

ОБЧИСЛЕННЯ ГУСТИНИ ФОНОННИХ СТАНІВ ДЛЯ КРИСТАЛІВ З $C_v(T)$ МЕТОДОМ РЕГУЛЯРИЗАЦІЇ ТІХОНОВА: НА ПРИКЛАДІ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$

В.М. Сабодош¹, І.М. Різак², В.М. Різак³

¹Закарпатський державний університет, м. Ужгород, вул. Заньковецька, 89
²Дніпропетровський національний університет, м. Дніпропетровськ, пров. Науковий, 5
³Ужгородський національний університет, м. Ужгород, вул. Волошина, 54
 e-mail: rizak@univ.uzhgorod.ua

Для обчислення густини фононних станів (ГФС) створено паралельну MPI - програму, яка базується на використанні метода регуляризації Тихонова для розв'язання інтегрального рівняння Фредгольма першого роду. Тестові розрахунки, проведені для кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, показали високу чутливість MPI-програми при обчисленні ГФС з "ідеально" визначеної теплоємності. На основі тестових розрахунків ГФС, проведених для змодельованих експериментальних значень теплоємності кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, встановлено, що розроблену програму можна використовувати для обчислення ГФС кристалів з реальних експериментальних даних теплоємності, якщо відносна похибка визначення теплоємності не перевищує 1%, а також з апіорної інформації відомо енергетичний інтервал коливальних мод, де ГФС приймає ненульові значення і на цьому інтервалі ГФС є майже всюди гладкою функцією.

Вступ

В наш час бурхливого розвитку науково-технічного прогресу важливою проблемою, яка постійно виникає перед фізикою, є задача знаходження фізичних властивостей кристалів, інформація про які є актуальною для конструкторських розрахунків. Як відомо, для розв'язання даної задачі використовується експеримент. Але існують такі фізичні характеристики для знаходження яких необхідно проводити дуже складні експерименти. Такою фізичною характеристикою кристалу є густина фононних станів $g(\omega)$ (ГФС), яка є однією з важливих характеристик енергетичного спектру конденсованих систем і визначає не лише термодинамічні характеристики, пов'язані з ґратковою підсистемою кристалу, але й кінетичні ефекти [1]. Так експеримент для визначення ГФС вимагає використання ядерного реактора і є довготривалим та дорогим. Це пояснює таку велику зацікавленість знайти альтернативні числові методи для реконструювання $g(\omega)$ [2-6], зокрема з експериментальних вимірювань температурної залежності теплоємності $C(T)$. У гармонічному наближенні теплоємність

$C_v(T)$ задається рівнянням [7]:

$$C_v(T) = 3rNk \int_0^\infty g(\omega) K\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) d\omega, \quad (1)$$

де $K(x) = \frac{x^2}{2 \sinh^2(x/2)}$, \hbar – стала Планка,

k – стала Больцмана, r – число атомів в елементарній комірці, N – число Авогадро. Інтегрування ведеться по всім можливим частотам ω . Рівняння (1) – це рівняння Фредгольма першого роду, яке, як відомо [8], є некоректною задачею. У роботі [5] показано, що розв'язання рівняння (1) є дуже складною задачею навіть для моделей кристалів в наближеннях Дебая та Енштейна. В цій роботі для збіжності ітераційних процедур на основі додаткової апіорної інформації введено ряд формальних обмежень та підгоночних параметрів для ядра інтегрального рівняння (1). У роботі [6] для розв'язання рівняння (1) запропонована нова методика: 1) функцію $g(\omega)$ представляють у вигляді суми гаусіанів $A_i \exp^{-(\omega-\omega_{0i})^2/2\sigma_i^2}$, де A_i , ω_{0i} , σ_i – невідомі параметри; 2) невідомі параметри знаходять за методом

найменших квадратів з використанням модифікованої для випадку функції багатьох змінних програми FUMIL. Недоліками даної методики є: дуже малий порядок апроксимації – тут для наближеного обчислення інтегралу інтервал розбивається рівномірною сіткою, використовуючи тільки 100 точок; для вдалого розв’язання рівняння (1) необхідна додаткова апіорна інформація про наближений характер шуканої функції – кількість і наближене положення піків ГФС.

