

УДК 51-72 : 538.913

Н. В. Суровцев

(Новосибирск)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ ПО ДАННЫМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ*

Методом регуляризации решается задача нахождения плотности колебательных состояний по данным низкотемпературной теплоемкости. Предложен критерий выбора значения регуляризирующего параметра. Метод протестирован на модели Дебая и для экспериментальных данных стекол оксида бора.

Введение. Плотность колебательных состояний является важной характеристикой в физике конденсированных сред [1]. В то время как колебательные состояния идеальных кристаллов хорошо описываются существующей теорией твердого тела, удовлетворительная теория колебательных возбуждений в аморфных материалах (жидкости, стекла и т. д.) отсутствует. В последние несколько десятилетий наблюдается большой интерес к терагерцовым колебаниям в стеклах и других аморфных материалах, так как считается, что плотность этих колебаний отражает особенности структуры и динамики материала на так называемом среднем порядке. Кроме того, современные теории стеклообразного перехода и модели релаксации в неупорядоченных материалах апеллируют к динамике стеклообразующего материала в терагерцовом диапазоне. Все это объясняет большой интерес, проявляемый исследователями к экспериментальному определению плотности колебательных состояний, и большое количество публикаций, посвященных этому вопросу.

В настоящее время основным способом определения плотности колебательных состояний является неупругое рассеяние нейтронов. К сожалению, этот метод недоступен широкому кругу исследователей из-за его дороговизны и малого количества научных центров, позволяющих проводить подобные исследования. Кроме того, существует несколько трудностей внутри самой методики: быстрое падение сигнала с понижением температуры, сложные процедуры коррекции для многофононного рассеяния и фактора Дебая – Валлера, а также сложность корректного нахождения плотности колебательных состояний в многокомпонентных стеклах из-за различия в длине когерентности и массы для разных атомов [2]. Таким образом, очевидна необходимость развития альтернативной методики для нахождения плотности колебательных состояний.

* Работа выполнена при поддержке комплексного интеграционного проекта СО РАН (проект № 7) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 99-02-16697).

Низкотемпературная теплоемкость $C_V(T)$ определяется плотностью колебательных состояний. Действительно, беря производную колебательной энергии по температуре [1], находим теплоемкость при постоянном объеме $C_V(T)$ на единицу массы:

$$C_V = \frac{k_B}{\rho} \int_0^{\infty} g(\nu) (h\nu/k_B T)^2 \frac{\exp(h\nu/k_B T)}{[\exp(h\nu/k_B T) - 1]^2} d\nu. \quad (1)$$

Здесь k_B – константа Больцмана, h – константа Планка, ρ – плотность образца, ν – частота, T – температура, $g(\nu)$ – плотность колебательных состояний на единицу объема. В эксперименте измеряется низкотемпературная теплоемкость при постоянном давлении $C_p(T)$, а так как разница между $C_V(T)$ и $C_p(T)$ мала, то $C_p(T)$ является хорошим приближением для уравнения (1). Характеризация терагерцовых состояний методом низкотемпературной теплоемкости в стеклообразных материалах используется достаточно давно, но, как правило, на качественном уровне. Считается, что значение максимума кривой $C_V(T)/T^3$ характеризует превышение плотности колебательных состояний над континуальным (дебаевским) приближением [3], а позиция максимума кривой $C_V(T)/T^3$ дает информацию о частоте, на которой это превышение максимально (позиция бозонного пика). Использование данных по низкотемпературной теплоемкости для нахождения спектра $g(\nu)$ решением обратной задачи для уравнения (1) не нашло широкого применения вследствие отсутствия достаточно простого метода для ее решения.

Хотя существуют аналитические подходы, показывающие возможность построения точного обратного оператора для интегрального уравнения (1) [4, 5], задача не является корректной с математической точки зрения, так как она неустойчива по возмущению начальных данных [6]. При практической реализации построения оператора в [4, 5] приходится вводить стабилизирующий параметр в оператор или сглаживать спектральную плотность, чтобы избежать расходимости [4, 7]. Однако в работе [4] показана проблематичность подходов со сглаживанием спектральной плотности.

