

мость, имеющая линейный характер (см. рис. 2.(3)), но с наклоном прямой в противоположную сторону. Уравнения прямых, найденные методом наименьших квадратов, имеют вид:

$$R(U-O(S)) = (2,63 - 1,0275 \cdot 10^{-2} \cdot DN) \text{ \AA}, \quad (2)$$

$$R(U-O(NO_3)) = (2,4006 + 4,641 \cdot 10^{-3} \cdot DN) \text{ \AA}, \quad (3)$$

где значения 2,63 и 2,4006 соответствуют расстояниям уран — кислород нейтрального лиганда и уран — кислороды нитратных групп при значении донорного числа, равном нулю. Коэффициенты корреляции  $r$  соответственно равны 0,99997 и 0,9992. Следовательно, можно говорить о строгой линейной зависимости между значением  $DN$  и указанными расстояниями.

В заключение следует отметить, что структурные данные для уранилнитрата с мочевиной [7], донорное число которой в настоящее время еще не определено, отлично укладываются в эти зависимости (см. таблицу, эксперимент и расчет соответственно).

1. Володько Л. В., Комяк А. И., Умрейко Д. С. Ураниловые соединения. Мн., 1981. Т. 1.

2. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. М., 1971.

3. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М., 1991.

4. Dally N. K., Muller M. H., Simonsen S. H. // Inorg. Chem. 1971. V.10. N2. P.323.

5. Reynolds J. // Ibid. 1977. V.16. N12. P.3357.

6. Martin-Gil J., Martin-Gil F. J., Peralas A. // Acta Cryst. 1983. V. 39. P.44.

7. Alcock N. W., Kemp T. J. // Acta Cryst. 1990. V.46. N6. P.981.

8. Дяткина М. Е., Марков В. П., Цапкина И. В., Михайлов Ю. Н. // Журн. неорг. химии. 1961. Т. 6. С. 575.

9. McGlynn S. P., Smith J. K. // Journ. Mol. Spectr. 1961. V. 6. P. 164.

Поступила в редакцию 11.10.93.

УДК 541.573:549.516

Т. Д. СОКОЛОВСКИЙ, С. Н. ШАШКОВ

## ПОЛНАЯ ЭНЕРГИЯ И ДИНАМИКА РЕШЕТКИ МОНОСУЛЬФИДА КАЛЬЦИЯ

Calculations of the total energy of a crystal lattice, the phonon spectrum and specific heat of calcium monosulphide are carried out in the approximation of nonpair interactions.

Известно, что существование той или иной решетки кристалла при определенных условиях характеризуется минимумом полной энергии, которая зависит, в частности, от расстояния между ближайшими атомами [1]. Это расстояние может изменяться под влиянием различных внешних воздействий. Выбирая в качестве такого фактора температуру, можно определить энергию элементарных возбуждений, например фононов [2]. В данной статье рассмотрен кристалл CaS и рассчитаны полная энергия, фононный спектр и удельная теплоемкость решетки типа NaCl. Вычислена также полная энергия CaS для структуры типа CsCl. Предполагается, что в обоих случаях химическая связь между атомами смешанная с участием кулоновской, обменной и других компонент полной энергии, которые находятся для каждой решетки отдельно.

Полная энергия решетки CaS. С созданием квантовой механики стали появляться работы по расчетам полной энергии решетки, однако лишь современные компьютеры позволили получать результаты, близкие к экспериментальным [3, 4].

Рассмотрим полную энергию сцепления ионов кристалла CaS с учетом вклада шести координационных сфер в энергию парных  $U_p$  и непарных  $U_N$  взаимодействий:

$$U = U_p + U_N = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n U_a(R_i) + U_M + \sum_{i=1}^N f(\rho_i)^*. \quad (1)$$

\* Здесь и далее все величины приводятся в атомных единицах.

