компонента волнового вектора, $n_a$ — целое число, дает закон дисперсии

$$\kappa \mathbf{k}^2 - \rho\omega^2(\mathbf{k}) = 0$$

и функцию

$$H_f = \sum_{\mathbf{k}\alpha} \frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{2} \left(a_{\mathbf{k}\alpha} a^*_{\mathbf{k}\alpha} + a^*_{\mathbf{k}\alpha} a_{\mathbf{k}\alpha}\right). \tag{6}$$

Безразмерная амплитуда $a_{\mathbf{k}\alpha}$ в (6) связана с амплитудой разложения (5) соотношением

$$a_{\mathbf{k}\alpha} = (2\rho\omega_{\mathbf{k}}/\hbar)^{1/2} A_{\mathbf{k}\alpha}.$$

Остановимся подробно на вычислении $H_d$. Подставляя разложение для смещений из (5) в (3), получим

$$H_d = \sum_{\mathbf{k}\alpha} \left(\frac{\hbar}{2\rho V\omega_{\mathbf{k}}}\right)^{1/2} \left[F_{\mathbf{k}\alpha} a_{\mathbf{k}\alpha} e^{-i\omega_{\mathbf{k}}t} \int d\mathbf{r}\, e^{i\mathbf{kr}} \delta(\mathbf{r}) + F^*_{\mathbf{k}\alpha} a^*_{\mathbf{k}\alpha} e^{i\omega_{\mathbf{k}}t} \times \right.$$
$$\left. \times \int d\mathbf{r}\, e^{-i\mathbf{kr}} \delta(\mathbf{r}) - F_{\mathbf{k}\alpha} a_{\mathbf{k}\alpha} e^{-i\omega_{\mathbf{k}}t} \int d\mathbf{r}\, e^{i\mathbf{kr}} (\mathbf{R}\nabla)\delta(\mathbf{r}) - F^*_{\mathbf{k}\alpha} a^*_{\mathbf{k}\alpha} e^{i\omega_{\mathbf{k}}t} \int d\mathbf{r}\, e^{-i\mathbf{kr}} (\mathbf{R}\nabla)\delta(\mathbf{r}) \right].$$

Так как

$$\int d\mathbf{r}\, e^{\pm i\mathbf{kr}} \delta(\mathbf{r}) = 1, \qquad \int d\mathbf{r}\, e^{\pm i\mathbf{kr}} (\mathbf{R}\nabla)\delta(\mathbf{r}) = \mp i\mathbf{kr},$$

функция $H_d$ приобретает вид суммы

$$-\sum_{\mathbf{k}\alpha} \left(\frac{\hbar}{2M\omega_{\mathbf{k}}}\right)^{1/2} \left[F_{\mathbf{k}\alpha}(t) a_{\mathbf{k}\alpha} + F^*_{\mathbf{k}\alpha}(t) a^*_{\mathbf{k}\alpha}\right], \tag{7}$$

в которую введены новые обозначения: масса кристалла $M = \rho V$ и обобщенные силы

$$F_{\mathbf{k}\alpha}(t) = (F_{1\alpha} + i\mathbf{kr}F_{2\alpha}) e^{-i\omega_{\mathbf{k}}t}, \quad F^*_{\mathbf{k}\alpha}(t) = (F_{1\alpha} - i\mathbf{kr}F_{2\alpha}) e^{i\omega_{\mathbf{k}}t}.$$

Результат (7) позволяет заметить, что силовая неоднородность, заданная формулой (4) как статическая, в динамической среде принимает стационарный характер. Это дает основание попытаться серией преобразований свести функцию (7) к каноническому виду функции Гамильтона набора гармонических осцилляторов.

С этой целью введем новые амплитуды

$$q_{0\mathbf{k}\alpha} = -F_{1\alpha}/M\omega^2_{\mathbf{k}}, \quad p_{0\mathbf{k}\alpha} = -F_{2\alpha}\mathbf{kR}/\omega_{\mathbf{k}}, \tag{8}$$

которые преобразуют сумму (7) к виду

$$\sum_{\mathbf{k}\alpha} \left(\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{2M}\right)^{1/2} \left[(M\omega_{\mathbf{k}} q_{0\mathbf{k}\alpha} + ip_{0\mathbf{k}\alpha}) a_{\mathbf{k}\alpha} e^{-i\omega_{\mathbf{k}}t} + (M\omega_{\mathbf{k}} q_{0\mathbf{k}\alpha} - ip_{0\mathbf{k}\alpha}) a^*_{\mathbf{k}\alpha} e^{i\omega_{\mathbf{k}}t}\right]. \tag{9}$$