Данная работа посвящена исследованию возможности извлечения плотности колебательных состояний $g(\nu)$ методом регуляризации [6], который позволяет находить решение интегрального уравнения, устойчивое к возмущению начальных данных и не требующее экстраполяции исходных данных за пределы измеренного диапазона. Метод протестирован на модельной ситуации и на примере стекол оксида бора. Предложен критерий выбора регуляризирующего параметра. Обсуждаются верхняя и нижняя спектральные границы достоверного определения $g(\nu)$, влияние значений верхней границы рассматриваемого спектрального диапазона и регуляризирующего параметра на точность решения.

Метод регуляризации. Метод регуляризации для некорректно поставленных задач заключается в использовании регуляризирующего оператора при нахождении решений. На практике удобно пользоваться вариационным принципом построения регуляризирующего оператора [6]. Для нахождения регуляризованных решений интегрального уравнения Фредгольма первого рода на конечном промежутке используется стабилизатор первого порядка, если решение ищется в пространстве гладких и ограниченных функций [8]. Ввиду монотонного увеличения значения подынтегрального выражения в

уравнении (1) в нашем случае достаточно условия на производную в стабилизаторе. Этот подход используется в настоящей работе для решения уравнения (1).

При применении вариационного принципа решения задачи минимизируется интеграл по среднеквадратичному отклонению. Особенность низкотемпературной теплоемкости заключается в ее быстром росте с увеличением температуры. В такой ситуации абсолютные среднеквадратичные отклонения соответствуют сильно различающимся относительным погрешностям для кривой теплоемкости на ее начальном и конечном участках. Поэтому применение вариационного принципа более эффективно при использовании относительного среднеквадратичного отклонения или при таком представлении экспериментальных данных, когда правая часть интегрального уравнения не испытывает больших перепадов по значениям. Для низкотемпературной теплоемкости это означает представление данных теплоемкости в виде $C_V(T)/T^3$. Например, дебаевское приближение ($g(\omega) \propto \omega^2$) соответствует константе в таком представлении [1]. Далее в работе используется минимизация абсолютного отклонения для данных теплоемкости в виде $C_V(T)/T^3$. Записываем (1) для $C_V(T)/T^3$:

$$\frac{C_V(T)}{T^3} = \int_0^{\infty} g'(v)F(v, T)dv, \quad (2)$$

где $g'(v) = g(v) \frac{k_B}{\rho}$, $F(v, T) = \frac{(hv/k_B T)^2}{T^3} \frac{\exp(hv/k_B T)}{[\exp(hv/k_B T) - 1]^2}$. Рассматривая уравнение (2) при N дискретных значениях температуры, ограничивая частоту интегрирования на v_{\max} и заменяя интеграл в (2) суммой с равномерным шагом $\Delta v = v_{\max}/M$, получаем систему линейных уравнений

$$\sum_{j=1}^M A_{ij} x_j = y_i, \quad i=1, \dots, N, \quad (3)$$

где

$$y_i = C_V(T_i)/T_i^3, \quad A_{ij} = \frac{F((j-1)\Delta v, T_i) + F(j\Delta v, T_i)}{2} \Delta v, \quad x_j = \frac{g'((j-1)\Delta v) + g'(j\Delta v)}{2}.$$

Решение системы линейных уравнений (3) может быть найдено путем минимизации функционала

$$\Phi_0 = \sum_{i=1}^N \left(\sum_{j=1}^M A_{ij} x_j - y_i \right)^2. \quad (4)$$

Решение задачи, найденное путем решения системы уравнений (4), является неустойчивым по возмущению правой части уравнения y_i (некорректно поставленная задача). В методе регуляризации к функционалу (4) добавляется функционал Φ_r (стабилизатор), налагающий условия на искомое решение:

$$\Phi_\alpha = \Phi_0 + \alpha \Phi_r. \quad (5)$$

Здесь параметр α является параметром, регулирующим относительный вес требования стабилизации (параметр регуляризации [6]). Если мы потребуем условие гладкости на искомое решение – минимум интеграла от производной решения, то стабилизирующий функционал примет вид

$$\Phi_r = \sum_{j=2}^M \frac{(x_j - x_{j-1})^2}{\Delta v}. \quad (6)$$

Условие минимума (5) – это равенство нулю всех частных производных (уравнения Эйлера):

$$\frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial x_j} = 0. \quad (7)$$