Парная часть энергии представляет собой сумму кулоновской  $U_c$ , кинетической  $U_k$ , обменной  $U_e$  и корреляционной  $U_{cor}$  компонент. Кулоновская энергия вычисляется [5] согласно формуле:

$$U_c = \frac{z_a z_b}{R} + \int \int \frac{\rho_a(r_1) \rho_b(r_2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 - z_b \int \frac{\rho_a(r_1)}{r_{1b}} dv_1 - z_a \int \frac{\rho_b(r_2)}{r_{2a}} dv_2, \quad (2)$$

где  $Z_a, Z_b$  — заряды ядер атомов  $a, b$ ;  $R$  — расстояние между ядрами атомов;  $r_{1b}$  — расстояние между ядром атома  $b$  и электроном 1;  $r_{12}$  — расстояние между электронами 1 и 2;  $\rho_a(r_1), \rho_b(r_2)$  — электронные плотности атомов  $a, b$  в точках  $r_1$  и  $r_2$ , рассчитанные по методу Хартри — Фока [6].

Вклады кинетической, обменной и корреляционной частей в энергию сцепления пар атомов  $Ca, S$  определены в приближении электронного газа и представлены на рис. 1 кривыми 2—4; суммарное значение энергии  $U_a$  пары атомов кальция и серы в зависимости от расстояния между ними — кривой 5.

Перечисленные составляющие парной энергии являются короткодействующими, как и непарная энергия, которая определяется по формуле (1) в приближении сильной связи [4] с помощью соотношения

$$f(\rho_i) = \left( \sum_j \rho_{ij} \right)^{1/2}. \quad (3)$$

Парная энергия  $U_p$  решетки, кроме упомянутых, включает также энергию Маделунга:

$$U_m = z_{Ca} z_S \alpha / R, \quad (4)$$

где  $\alpha$  — константа Маделунга, равная в данном случае 1,747558, так как кристалл  $CaS$  стабилен при решетке типа  $NaCl$ . Эффективные заряды ионов  $Z_{Ca} = 1,23$  lei;  $Z_S = -1,23$  lei.

На рис. 2 приведены результаты расчетов парной и непарной энергий, а также полной энергии кристалла  $CaS$  в зависимости от постоянной решетки. Видно, что минимальное значение полной энергии, равное  $-1,28$  Мдж/моль, соответствует постоянной решетки  $a = 0,567$  нм, которая по рентгеновским измерениям равна  $0,568$  нм. Проведен также

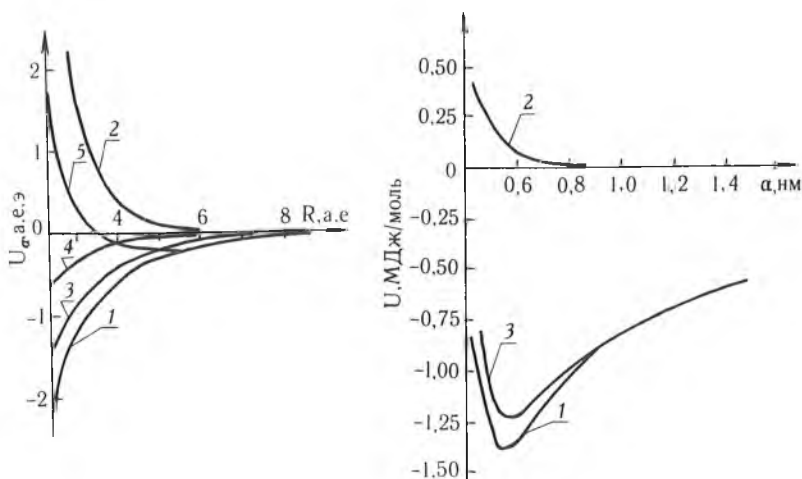


Рис. 1. Парная энергия атомов кальция и серы:

1 — кулоновская; 2 — кинетическая; 3 — обменная; 4 — корреляционная энергия; 5 — полная энергия взаимодействия атомов кальция и серы

Рис. 2. Полная энергия решетки моносульфида кальция (3); парная часть полной энергии (1); непарная часть полной энергии (2)

расчет полной энергии  $CaS$  в предположении, что его решеткой является решетка типа  $CsCl$ . Оказалось, что эта структура для  $CaS$  метастабильна, так как минимальное значение  $U = -1,11$  Мдж/моль, что соответствует постоянной решетки  $a = 0,378$  нм.