Введение обозначений

$$\gamma_{\mathbf{k}\alpha} = \left(\frac{1}{2M\hbar\omega_{\mathbf{k}}}\right)^{1/2} (M\omega_{\mathbf{k}}q_{0\mathbf{k}\alpha} + ip_{0\mathbf{k}\alpha})\, e^{-i\omega_{\mathbf{k}}t},$$

$$\gamma^*_{\mathbf{k}\alpha} = \left(\frac{1}{2M\hbar\omega_{\mathbf{k}}}\right)^{1/2} (M\omega_{\mathbf{k}}q_{0\mathbf{k}\alpha} - ip_{0\mathbf{k}\alpha})\, e^{i\omega_{\mathbf{k}}t}$$

позволяет записать сумму (9) в известной форме [8] и, с учетом суммы (6), получить

$$H = \sum_{\mathbf{k}\alpha} \frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{2} \left(a_{\mathbf{k}\alpha}a^*_{\mathbf{k}\alpha} + a^*_{\mathbf{k}\alpha}a_{\mathbf{k}\alpha}\right) + \sum_{\mathbf{k}\alpha} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \left[\gamma_{\mathbf{k}\alpha}(t)a_{\mathbf{k}\alpha} + \gamma^*_{\mathbf{k}\alpha}(t)a^*_{\mathbf{k}\alpha}\right]. \tag{10}$$

Используем далее преобразования

$$a_{\mathbf{k}\alpha} = \tilde{a}_{\mathbf{k}\alpha} - \gamma^*_{\mathbf{k}\alpha}, \quad a^*_{\mathbf{k}\alpha} = \tilde{a}^*_{\mathbf{k}\alpha} - \gamma_{\mathbf{k}\alpha},$$

которые исключают постоянные коэффициенты $a_{\mathbf{k}\alpha}$ и $a^*_{\mathbf{k}\alpha}$ из второго слагаемого функции (10) и приводят к функции Гамильтона, удобной для введения квантовых операторов:

$$H = \sum_{\mathbf{k}\alpha} \frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{2} \left(\tilde{a}_{\mathbf{k}\alpha}\tilde{a}^*_{\mathbf{k}\alpha} + \tilde{a}^*_{\mathbf{k}\alpha}\tilde{a}_{\mathbf{k}\alpha}\right) - \sum_{\mathbf{k}\alpha} \hbar\omega_{\mathbf{k}}\gamma_{\mathbf{k}\alpha}(t)\gamma^*_{\mathbf{k}\alpha}(t). \tag{11}$$

Для квантования колебаний континуума введем бозевские операторы вторичного квантования

$$\tilde{a}_{\mathbf{k}\alpha}e^{-i\omega_{\mathbf{k}}t} \to \tilde{b}_{\mathbf{k}\alpha}, \quad \tilde{a}^*_{\mathbf{k}\alpha}e^{i\omega_{\mathbf{k}}t} \to \tilde{b}^+_{\mathbf{k}\alpha}, \tag{12}$$

удовлетворяющие перестановочным соотношениям следующего типа:

$$\left[\tilde{b}_{\mathbf{k}\alpha}, \tilde{b}^+_{\mathbf{k}'\alpha'}\right] = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}\delta_{\alpha\alpha'}, \quad \left[\tilde{b}_{\mathbf{k}\alpha}, \tilde{b}_{\mathbf{k}'\alpha'}\right] = \left[\tilde{b}^+_{\mathbf{k}\alpha}, \tilde{b}^+_{\mathbf{k}'\alpha'}\right] = 0. \tag{13}$$

Используя соотношения (13), замену (12) в функции (11) и раскрывая значения $\gamma_{\mathbf{k}\alpha}$ и $\gamma^*_{\mathbf{k}\alpha}$, найдем оператор

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}\alpha} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \left(\tilde{b}_{\mathbf{k}\alpha}\tilde{b}^+_{\mathbf{k}\alpha} + \frac{1}{2}\right) - \sum_{\mathbf{k}\alpha} \left(\frac{M\omega^2_{\mathbf{k}}q^2_{0\mathbf{k}\alpha}}{2} + \frac{p^2_{0\mathbf{k}\alpha}}{2M}\right). \tag{14}$$

Первое слагаемое в (14) соответствует оператору Гамильтона в представлении вторичного квантования, который описывает суперпозицию невзаимодействующих смещенных осцилляторов [8]. Второе слагаемое в (14) похоже на функцию Гамильтона классического гармонического осциллятора, однако таковым не является, условие действительности смещений и импульсов точек среды, наложенное нами вначале с помощью разложения (5), требует положительной определенности квадратов смещений и импульсов, а функции $-q^2_{0\mathbf{k}\alpha}$ и $-p^2_{0\mathbf{k}\alpha}$ этому требованию не удовлетворяют.