Производя вычисления, приходим к системе уравнений

$$\sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M A_{ik} A_{ij} x_k + \sum_{k=1}^M \frac{\alpha}{\Delta v} D_{jk} x_k = \sum_{i=1}^N A_{ij} y_i, \quad (8)$$

где

$$D_{jk} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ -1 & 2 & -1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -1 & 2 & -1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 2 & -1 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix}.$$

После суммирования в (8) по i (от 1 до N) приходим к M линейных уравнений с M неизвестными, которые могут быть решены стандартным способом.

Оптимальный выбор параметра α находится в зависимости от конкретной задачи [6]. В некоторых случаях среднеквадратичное отклонение

$$\chi_S = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{T_{\min}}^{T_{\max}} \left(\frac{C_V(T) - C_V^*(T)}{C_V(T)} \right)^2} \quad (9)$$

обладает локальным минимумом при оптимальном выборе регуляризующего параметра (C_V^* – теплоемкость, рассчитанная по найденному решению $g(v)$). Однако в нашем случае такой минимум отсутствует.

В данной работе для выбора регуляризующего параметра предложен контроль поведения интеграла от производной функции $g(v)/v^2$. Идея такого контроля заключается в следующем. Когда регуляризующий параметр становится слишком малым, в решении интегрального уравнения возникают осциллирующие компоненты, вклад которых резко возрастает при уменьшении параметра α . Появление осциллирующих компонент приводит к увели-

чению среднего квадрата производной в найденной функции $g(\nu)$. Таким образом, поведение квадрата производной от величины параметра α может служить индикатором появления быстро осциллирующего вклада. На практике удобно контролировать не саму производную $g(\nu)$, а производную от $g(\nu)/\nu^2$. Действительно, для большинства экспериментальных случаев в терагерцовом диапазоне функция $g(\nu)/\nu^2$ максимально приближена к константе (т. е. производная не принимает больших значений), что должно делать хорошо заметным рост квадрата производной от функции $g(\nu)/\nu^2$ вследствие появления осциллирующих компонент.

Конечный интервал температур, в котором задана низкотемпературная теплоемкость, определяет конечный интервал частот, в котором может быть достоверно найдена плотность колебательных состояний. Для проведения оценки рассмотрим теплоемкость колебательного состояния с частотой ν (ядро интеграла в (1)). Можно показать, что эта теплоемкость, нормированная на T^3 , имеет острый максимум при значении температуры $\approx 0,2h\nu/k_B$. Таким образом, если T_{\min} и T_{\max} – нижний и верхний пределы температурного интервала, на котором задана экспериментальная теплоемкость, то можно ожидать, что решение обратной задачи для уравнения (2) даст достоверное решение на частотном интервале с пределами

$$\nu_{\min}^* = 5k_B T_{\min} / h, \quad (10)$$

$$\nu_{\max}^* = 5k_B T_{\max} / h. \quad (11)$$

Результаты. Для вышеописанного метода реализована программа, использующая метод исключения Гаусса [9] для решения системы линейных уравнений (8). Отметим, что значение ядра в интегральном уравнении (2) уменьшается с ростом частоты. Такое свойство определяет высокую эффективность метода Гаусса для системы (8), если прямая прогонка ведется со стороны малых частот. Тестирование метода проводилось на аналитической ситуации (модель Дебая) и для экспериментальных данных по теплоемкости в ряде стекол оксида бора.