Взагалі розв’язання некоректних задач неможливе без залучення додаткової апіорної інформації, яка має в даному випадку ключове значення. Чим більше апіорної інформації про розв’язок ми маємо, тим більш стійкі алгоритми ми можемо використовувати. Описані в роботах [5] і [6] методи обчислення ГФС на основі розв’язання інтегрального рівняння (1) залежать від додаткової апіорної інформації, яка у багатьох випадках є невідомою. Тому метою даної роботи є розробка такого методу розв’язання рівняння (1), який залежить тільки від відомої апіорної інформації: експериментально визначеної теплоємності та похибки її визначення, а також від енергетичного інтервалу коливальних мод.

Методика розрахунків

Для розв’язання некоректних задач з успіхом застосовуються різні методи регуляризації. Основна ідея регуляризації

$$M_\alpha[g, C_\delta] = \int_{T_1}^{T_2} \int_a^b [K(T, \omega)g(\omega) - C_\delta(T)]^2 dT + \alpha \int_a^b [g^2(\omega) + [g'(\omega)]^2] d\omega \quad (3)$$

Розглянемо функцію

$$\rho(\alpha) = \int_{T_1}^{T_2} \int_a^b [K(T, \omega)g^\alpha(\omega) - C_\delta(T)]^2 dT, \quad (4)$$

де $g^\alpha(\omega)$ – функція, яка реалізує мінімум функціоналу (3) при фіксованому значенні α , $\rho(\alpha)$ – квадрат середньоквадратичної похибки. Параметр α вибираємо за описаним в роботі [8] принципом нев’язки, згідно якого параметр знаходиться із рівняння:

$$\rho(\alpha) = \delta^2. \quad (5)$$

В роботі [8] показано, що саме при такому

полягає в тому, що зменшується клас функцій, серед яких ведеться пошук розв’язку. В даній роботі для розв’язання рівняння (1) ми використали метод регуляризації Тіхонова, в якому апіорними інформаціями є значення теплоємності $C(T)$, середньоквадратична похибка δ визначення $C(T)$, а також інтервал (a, b) , де ГФС приймає ненульові значення і на цьому інтервалі ГФС є майже всюди гладкою функцією. Тобто припускається, що замість точних значень теплоємності $C(T)$ відомі їх такі наближені значення $C_\delta(T)$, що виконується нерівність:

$$\left[\int_{T_1}^{T_2} (C_\delta(T) - C(T))^2 dT \right]^{\frac{1}{2}} \leq \delta.$$

У методі регуляризації А.Н. Тіхонова як розв’язок береться функція, при якій досягає свого мінімального значення функціонал Тіхонова [8]:

$$M_\alpha[g, C_\delta] = \|Ag - C_\delta\|^2 + \alpha \Omega[g], \quad (2)$$

де невід’ємний стабілізуючий функціонал

$$\Omega[g] = \int_a^b [g^2(\xi) + [g'(\xi)]^2] d\xi, \quad \alpha > 0$$
 – параметр регуляризації Тіхонова, C_δ – експериментальні значення теплоємності, визначені із середньоквадратичною похибкою

α . Тут норма $\|g\| = \left(\int_a^b g^2(\xi) d\xi \right)^{\frac{1}{2}}$. Для інтегрального рівняння (1) функціонал Тіхонова матиме вигляд:

інтегрального рівняння (1) функціонал Тіхонова матиме вигляд:

виборі параметра α функція g^α реалізує мінімум функціоналу (3) в класі функцій, які задовольняють умову:

$$\int_{T_1}^{T_2} \int_a^b [K(T, \omega)g(\omega) - C_\delta(T)]^2 dT \leq \delta^2$$

Для визначення екстремалі функціоналу (3) при фіксованому значенні параметра α ми використали алгоритм

розв'язання системи рівнянь, яка апроксимує інтегро-диференціальне рівняння

$$\begin{cases} A^* Ag + \alpha Cg = A^* C_\delta, \\ g(a) = 0, g(b) = 0. \end{cases} \quad (6)$$

Дане рівняння Ейлера отримується із умови мінімуму функціонала $M_\alpha[g, C_\delta]$. Тут A – матриця оператора, яка апроксимує інтегральний оператор в рівнянні (1), A^* – транспонована матриця, Cg – апроксимує стабілізатор $\Omega[g]$.