Одна из возможностей получить в структуре оператора $\hat{H}$ каноническую форму гамильтониана невзаимодействующих гармонических осцилляторов состоит во введении преобразований

$$\begin{aligned} q^2_{\mathbf{k}\alpha} &= a\hbar/M\omega_{\mathbf{k}} - q^2_{0\mathbf{k}\alpha}, \\ p^2_{\mathbf{k}\alpha} &= b\hbar\omega_{\mathbf{k}}M - p^2_{0\mathbf{k}\alpha}, \end{aligned} \tag{15}$$

где $a$ и $b$ — неопределенные постоянные коэффициенты, удовлетворяющие условию $a+b=1$.

Используя преобразования (15), из (14) получим

$$\hat{H} = \hat{\tilde{H}}_f + \tilde{H}_d = \sum_{\mathbf{k}\alpha} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \tilde{b}_{\mathbf{k}\alpha} \tilde{b}^+_{\mathbf{k}\alpha} + \sum_{\mathbf{k}\alpha} \left( \frac{M\omega_{\mathbf{k}}^2 q_{\mathbf{k}\alpha}^2}{2} + \frac{p_{\mathbf{k}\alpha}^2}{2M} \right). \tag{16}$$

Обсудим возможную интерпретацию функции $\tilde{H}_d$ из гамильтониана (16). Преобразования (15) показывают, что использование нулевой энергии квантовых осцилляторов позволяет представить поведение области силовой неоднородности динамической среды в форме суперпозиции гармонических осцилляторов, описываемых функцией Гамильтона $\tilde{H}_d$. Однако характер движения, который может представлять $\tilde{H}_d$, не является чисто классическим. Еще раз вернемся к определениям амплитуд (15). Раскрывая значения $q_{0\mathbf{k}\alpha}$ и $p_{0\mathbf{k}\alpha}$ с помощью формул (8), получим

$$\begin{aligned} q_{\mathbf{k}\alpha} &= \left(a\hbar/M\omega_{\mathbf{k}} - F_{1\alpha}^2/M^2\omega_{\mathbf{k}}^4\right)^{1/2}, \\ p_{\mathbf{k}\alpha} &= \left(b\hbar M\omega_{\mathbf{k}} - F_{2\alpha}^2(\mathbf{kR})^2/\omega_{\mathbf{k}}^2\right)^{1/2}. \end{aligned} \tag{17}$$

Амплитуды (17) определяют действительные смещения и импульсы точек среды только при учете нулевой энергии колебаний кристалла, которая имеет квантовую природу. При $F_{1\alpha} = F_{2\alpha} = 0$ произведение $p_{\mathbf{k}\alpha} q_{\mathbf{k}\alpha} = \hbar/2$ удовлетворяет принципу неопределенности, согласно которому движение точек среды в $\mathbf{k}$-ой колебательной моде не может одновременно иметь определенные значения координаты и импульса. Это дает основание полагать, что стационарные состояния силовой неоднородности связаны с коллективными колебаниями деформированного континуума.

## 3. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР ДЕФОРМИРОВАННОГО КОНТИНУУМА

Спектр собственных значений оператора $\hat{H}$ равен

$$\varepsilon_{\mathbf{k}\alpha}(\omega,\theta) = \varepsilon_{f\alpha}(\omega) + \varepsilon_0(\omega) + \varepsilon_{1\alpha}(\omega) + \varepsilon_{2\alpha}(\theta), \tag{18}$$

где $\varepsilon_{f\alpha} = \hbar\omega_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}\alpha}$ — энергия $n_{\mathbf{k}\alpha}$ фононов в состоянии с волновым вектором $\mathbf{k}$, $\varepsilon_0 = \hbar\omega_{\mathbf{k}}/2$ — энергия $\mathbf{k}$-го нулевого колебания, $\varepsilon_{1\alpha} = -F_{1\alpha}^2/2M\omega_{\mathbf{k}}^2$ — фурье-компонента энергии монопольного деформирования кристалла и $\varepsilon_{2\alpha} = -F_{2\alpha}^2 R^2\cos^2\theta/2Mc^2$ — дипольного. При вычислении $\varepsilon_{2\alpha}$ был учтен закон дисперсии фононов и введен полярный угол $\theta$ между направлениями вектора плоской волны $\mathbf{k}$ и плечом дипольной силы $\mathbf{R}$.