Модель Дебая. В модели Дебая плотность колебательных состояний пропорциональна квадрату частоты, а теплоемкость растет пропорционально кубу температуры [1] или $C_V(T)/T^3 = \text{const}$. Решалась задача нахождения плотности колебательных состояний для исходной теплоемкости $C_V/T^3 = \text{const}$, заданной на температурном интервале 1,5–22 К. При дискретизации задачи использовалось разбиение на 100 частотных интервалов. Зависимость среднеквадратичного отклонения (χ_s) от параметра α изображена на рис. 1, а. Видно отсутствие минимума, что не позволяет использовать критерий минимума среднеквадратичного отклонения для выбора параметра α . Интеграл от квадрата производной функции $g(\nu)/\nu^2$

$$\gamma = \int \left(\frac{\partial}{\partial \nu} \left(\frac{g(\nu)}{\nu^2} \right) \right)^2 d\nu \quad (12)$$

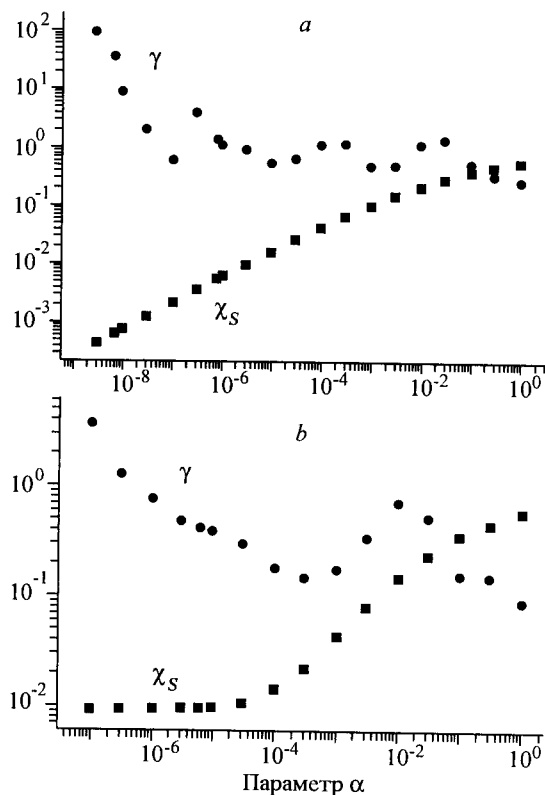


Рис. 1. Зависимость среднеквадратичного отклонения χ_S и интеграла γ ((12), свободный масштаб) от значения регуляризирующего параметра α : приближение Дебая (а), стекло оксида бора (б)

показан на рис. 1, а кружками. Видно, что при уменьшении величины регуляризирующего параметра значение γ слабо меняется при $\alpha > 10^{-7}$ и резко растет с уменьшением значения регуляризирующего параметра при $\alpha < 10^{-7}$. Так как χ_S резко падает с уменьшением α , то оптимальное значение параметра регуляризации лежит около $\alpha = 10^{-7}$ (как будет показано дальше, такой подход к выбору оптимального α работает и при анализе экспериментальных данных (рис. 1, б)). Функция $C_V(T)/T^3$, рассчитанная по найденному $g(\nu)$ при $\alpha = 10^{-7}$, совпадает с исходной со средней точностью 0,2 % и не отклоняется от нее более чем на 2 %. На рис. 2 представлена найденная плотность колебательных состояний. В частотном диапазоне 7–70 см⁻¹ видно хорошее согласие аналитического решения $g(\nu) \propto \nu^2$ и решения, найденного методом регуляризации.

Рассмотрен вопрос об устойчивости решения к наличию статистического шума в данных теплоемкости. В исходных данных к дебаевской теплоемкости был добавлен 2 %-ный случайный шум. Восстановленная плотность колебательных состояний изображена на рис. 2. Видно, что добавленный в исходную теплоемкость шум не оказал существенного влияния на найденное