Для реалізації описаного алгоритму Тіхонова була створена програма в середовищі MathCAD 13. Вхідними даними для програми є експериментальні значення теплоємності $C_\delta(T)$, середньоквадратична похибка δ , а також інтервал (a,b). Для знаходження ГФС розроблена MathCAD - програма знаходить корінь рівняння (5) на інтервалі $\alpha \in [0,1]$ за методом золотого перерізу [11] з точністю 10^{-12} . На кожній ітерації методу золотого перерізу для обчислення значення функції (4) при фіксованому α програма спочатку обчислює значення функції g^α , яка входить в неї, розв'язуючи для цього систему (6) модифікованим методом Гауса [11], а потім квадратурними формулами Сімпсона [11] безпосередньо обчислює функцію (4). Програма завершує свою роботу і виводить у файл значення функції g^α та α , якщо досягнута точність розв'язку рівняння (5).

Обговорення

Щоб впевнитись в тому, що дана програма добре обчислює значення ГФС при точно заданій $C_v(T)$, підставимо в рівняння (1) ГФС кристалу $Sn_2P_2Se_6$, яка була знайдена методом непружного некогерентного розсіювання нейтронів [9]. Використовуючи тепер квадратурні формули Сімпсона, знайдемо “ідеальні” значення теплоємності $C_{ideal}(T)$ рис.1. Як бачимо, абсолютні значення експериментально визначеної теплоємності $Sn_2P_2Se_6$ задовільно узгоджується з $C_{ideal}(T)$, розрахованими із рівняння (1) за ГФС. Спостережувана розбіжність (4-10%) ймовірно зумовлена

сильним ангармонізмом ґратки, який в свою чергу зв'язаний з наявністю двох фазових переходів. Тому кристал $Sn_2P_2Se_6$ був вибраний нами тільки для тестових розрахунків, оскільки ГФС є гладкою функцією.

Результати тестових розрахунків створеної MathCAD - програми підтвердили, що із збільшенням порядку матриці A точність розв'язку збільшується – це пояснюється кращою апроксимацією інтегралу (1) квадратурними формулами. На рис.2 показані результати MathCAD - програми, коли порядок матриці A рівний 4900, який є максимально допустимий для MathCAD 13. Тут в якості експериментальних значень теплоємності ми брали значення $C_{ideal}(T)$. Як бачимо, результати обчислення ГФС отримані за розробленою програмою задовільно узгоджуються з реальними при “ідеально” визначеній теплоємності $C_{ideal}(T)$. Тим не менше з рис.2 ми бачимо і суттєві розходження між графіками: на кінцях проміжку [a,b] обчислена ГФС не приймає нульові значення; максимальне відхилення обчислених значень ГФС від експериментальних становить 3 meV^{-1} . Тому для підвищення точності визначення ГФС алгоритм Тіхонова був реалізований у вигляді паралельної MPI - програми, написаної на мові C з використанням MPI – системи паралельного програмування з передачею повідомлень, що дозволяє створювати ефективні, надійні і портативні паралельні програми високого рівня [12]. Дана MPI - програма являє собою сукупність автономних процесів, які функціонують під керуванням своїх власних програм, взаємодіючих між собою за допомогою стандартного набору бібліотечних процедур для передачі і прийому повідомлень. Розроблена програма запускала на кластері Інституту кібернетики НАНУ, програмне забезпечення якого включає такі мови програмування як C, C++, Fortran, а також середовище паралельного програмування LAM/MPI. Результати обчислення MPI - програми показані на рис.3. Тут, як і в попередньому випадку, вхідними даними були значення $C_{ideal}(T)$.