Условие действительности смещений и импульсов (17) накладывает ограничения на возможный вид спектра (18). Связано это с граничными частотами, которые возникают из условий $q_{\mathbf{k}\alpha}^2 = 0$ и $p_{\mathbf{k}\alpha}^2 = 0$:

$$\omega_{1\alpha} = \left(F_{1\alpha}^2/\hbar M\right)^{1/3}, \tag{19}$$

$$\omega_{2\alpha} = F_{2\alpha}^2 R^2\cos^2\theta/\hbar Mc^2, \tag{20}$$

где принято $a=b=1$. Определив таким образом коэффициенты $a$ и $b$, будем полагать, что кристалл содержит либо монопольный, либо дипольный источник. Тогда, исключая ненаблюдаемую нулевую энергию, из (18)–(20) найдем энергию возбужденных фононных состояний

$$\varepsilon_{\mathbf{k}\alpha} = \hbar\omega_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} - \frac{\hbar\omega_{1\alpha}^3}{2\omega_{\mathbf{k}}^2} \tag{21}$$

в области частот $\omega_D \geq \omega \geq \omega_{1\alpha}$ для кристалла, содержащего область монопольной деформации, и энергию

$$\varepsilon_{\mathbf{k}\alpha} = \hbar\omega_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} - \frac{\hbar\omega_{2\alpha}}{2} \tag{22}$$

в области частот $\omega_D \geq \omega \geq \omega_{2\alpha}$ для дипольно-деформированного кристалла.

Из формулы (22) следует, что энергии колебательных мод кристалла с дипольным источником смещаются на постоянную величину $-\hbar\omega_{2\alpha}/2$, т. е. в дисперсионной зависимости частота мод с данным модулем волнового вектора не изменяется. Этот результат известен в динамике линейного кристалла, содержащего точечный дефект [3]. Но формула (22) приводит еще к одному результату. В связи с ограничением на частоту $\omega \geq \omega_{2\alpha}$, имеет место вырезание колебаний от нуля (или от значения $\varepsilon_L = \hbar\omega_L$, обусловленного линейным размером кристалла) до значения $\hbar\omega_{2\alpha}/2$.

В спектре (21), помимо частотного ограничения, аналогичного дипольному, содержится слагаемое, которое понижает энергию колебательных мод на величину $\Delta\varepsilon_{\mathbf{k}}$ в связи с зависимостью дна фононной зоны от $\omega$. Это может соответствовать «смягчению» спектра в окрестности его длинноволновой границы. Для $n_{\mathbf{k}} = 1$ и при $\omega_{\mathbf{k}} = \omega_{1\alpha}$ значение $\Delta\varepsilon_{\mathbf{k}} = -\hbar\omega_{1\alpha}/2$.

Попытаемся далее разобраться в природе частотных ограничений спектров (21) и (22).

## 4. ОЦЕНКИ ГРАНИЧНЫХ МАСС И НЕКОТОРЫХ СТАТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОБЛАСТЕЙ ДЕФОРМАЦИИ

Обратим внимание, что в формулах (19) и (20) масса кристалла $M$ принимает некоторые граничные значения, если положить вырезанными все частоты ниже дебаевской и задать типичные для точечных источников значения $F_1$, $F_2$ и $R$. С целью вычисления граничных масс определим силы $F_1$ и $F_2$ по порядку величины не превосходящими силу $f_0$, которую надо приложить к атому для удаления его из атомной ячейки. Обоснованием этому служит условие сохранения сплошности среды или, по-другому, отсутствие разрывов межатомных связей. В оценках работы [9] сила $f_0 \approx \kappa\Omega^{2/3}$, где $\Omega$ — атомный объем. Полагая, что характерные для конденсированного состояния вещества значения $\kappa \approx 10^{12}$ дин·см$^{-2}$, $\Omega \approx 10^{-23}$ см$^3$, получим $f_0 \approx 10^{-3}$ дин. Эта оценка попадает в диапазон экспериментально наблюдаемых сил межатомных связей в конденсированных средах, который простирается от значений $10^{-2}$ дин для ионных связей до $10^{-6}$ дин для связей Ван-дер-Ваальса [13]. Использование значения $F_1 \approx f_0$ дает граничную массу монопольно-деформированного кристалла

$$M_{1\alpha} = \frac{F_{1\alpha}^2}{\hbar\omega_D^3} \approx \frac{f_0^2\Omega}{\pi^3\hbar c^3} \approx 10^{-19} \text{ г}. \tag{23}$$

Использование значений силы $F_2 \approx f_0$ и плеча $R$, равного межатомному расстоянию $\Omega^{1/3}$, дает наибольшее значение (при $\cos^2\theta = 1$, т.е. для плоской волны, распространяющейся вдоль $\mathbf{R}$) граничной массы дипольно-деформированного кристалла:

$$M_{2\alpha} = \frac{F_{2\alpha}^2 R^2}{\hbar\omega_D c^2} \approx \frac{f_0^2\Omega}{\pi\hbar c^3} \approx 10^{-18} \text{ г}. \tag{24}$$

Из оценок (23) и (24) следует, что явление обрезания частотного спектра должно быть значимо для кристаллов с характерными размерами порядка нанометров. Такая величина близка к значениям типичных длин областей кристалла, деформированных точечными источниками. Это указывает, что обоснование вырезания колебаний можно попытаться найти в сравнении параметров конечного кристалла и деформированных областей. Здесь в первую очередь следовало бы оценить объем образования деформированной области, но к монопольному источнику такая концепция не применима, поскольку при монопольной деформации среды ее объем не меняется. Хотя, конечно, может изменяться локальная плотность. Но это изменение невозможно учесть, работая с функцией (1).