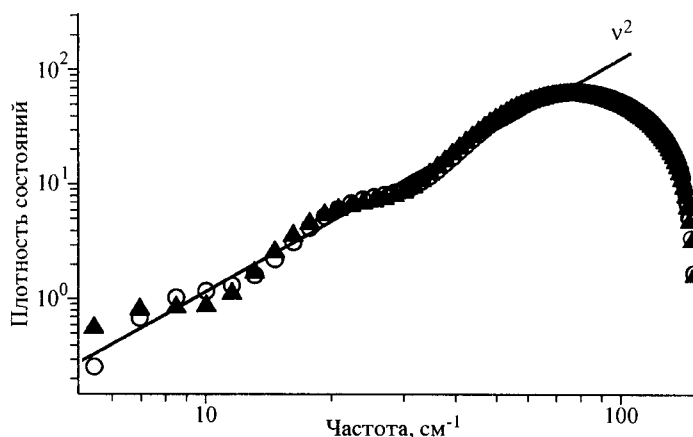


Рис. 2. Найденная плотность колебательных состояний для приближения Дебая: без шума в исходной теплоемкости (треугольники), с 2%-ным шумом в теплоемкости (кружки), точное решение (линия)

решение. Таким образом, продемонстрирована устойчивость метода регуляризации к присутствию статистического шума в исходных данных.

Рис. 3, *a* иллюстрирует влияние выбора максимальной частоты ν_{\max} , до которой определена плотность колебательных состояний, на найденное $g(\nu)$. Частота ν_{\max}^* , оцененная по формуле (11), соответствует частоте $\approx 75 \text{ см}^{-1}$.

Однако из рис. 3, *a* видно, что выбор $\nu_{\max} < 2,5\nu_{\max}^*$ приводит к уменьшению частотного интервала, где решение справедливо. Этот эффект возникает из-за того, что необходимо скомпенсировать вклад колебательных состояний с частотами большими, чем максимальная частота по формуле (11). Вследствие сложной функциональной зависимости подынтегрального выражения в (2) такая компенсация требует достаточно большой «буферной» плотности колебательных состояний, задача которых – скомпенсировать краевые эффекты. Выбор максимальной частоты в диапазоне $\nu_{\max} > 2,5\nu_{\max}^*$ не приводит к увеличению частотного интервала, где найденное решение справедливо (см. рис. 3, *a*). Максимальный частотный интервал, где найденная плотность колебательных состояний справедлива, хорошо соответствует оценке из выражения (11). Таким образом, результаты, приведенные на рис. 3, *a*, дают оптимальный выбор максимальной частоты $\sim 2,5\nu_{\max}^*$, при котором распределение плотности колебательных состояний достоверно до частоты $\sim \nu_{\max}^*$. Кроме того, эти результаты позволяют предложить внутренний критерий оценки максимальной частоты, где найденная плотность колебательных состояний справедлива. При использовании нескольких различающихся максимальных частот в диапазоне $\nu_{\max} \geq 2,5\nu_{\max}^*$ плотность колебательных состояний не зависит от выбора ν_{\max} в том частотном диапазоне, где она достоверно определена.

На рис. 3, *b* изображена низкочастотная часть колебательных состояний рассматриваемой задачи. Из рисунка видно, что минимальная частота, где найденная плотность состояний достоверна, хорошо совпадает с аналитической оценкой (10) и не показывает зависимости от выбора ν_{\max} .