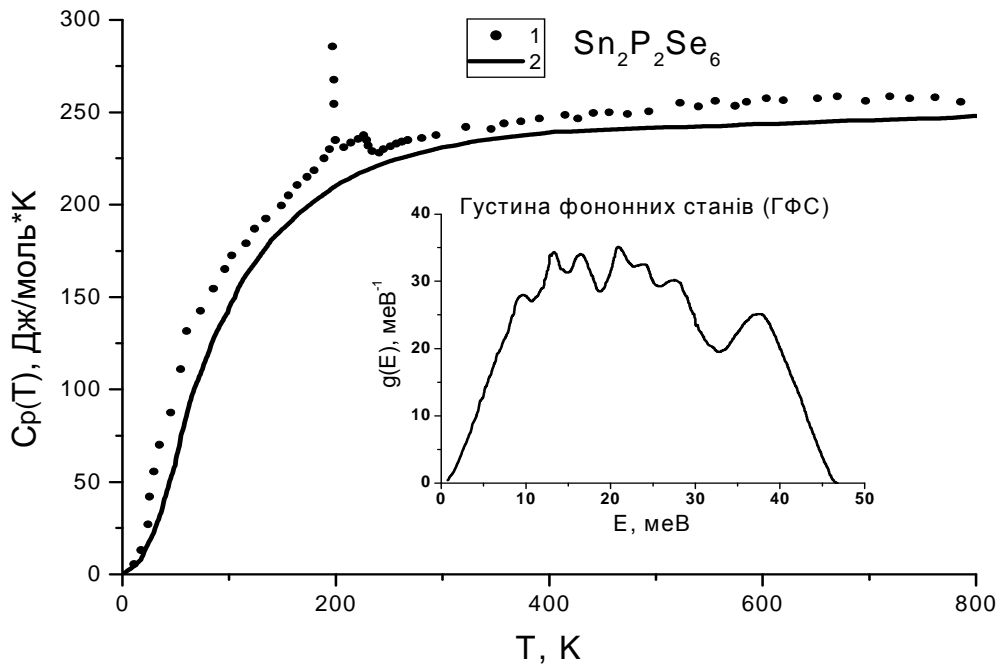


Рис.1. Теплоємність кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$: 1 – експеримент; 2 – теплоємність (“ідеальні” значення теплоємності), обчислена за допомогою ГФС. На вкладці ГФС кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, знайдена методом непружного некогерентного розсіювання нейтронів.

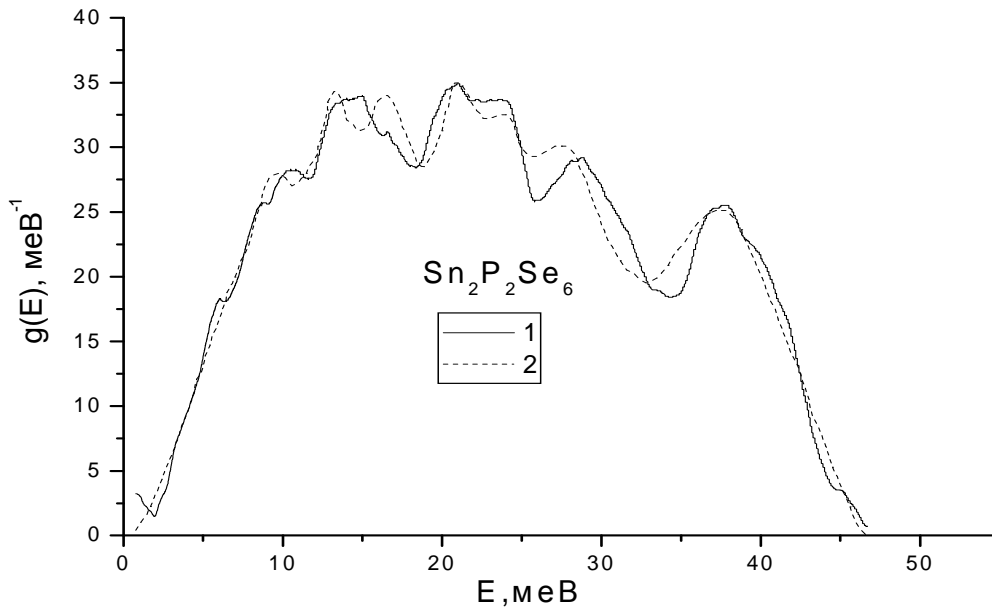


Рис.2. ГФС для кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$: 1 – результат обчислення ГФС за допомогою MathCAD - програми, 2 – експериментальна крива.