С другой стороны, характер обрезания спектра в основных своих чертах одинаков для источников обоих типов. Это подтверждают мало отличающиеся друг от друга оценки граничных масс (23) и (24). Поэтому подход к объяснению вырезания также должен быть одинаков.

Можно попытаться найти поле смещений среды в окрестности силовых источников и приближенно оценить объем области, охваченной деформацией, по зависимости амплитуд смещений от расстояния до центра возмущения. Это просто сделать переходом от функции Гамильтона (1) к функции Лагранжа

$$L = \sum_{\alpha=1}^{3} \int d\mathbf{r}\dot{Q}_\alpha(\mathbf{r})P_\alpha(\mathbf{r}) - H,$$

в которой обобщенные скорости определяются вариационными производными $\dot{Q}_\alpha(\mathbf{r}) = \delta H/\delta P_\alpha(\mathbf{r})$. Вычисление этих производных и функции $L$ и составление уравнений Лагранжа в представлении обобщенных координат и скоростей приводит к уравнениям для смещений точек среды под действием заданной силовой неоднородности

$$\rho\frac{\partial^2\mathbf{Q}(\mathbf{r})}{\partial t^2} - \kappa\nabla^2\mathbf{Q}(\mathbf{r}) = \mathbf{F}_1\delta(\mathbf{r}) - \mathbf{F}_2(\mathbf{R}\nabla)\delta(\mathbf{r}).$$

Решение этих уравнений можно найти с помощью преобразования Фурье или функции Грина линейного дифференциального уравнения. Результатом являются статические поля смещений точек среды для монопольного источника

$$\mathbf{Q}_1(\mathbf{r}) = \mathbf{F}_1/4\pi\kappa r \tag{25}$$

и для дипольного

$$\mathbf{Q}_2(\mathbf{r}) = \mathbf{F}_2(\mathbf{R}\mathbf{r})/4\pi\kappa r^3. \tag{26}$$

Структура векторного поля (25) определяется вектором $\mathbf{F}_1$, который задает однонаправленное поле смещений континуума, убывающее по амплитуде от точки приложения силы. Смещения (26) имеют дипольный характер и в зависимости от направления вектора $\mathbf{F}_2$ относительно вектора $\mathbf{R}$ определяют поля растяжения, сжатия и сдвига среды в окрестности точки приложения силы.

Схема получения этих известных результатов приведена с целью показать, что поля (25), (26) имеют статический характер, несмотря на использование модели среды (1) в виде динамического континуума. При решении классических уравнений Лагранжа производная по времени обращается в нуль для плотности сил, не зависящих от времени.

Можно сказать, в классической задаче теряются возможные связи между динамическими характеристиками среды и характерном поля деформации протяженной силовой неоднородности. В простейшей модели (1) это проявляется в потере плотности среды $\rho$ при описании полей деформации (25) и (26). В формальном аспекте указанная трудность преодолевается использованием уравнений для собственных значений (т. е. переходом к квантовому гамильтониану) с последующим квантованием колебании континуума. В этом случае, как следует из второго раздела статьи, статическая неоднородность принимает характер стационарной неоднородности, что обеспечивает ее связь с динамикой.

По формуле (26) на расстоянии $r \approx 10^{-7}$ см от силового центра относительная величина смещений $Q_2(10^{-7}) \cdot 100\%/a \approx 1\%$. По формуле (25) на том же расстоянии величина $Q_1(10^{-7}) \cdot 100\%/a \approx 10\%$. Из этих оценок следует, что для источников с силами, не превышающими межатомные, характерный размер области деформации составляет величину $l \approx 10^{-7}$–$10^{-6}$ см. Это дает величину их объемов $V = l^3 \approx 10^{-21}$–$10^{-18}$ см$^3$ и масс $M \approx 10^{-20}$–$10^{-17}$ г.