**Фононный спектр и теплоемкость CaS.** В данной статье применена модель кристалла CaS со структурой NaCl. В гармоническом приближении теории Борна учтены взаимодействия атомов с тремя ближайшими координационными сферами, а также кулоновское дальное действие. Вследствие высокой симметрии кристалла число параметров связи атомов сравнительно невелико. Так, для описания взаимодействия атома с ближайшими его соседями необходимо ввести два параметра для первой координационной сферы, три — для второй и два — для третьей. Однако общее число параметров связи оказывается не семь, а десять, так как следует иметь в виду, что различные атомы взаимодействуют со своим окружением по-разному. Численные значения параметров связи определены из потенциальной части энергии  $U_a$  на основе представлений Делоне [7] путем выделения центральной и угловой частей сил связи и даются в  $10^2 \cdot \text{Н/м}$ :  $\alpha_1 = 1,331$ ;  $\beta_1 = 2,961$ ;  $\alpha_2 = 0,258$ ;  $\beta_2 = 3,081$ ;  $\gamma_2 = 2,823$ ;  $\alpha_2' = 0,310$ ;  $\beta_2' = 0,883$ ;  $\gamma_2' = 0,683$ ;  $\alpha_3 = 0,240$ ;  $\beta_3 = 0,082$ .

Как известно, решение системы линейных дифференциальных уравнений, описывающих малые колебания кристаллической решетки, приводит к рассмотрению динамической матрицы [1], которую в данном случае можно записать:

$$D(\mathbf{q}) = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{12} & d_{22} & d_{23} & d_{15} & d_{25} & d_{26} \\ d_{13} & d_{23} & d_{33} & d_{16} & d_{26} & d_{36} \\ d_{14} & d_{15} & d_{16} & d_{44} & d_{45} & d_{46} \\ d_{15} & d_{25} & d_{26} & d_{45} & d_{55} & d_{56} \\ d_{16} & d_{26} & d_{36} & d_{46} & d_{56} & d_{66} \end{bmatrix} \quad (5)$$

Элементы этой матрицы зависят от волнового вектора  $\mathbf{q}$ , параметров связи и масс атомов, но для простоты записи они опущены. В данном случае матрица действительная и симметрическая, так как каждый атом решетки является центром симметрии. Необходимым и достаточным условием существования ненулевого решения однородной системы уравнений является обращение в нуль детерминанта:

$$|D(\mathbf{q}) - 4\pi\nu^2 E| = 0, \quad (6)$$

где  $E$  — единичная матрица порядка  $(6 \times 6)$ .

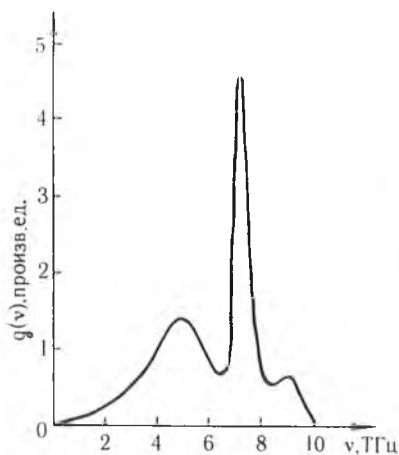


Рис. 3. Фононный спектр решетки моносulfида кальция

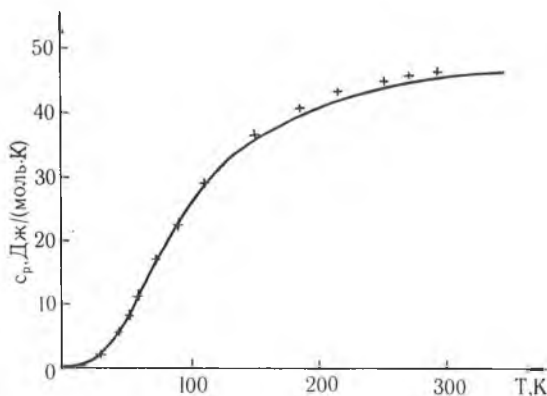


Рис. 4. Температурная зависимость удельной теплоемкости решетки моносulfида кальция

Вычисляя частоты  $\nu_j(\mathbf{q})$  согласно (5) и (6) в 124848 точках зоны Бриллюэна и учитывая их вклад на конечном интервале частот, получаем  $g(\nu)$ , фононный спектр CaS (рис. 3). По оси абсцисс указана частота нормальных колебаний решетки CaS в терагерцах, а по оси ординат — плотность состояний фононов в произвольных единицах, удовлетво-

ряющих условию нормировки фононного спектра к единице. Очевидно, что существуют две характерные области частот: акустических и оптических с плавным переходом к нулю.