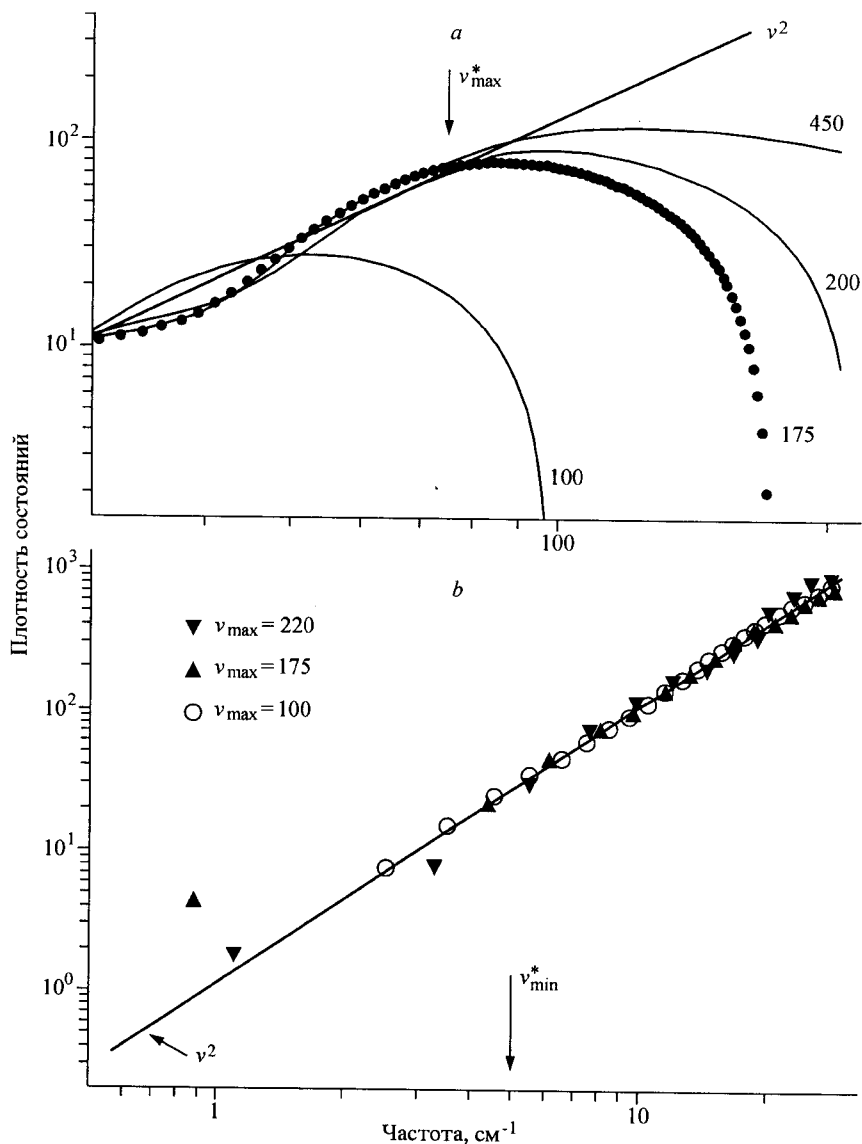


Рис. 3. Влияние ν_{max} на поведение найденной плотности колебательных состояний на краях частотного интервала: *a*—высокочастотный край (цифры обозначают ν_{max} (см^{-1})); *b*—низкочастотный край

Стекло оксида бора. Экспериментально найденная в работе [10] теплоемкость для стекла оксида бора изображена на рис. 4. Зависимость среднеквадратичного отклонения (χ_s) и интеграла γ от выбора регуляризующего параметра α приведена на рис. 1, *b*. Параметр χ_s уменьшается с уменьшением α и асимптотически выходит на константу, определяющуюся статистическим разбросом экспериментальных точек. Интеграл γ резко возрастает для $\alpha > 10^{-4}$. Значение $\alpha = 10^{-4}$ является оптимальным выбором для нахождения плотности колебательных состояний. Теплоемкость, соответствующая най-

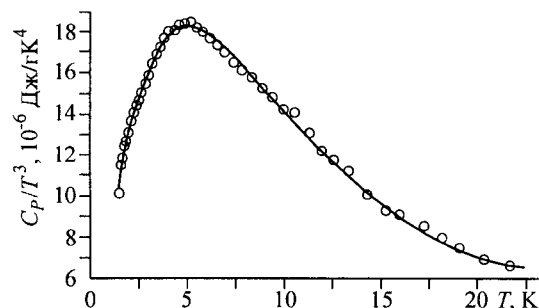


Рис. 4. Низкотемпературная теплоемкость стекла оксида бора: данные работы [10] (образец D1 – кружки), восстановленная теплоемкость по найденному решению (линия)

денной плотности колебательных состояний при $\alpha = 10^{-4}$, показана на рис. 4 сплошной линией. Наблюдается очень хорошее согласие между экспериментальной и восстановленной теплоемкостями (точность порядка 1 %).