Как видно, предыдущие оценки масс дефектных кристаллов со всеми исключенными частотами, помимо дебаевской, по порядку величин близки к оценкам масс, соответствующих статическим объемам деформированных областей. Это указывает, что промежуточные граничные частоты или границы длин волн следует искать в виде функций некоторых объемов, связанных с граничными массами $M_1$ и $M_2$. Но прежде, чем сделать это, обратим внимание на то, что монопольные деформации имеют большее дальнодействие, чем дипольные. Это различие проявляет себя в энергии образования $\Delta E$ соответствующих силовых неоднородностей. Подставляя амплитуды (18) в (14), найдем

$$\Delta E = -\sum_{\mathbf{k}\alpha} \frac{F_{1\alpha}^2 + F_{2\alpha}^2(\mathbf{kR})^2}{2M\omega_{\mathbf{k}}^2}.$$

Например, в дебаевском приближении, после перехода от суммы к интегралу по правилу $\sum\limits_{\mathbf{k}\alpha} = V\int d\mathbf{k}/(2\pi)^3$, получаем

$$\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2 = -\frac{k_D}{(2\pi)^2 c^2 \rho}\left[F_1^2 + \frac{2}{9}\mathbf{F}_2^2(k_D R)^2\right]. \qquad (27)$$

Использование в (27) значений $F_1 \approx F_2 \approx f_0$, $k_D \approx \pi/\Omega^{1/3} \approx 10^8$ см$^{-1}$ и $R \approx \Omega^{1/3}$, дает $\Delta E_1 \approx -10$ эВ и $\Delta E_2 \approx -1$ эВ.

Найденная величина $\Delta E_2$ соответствует экспериментально наблюдаемой энергии образования точечных дефектов, например, вакансий или примесных атомов [2, 3, 14, 15]. Величина $\Delta E_1$ качественно подтверждается оценками энергии деформации при структурной перестройке дисперсных частиц с характерным размером $10^{-7}$ см [16, 17].

Из приведенных оценок вытекает, что более дальнодействующий характер монопольных смещений и большая энергия их образования по сравнению с дипольными, возможно, должны обусловить большую их эффективность в обрезании длинноволновых колебаний кристалла.

## 5. СТАЦИОНАРНЫЕ ОБЪЕМЫ СИЛОВЫХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ КРИСТАЛЛА

Используя значения частот (19) и (20) и ориентируясь на необходимость выразить результат через некие объемы, связанные с областью неоднородности, получим

$$\omega_{1\alpha} = \omega_D \left(\frac{V_{1\alpha}}{V}\right)^{1/3}, \quad \text{где } V_{1\alpha} = \frac{F_{1\alpha}^2 \Omega}{\hbar \pi^3 c^3 \rho}, \tag{28}$$

$$\omega_{2\alpha} = \omega_D \frac{V_{2\alpha}}{V}, \quad \text{где } V_{2\alpha} = \frac{F_{2\alpha}^2 \Omega^{1/3} R^2 \cos^2\theta}{\hbar \pi c^3 \rho}. \tag{29}$$

Для принятых выше значений параметров величины $V_{1\alpha} \approx 10^{-20}$ см$^3$ и $V_{2\alpha} \approx \approx 10^{-19}$ см$^3$ и при объемах кристалла $V = V_{1\alpha}$ и $V = V_{2\alpha}$ длины волн обрезаются до дебаевского предела. Это имеет место при массах кристаллов $M_{1\alpha} = \rho V_{1\alpha}$ и $M_{2\alpha} = \rho V_{2\alpha}$. При $V_{1\alpha} = V_{2\alpha} \ll V$ в связи с кубическим корнем в (28) оказывается, что $\omega_{2\alpha} = \omega_{1\alpha}^3/\omega_D^2$ и, следовательно, $\omega_{1\alpha} \gg \omega_{2\alpha}$. Это значит, что для кристаллов относительно больших размеров основным источником вырезания колебаний со стороны длинных волн являются области силовой деформации кристалла с монопольным типом смещений атомов. С другой стороны, при $\omega_{1\alpha} = \omega_{2\alpha}$ имеем $V_{1\alpha} = V_{2\alpha}^3/V^2$ и $V_{1\alpha} \ll V_{2\alpha}$, т.е. обрезание спектра до одного и того же значения $\varepsilon$ требует большего объема деформации, обусловленного дипольным источником, по сравнению с монопольным. Это согласуется с выводом предыдущего раздела о большей эффективности монопольных деформаций по сравнению с дипольными.