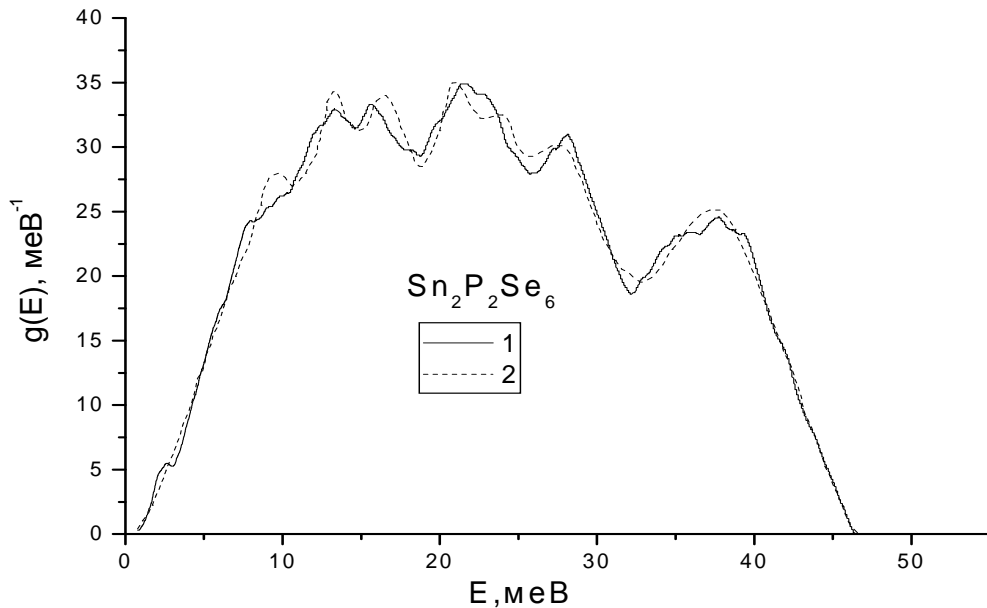


Рис.3. ГФС для кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$: 1 – результат обчислення ГФС за допомогою паралельної MPI - програми, 2 – експериментальна крива.

З рис.3 видно, що значення ГФС, які обчислені за розробленою MPI - програмою, майже співпадають з реальними при “ідеально” визначеній теплоємності $C_{\text{ідеал}}(T)$: тут, на відміну від результатів MathCAD - програми, на кінцях проміжку $[a,b]$ обчислена ГФС приймає нульові значення, а максимальне відхилення становить приблизно 1.2 meV^{-1} .

Щоб знайти межі середньоквадратичної похибки визначення теплоємності з експерименту, при яких наша паралельна MPI - програма дає задовільні значення ГФС, змодельюємо процес появи випадкових похибок при вимірюванні теплоємності $C(T)$. Для цього замінимо $C_{\text{ідеал}}(T)$ на $C'_{\text{ідеал}}(T)$ за формулою [8]:

$$C'_{\text{ідеал}}(T_i) = C_{\text{ідеал}}(T_i) \left(1 + \tau_i \delta \sqrt{\frac{3(C_{\text{ідеал}}(T_2) - C_{\text{ідеал}}(T_1))}{C_{\text{ідеал}}^3(T_2) - C_{\text{ідеал}}^3(T_1)}} \right),$$

де τ_i – випадкові числа із проміжку $(-1,1)$ з рівномірним законом розподілу. Тоді величина

$$\left(\int_{T_1}^{T_2} (C'_{\text{ідеал}}(T) - C_{\text{ідеал}}(T))^2 dT \right)^{\frac{1}{2}} = \delta.$$

На рис.4 показані результати програми для різних значень δ . Тут середньоквадратична похибка, яка рівна 1 відповідає відносній похибці 0.7%, 3 – 1.2%. Як бачимо, при збільшенні δ зникає тонка структура ГФС. Тим не менше обчисленні значення відтворюють основні характеристики ГФС.

Висновки

Для обчислення ГФС створено паралельну MPI - програму, яка реалізує алгоритм Тіхонова. Показано, що дану програму можна використовувати для обчислення ГФС кристалів з реальних експериментальних даних теплоємності при таких умовах: 1) з апріорної інформації відомо енергетичний інтервал, де ГФС приймає ненульові значення і на цьому інтервалі ГФС є майже всюди гладкою функцією; 2) відносна похибка визначення теплоємності з експерименту не перевищує 1%.