Рис. 5 представляет отношение плотности колебательных состояний при некотором α к плотности колебательных состояний для $\alpha = 10^{-4}$. Из рисунка видно, что параметр регуляризации больше $\alpha = 10^{-4}$ приводит к плавному искажению найденной плотности состояний (зависимости изображены символами). При выборе параметра регуляризации меньше $\alpha = 10^{-4}$ развиваются осциллирующие неустойчивости относительно наиболее точного решения (представлены линиями на рисунке). Следовательно, изменение характера поведения найденного решения в зависимости от регуляризующего параметра подтверждает, что $\alpha = 10^{-4}$ является оптимальным выбором. Таким образом, анализ влияния регуляризующего параметра на решение (1) подтверждает справедливость критерия выбора оптимального параметра по зависимости $\gamma(\alpha)$.

На рис. 6 показаны найденные плотности колебательных состояний для набора стекол оксида бора с разной температурной обработкой (данные по теплоемкости из работы [10]). На этом рисунке плотности колебательных со-

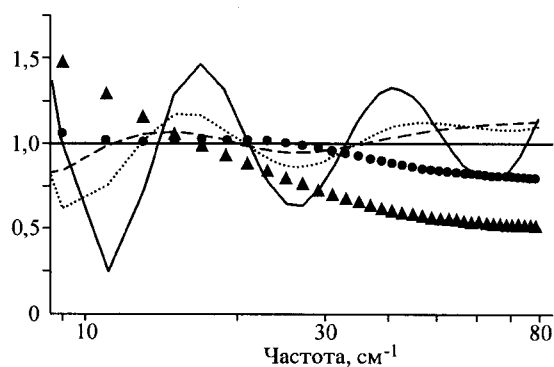


Рис. 5. Отношение плотности колебательных состояний для некоторого α к плотности колебательных состояний для $\alpha = 10^{-4}$: символы для $\alpha > 10^{-4}$ (кружки – $\alpha = 10^{-3}$, треугольники – $\alpha = 10^{-2}$); линии для $\alpha < 10^{-4}$ (пунктирная линия – $\alpha = 10^{-5}$, точечная – $\alpha = 10^{-6}$, сплошная – $\alpha = 10^{-8}$)

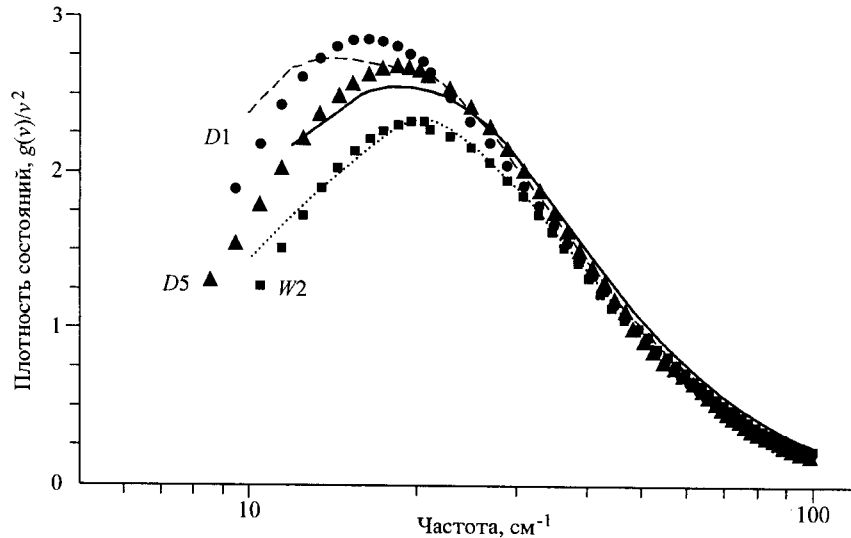


Рис. 6. Плотность колебательных состояний для трех образцов стекла оксида бора с разной термической обработкой, восстановленная по данным теплоемкости из [10]. Символы – результаты настоящей работы, линии – из феноменологического анализа (данные из [11])

стояний приведены в представлении $g(v)/v^2$, как это принято для анализа тегерцовых колебательных состояний в стеклах.