Таким образом, граничные частоты $\omega_{1\alpha}$ и $\omega_{2\alpha}$, в отличие от длинноволновой границы недеформированного кристалла $\omega_L$, ставят возможные ограничения фононного спектра деформированного кристалла в зависимость от отношений $V_{1\alpha}/V_{2\alpha}$, $V_{1\alpha}/V$ и $V_{2\alpha}/V$. Это дает основание предположить, что вырезание длинных волн является следствием сокращения недеформированного объема кристалла, вызванное напряженным состоянием области деформации как монопольного $V_{1\alpha}$, так и дипольного $V_{2\alpha}$ типов. Увеличение объемов $V_{1\alpha}$ и $V_{2\alpha}$, которые имеют смысл $\alpha$-волновой ориентации стационарных объемов протяженных объектов, приводит к уменьшению той части объема кристалла, в которой может быть сформирована волна с наибольшей длиной. Такое вырезание длинноволновых колебаний должно соответствовать подъему низкочастотной границы фононного спектра при сохранении его верхней границы. Используя понятие «жесткой» зоны, которая смещается без перепутывания колебательных мод в зависимости от величины энергии образования статического дефекта [3], можно сказать, что стационарная силовая неоднородность, помимо смещения зоны, должна еще обрезать ее. Наряду с этим в окрестности длинноволновой границы спектра монопольно-деформированного кристалла имеет место зависимость дна фононной зоны от $\omega$. Это «смягчение» спектра, являющееся прямым следствием силового воздействия на кристалл и обусловленное малостью его размеров, обращает внимание на работы [18–21], сообщавшие об исчезновении структурной нестабильности малых частиц на подложке и дисперсных частиц в распадающихся сплавах с ростом их размеров. Возможно, именно монопольно-силовой механизм «смягчения» спектра дает основание к формированию «мягкой» моды, феноменологически вводимой в теории структурных превращений [22]. Вместе с тем, высокая демпфирующая способность, например, марганцевомедных сплавов, использованных в [21], может быть объяснена вырезанием длинноволновых колебаний. Эмпирические исследования [23] говорят, что демпфирование обусловлено искаженностью и дефектностью структуры. Действительно, если в дисперсной (особенно в распадающейся) среде с большим числом силовых источников возникает низкочастотная щель для акустических ветвей фононного спектра, то колебания с частотами ниже некоторой граничной частоты оказываются запрещенными. Этот вывод относится к тепловым колебаниям кристалла. По-видимому, его можно распространить на случай возбуждения упругих колебаний кристалла внешними источниками с тем лишь отличием, что в этом случае должно иметь место затухание вынужденных колебаний, обеспечивающих эффект демпфирования.

Более подробное рассмотрение возможных частотных ограничений и смягчения фононного спектра деформированного кристалла связано с необходимостью получения соответствующего экспериментального материала.

Вернемся к обсуждению объемов $V_{1\alpha}$ и $V_{2\alpha}$ в формулах (28), (29) и отметим некоторые их особенности.

Итак, $V_{1\alpha}$ и $V_{2\alpha}$ определяют стационарные объемы протяженных объектов, сформированных силовыми воздействиями на кристалл. Являясь альтернативными геометрическими характеристиками (наряду с полями смещений (25), (26)), эти объемы, в отличие от полей смещений, выражены через все динамические характеристики среды, заданные моделью (1).

Ограниченность $V_{1\alpha}$ и $V_{2\alpha}$ говорит о том, что поле деформации статического силового источника также ограничено. Это — следствие квантования континуума, и оно легко обобщается: произвольное статическое силовое воздействие на кристалл, неразрушающее его межатомных связей, приводит к конечной области смещений атомов из узлов решетки. Напротив, при $\hbar \to 0$ значения $V_{1\alpha}$ и $V_{2\alpha} \to \infty$, т. е. классическое описание протяженного объекта должно приводить к бесконечному полю деформации, что подтверждается известными результатами теории упругости (25), (26). Не меняет сути дела привлечение методов Канзаки и его атомистических модификаций [2, 3]. До сих пор совершенствуемые с той или иной мерой полноты микроскопическими расчетами потенциалов межатомных взаимодействий, они, тем не менее, принципиально связаны с классическим описанием деформации сред.

Дипольное ограничение на частотный спектр сменяется монопольным при объеме кристалла

$$V_{0\alpha} = (V_{2\alpha}^3/V_{1\alpha})^{1/2} = F_{2\alpha}^2 R^3/\hbar F_{1\alpha} c^3 \rho.$$

Для неоднородности с силами $F_1 \approx F_2 \approx f_0$ и плечом $R \approx \Omega^{1/3}$ имеем $V_{0\alpha} \approx 10^{-19}$ см$^3$ и $L_{0\alpha} \approx 10^{-6}$ см. Этот результат показывает, что для кристаллов или областей выделений фаз наноскопического масштаба может иметь место нетривиальный характер изменения частотной границы фононного спектра в зависимости от структуры поля деформации.