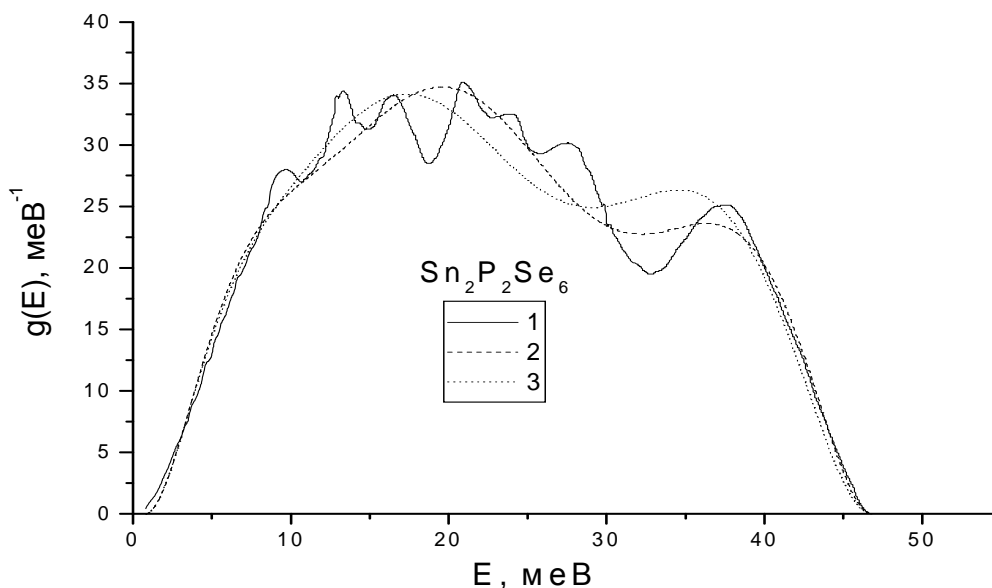


Рис.4. ГФС для кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$: 1 – експеримент, 2 – результат обчислення паралельної MPI - програми при $\delta=1$, 3 – результат обчислення паралельної MPI - програми при $\delta=3$.

Подяка

Автори висловлюють вдячність аспіранту Чобалю О.І., член-кореспонденту НАН України Морозову А.О., а також директору інституту ім. Глушкова,

академіку НАН України Сергієнку І.В. за сприяння та допомогу при проведенні розрахунків на кластері І.К. України.

Література

1. Райсленд Дж. Физика фононов. – М.: Мир, 1975.
2. Grayson-Smith Н., Stanley J., J. Chem. Phys., 18, 236 (1950).
3. Lifshitz I.M., Sov. Phys JETP, 26, 557 (1954).
4. Loram J.W., J. Phys. C: Solid State Phys., 19, 6113 (1986).
5. Regan S.E., Morgan G.J., J. Phys.: Condens. Matter, 4, 195 (1992).
6. Rizak V.M., Rizak I.M., Lendel O.I. and Maslyuk V.V. Phonon Density of states reconstruction of the temperature dependence of the heat capacity ferroelectrics $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}(\text{S})_6$. Ferroelectrics, 2002, Vol. 270, P. 369-374.
7. Бетгер Х. Принципы динамической теории решетки. - М.: Мир, 1986.
8. Тихонов А.Н., Арсенин В.Д. Методы решения некорректных задач. - М.: Наука, 1979.
9. Семак Д.Г., Різак В.М., Різак І.М. Фото-, термоструктурні перетворення халькогенідів. – Ужгород: Закарпаття, 1999.
10. Васильева А.Б., Тихонов Н.А. Интегральные уравнения. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002.
11. Бахвалов Н.С. Численные методы. - М.: Наука, 1975.
12. Корнеев В.Д. Параллельное программирование в MPI. - Новосибирск: ИВМиМГ СО РАН, 2002.

PHONON DENSITY OF STATES CALCULATION OF CRYSTALS FROM THE $C_v(T)$ BY TIKHONOV METHOD OF REGULARIZATION: ON THE $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ EXAMPLE

V.M. Sabadosh ¹, I.M. Rizak ², V.M. Rizak ³

¹Transcarpathian State University, Uzhhorod, Ukraine

²Dnipropetrovsk National University, Dnipropetrovsk, Ukraine

³Uzhhorod National University, Uzhhorod, Ukraine,
e-mail: rizak@univ.uzhgorod.ua

The parallel MPI-program of phonon density of states (PDS) calculation which is founded on the Tikhonov method of regularization to solution of the Fredholm first-order integral equation has been created. The realized for $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ crystal test calculations showed high sensitive of MPI-parallel program at the calculation of PDS from “ideal” calculation of heat capacity. On the basis of the test calculations which are realized for simulated experimental data of heat capacity of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ crystal showed that creation program possibly to use for PDS calculation from real experimental data of heat capacity if relative error determination of the heat capacity doesn't take over the 1% as well as from prior information we know energy gap of fluctuation mode where PDS is nonzero and nearly everywhere smooth function.