Интересно сравнение результата данной работы с решением из совместного анализа теплоемкости и спектров комбинационного рассеяния света. При таком подходе предполагается функциональный вид коэффициента фотон-фононного взаимодействия (коэффициент связи) со свободными параметрами при анализе спектров комбинационного рассеяния света. Свободные параметры оптимизируются из условия наилучшего согласия оцененной плотности состояний с экспериментальной теплоемкостью (сравнивается расчет по формуле (1) с экспериментом). Таким образом, определяя оптимальные параметры, можно найти плотность колебательных состояний. Точность такого решения существенно определяется правильной параметризацией частотной зависимости для коэффициента связи. На рис. 6 $g(v)$, полученная нами, сравнивается с плотностью состояний из совместного анализа низкотемпературной теплоемкости и спектров комбинационного рассеяния света (данные из работы [11]). На рисунке показано хорошее согласие между результатами, полученными разными методами. Итак, реализованный нами метод регуляризации позволяет отслеживать даже относительно малые спектрально-локальные изменения плотности колебательных состояний (не хуже ~5–10 %, как следует из рисунка).

Заключение. В настоящей работе представлены результаты реализации метода регуляризации для нахождения плотности колебательных состояний по низкотемпературной теплоемкости. Предложен и обоснован критерий выбора регуляризирующего параметра в рассматриваемой задаче. Метод протестирован на аналитической модели дебаевской плотности колебательных состояний и для экспериментальных данных в стеклах оксида бора. Показана высокая точность находимых решений, устойчивость к статистическому шуму и эффектам обрыва. Исследовано влияние эффектов обрыва на частотный диапазон, в котором можно достоверно найти плотность колебательных

состояний. Предложен критерий, позволяющий определить максимальную частоту, где решение достоверно с высокой точностью.

Автор выражает благодарность В. Г. Додонову за полезные обсуждения метода регуляризации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Kittel C.** Introduction to Solid State Physics. N. Y.: John Wiley and Sons, 1986.
2. **Taraskin S. N., Elliott S. R.** Connection between the true vibrational density of states and that derived from inelastic neutron scattering // Phys. Rev. B. 1997. **55**, N 1. P. 117.
3. **Sokolov A. P., Calemczuk R., Salce B. et al.** Low-temperature anomalies in strong and fragile glass formers // Phys. Rev. Lett. 1997. **78**, N 12. P. 2405.
4. **Лифшиц И. М.** Об определении энергетического спектра бозе-системы по ее теплоемкости // ЖЭТФ. 1954. **26**, № 5. С. 551.
5. **Chen N. X.** Modified Möbius inverse formula and its applications in physics // Phys. Rev. Lett. 1990. **64**, N 11. P. 1193.
6. **Тихонов А. Н., Арсенин В. Я.** Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1974.
7. **Xi D. X., Wen T., Ma G. C., Dai J. X.** A concrete realization of specific heat-phonon spectrum inversion for YBCO // Phys. Lett. A. 1999. **264**. P. 68.
8. **Тихонов А. Н.** О решении некорректно поставленных задач // ДАН СССР. 1963. **151**. С. 3.
9. **Бахвалов Н. С.** Численные методы. М.: Наука, 1975.
10. **Pérez - Enciso E., Ramos M. A., Vieira S.** Low-temperature specific heat of different B₂O₃ glasses // Phys. Rev. B. 1997. **56**, N 1. P. 32.
11. **Surovtsev N. V., Wiedersich J., Batalov A. E. et al.** Inelastic light scattering in B₂O₃ glasses with different thermal histories // Journ. Chem. Phys. 2000. **113**, N 14. P. 5891.

*Институт автоматизации и электрометрии СО РАН,
E-mail: lab21@iae.nsk.su*

*Поступила в редакцию
22 февраля 2001 г.*