Еще заметим, что для чисто сдвигового диполя стационарный объем $V_{2\alpha}$ обращается в нуль. Возможно, это связано с тем, что если для монополя и объемного диполя атомы, движущиеся в плоской волне, пересекающей область деформации, в некоторый момент времени приобретают приращения в смещениях одного знака, то для сдвигового диполя — разного.

В заключение, поскольку размеры кристалла оказываются достаточно малыми, оценим влияние поверхности нанокристаллического образца на его объемные свойства и, следовательно, на частотные сдвиги и смягчение спектра, которые были найдены без учета вклада поверхности. Так как в объеме $V_{0\alpha}$ содержится $N_{0\alpha} = V_{0\alpha}/\Omega$ атомов, для приведенного выше значения $\Omega$ число $N_{0\alpha} \approx 10^3$. Это значит, что влияние поверхности образца с объемом $10^{-19}$ см$^3$ можно оценить величиной $(N_{0\alpha}^{2/3}/N_{0\alpha}) \cdot 100\% \approx 10\%$, которая не влияет на качественные результаты работы в том смысле, что предполагаемые явления имеют существенно объемный характер. В то же время этот вывод и вся работа в целом не исключают возможности определяющей роли поверхностных или каких-либо других явлений в вопросах, например, реконструкции малых частиц [24] и не лишают актуальности проблему поверхности кристалла в вопросах обрезания фононных зон. По поводу последнего можно заметить, что, во-первых, релаксация поверхностных атомных слоев также должна приводить к частотному сдвигу объемных колебаний кристалла. Скорее всего, в силу суперпозиции линейных атомных смещений, обусловленных точечными силовыми источниками и поверхностью, обрезание спектра будет проводиться по наибольшей частоте. Во-вторых, частоты поверхностных колебательных мод также могут смещаться под действием тех или иных силовых воздействий. Ясно, однако, что эти задачи нуждаются в отдельных и, как можно предвидеть, довольно трудоемких исследованиях.

Автор благодарит О. А. Казакова и М. А. Штремеля и острые дискуссии за своевременную информацию по демпфирующим сплавам и И. Я. Полищука за доброжелательную и конструктивную критику статьи.

## Литература

1. Н. Б. Брандт, С. М. Чудинов, *Электронная структура металлов*, Изд-во МГУ, Москва (1973).
2. Г. Лейбфрид, Н. Бройер, *Точечные дефекты в металлах*, Мир, Москва (1981).
3. А. М. Стоунхэм, *Теория дефектов в твердых телах*, том 1, Мир, Москва (1978).
4. В. М. Свистунов, М. А. Белоголовский, А. Н. Дьяченко, УФН **154**, 153 (1988).
5. О. В. Клявин, *Физика пластичности кристаллов при гелиевых температурах*, Наука, Москва (1987).
6. В. С. Бойко, Р. И. Гарбер, А. М. Косевич, *Обратимая пластичность материалов*, Наука, Москва (1991).
7. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теория упругости*, Наука, Москва (1987).
8. Х. Хакен, *Квантовополевая теория твердого тела*, Мир, Москва (1980).
9. В. В. Мещеряков, ФТТ **37**, 43 (1995).
10. И. М. Лифшиц, С. А. Гредескул, Л. А. Пастур, *Введение в теорию неупорядоченных систем*, Наука, Москва (1982).
11. И. М. Лифшиц, ЖЭТФ **17**, 1076 (1947).
12. И. Я. Полищук, А. П. Жернов, Л. А. Максимов, ЖЭТФ **94**, 259 (1988).

13. G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett. **56**, 930 (1986).
14. А. М. Братковский, И. Е. Зейн, ФТТ **26**, 2561 (1984).
15. G. Jacucei, R. Taylor, J. Phys. F **9**, 1487 (1979).
16. J. Dundurs, L. D. Marks, and P. M. Ajayan, Phil. Mag. A **57**, 605 (1988).
17. С. М. Комаров, Письма в ЖЭТФ **58**, 547 (1993).
18. J.-O. Bovin, R. Wallenberg, and D. J. Smith, Nature **317**, 47 (1985).
19. S. Iijima and T. Ichihashi, Phys. Rev. Lett. **56**, 616 (1986).
20. L. D. Marks, P. M. Ajayan, and J. Dundurs, Ultramicroscopy **20**, 78 (1986).
21. D. M. Farkas, T. Yamashita, and J. Perkins, Acta Met. Mat. **38**, 1883 (1990).
22. А. Брус, Р. Каули, *Структурные фазовые переходы*, Мир, Москва (1984).
23. Ю. К. Фавстов, Ю. Н. Шульга, А. Г. Рахштадт, *Металловедение высокодемпфирующих сплавов*, Металлургия, Москва (1980).
24. Э. Л. Нагаев, УФН **162**, 49 (1992).