Полученная функция  $g(\nu)$  распределения частот нормальных колебаний использована для расчета температурной зависимости удельной теплоемкости решетки CaS при постоянном объеме в виде:

$$c_V(T) = 6Nk \int_0^{\nu_{\max}} \frac{(h\nu/kT)^2 \exp(-h\nu/kT) g(\nu) d\nu}{[1 - \exp(-h\nu/kT)]^2} \quad (7)$$

В полученные значения функции  $c_V(T)$  вносится поправка [8] с целью перехода к удельной теплоемкости при постоянном давлении:

$$\Delta C = c_p - c_V = ANk^2 T. \quad (8)$$

На рис. 4 сплошной линией представлен результат расчета температурной зависимости удельной теплоемкости при постоянном давлении  $c_p$ , а экспериментальные [9] данные — крестиками.

Согласие полученных результатов на всем указанном интервале температур может свидетельствовать о том, что выбранная модель удовлетворительно описывает тепловое движение атомов в моносulfиде кальция.

1. Борн М., Хуанг К. Динамическая теория кристаллических решеток: Пер. с англ. М., 1958.

2. Рейсленд Дж. Физика фононов: Пер. с англ. М., 1975.

3. Yin M. T., Cohen M. L. // Phys. Rev. Lett. 1980. V.45. № 12. P.1004.

4. Maeda K., Vitek V., Sutton A. P. // Acta Metallurgica. 1982. V.30. № 11. P.2001.

5. Kim Y. S., Gordon R. G. // Journ. Chem. Phys. 1974. V.60. № 5. P.1842.

6. Методы расчета электронной структуры атомов и молекул / Под ред. М. Г. Веселова. Л., 1976. С. 5.

7. De Launay J. // Solid State Physics. 1956. V.2. P.219.

8. Leibfried G. Gittertheorie der mechanischen und thermischen Eigenschaften der Kristalle. Berlin, 1955. P.239.

9. Anderson C. T. // Journ. Amer. Chem. Soc. 1931. V.53. № 2. P.476.

Поступила в редакцию 13.12.93.

УДК 535.322

Б. Б. ВИЛЕНЧИЦ, Н. Е. ГАЛИЧ, Д. С. УМРЕЙКО

## АНАЛОГИЯ МЕЖДУ РАСХОДИМОСТЬЮ СВЕТОВОГО ПУЧКА В ТУРБУЛЕНТНОЙ СРЕДЕ И САМОДЕФОКУСИРОВКОЙ В СПУТНОМ ПОТОКЕ ГАЗА

The work demonstrates an example of the analogy between the nonlinear and stochastic radiation refraction.

На ограниченных участках лучевой трассы дефокусировка светового пучка малой интенсивности описывается в приближении диффузионного случайного процесса блуждания лучей [1,2]. При этом ширина пучка растет пропорционально кубу пройденного расстояния  $x^3$ . Тепловая самодифокусировка мощного пучка в потоке газа или жидкости, движущихся вдоль луча на ограниченных дистанциях, как будет показано ниже, также приводит к увеличению ширины пучка пропорционально  $x^3$ . Подобие или совпадение характера развития дефокусировки может служить примером аналогии между нелинейной и стохастической рефракцией излучения. Оно указывает на возможность моделирования тепловой самодифокусировки мощного излучения посредством дефокусировки светового пучка малой мощности или на возможность лабораторного моделирования расходимости пучка в различных турбулентных средах при тепловой самодифокусировке излучения в небольшой кювете или трубке, через которую прокачивается жидкость или газ. Возможны случаи, когда нелинейная и случайная рефракции аддитивны.

Рассмотрим коллимированный гауссов пучок, когда распределение интенсивности в начальном сечении  $x = 0$  имеет вид: