

УДК 544.223

**ВКЛАД «ГОРЯЧИХ» ФОНОНОВ ВО ВНУТРЕННЮЮ
ЭНЕРГИЮ ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

А. П. Петраков, В. Н. Чередов

Построена смешанная термодинамическая модель твердого тела, включающая интерпретацию энергии акустических ветвей колебаний на основе модели Дебая, а ветвей оптических колебаний и либрационных вращений на основе модели Энштейна. В рамках развития теории тепловых колебаний (фононов) решетки твердых тел исследован вклад «горячих» фононов как гармонических осцилляторов с модами тепловых колебаний со значениями индексов выше заданного во внутреннюю энергию твердых тел.

Изучены зависимости вклада во внутреннюю энергию молекулы, обусловленного акустическими и оптическими тепловыми колебаниями с модами выше предельной. Получены кривые доли внутренней энергии твердых тел с решеткой, возбужденной «горячими» фононами, в зависимости от уровня предельной моды осциллятора для кристаллов льда.

Ключевые слова: тепловые колебания, фононы, внутренняя энергия, кристаллическая решетка, твердое тело.

1. Введение

Исследования тепловых колебаний решетки кристаллических твердых тел неизменно находятся в центре внимания естественных наук. В последнее время особое значение данные исследования получили в связи с повышенным вниманием науки к наноструктурам. Модели влияния тепловых колебаний молекул на динамику решетки твердых тел на наноуровне используются для решения большого круга физических проблем. Особое значение данные модели имеют в исследованиях образования различных дефектов кристаллических структур, таких как

точечные дефекты и дислокации, связанных с разрывом межмолекулярных (межатомных) связей и требующих энергетических затрат на их образование [1–4].

В данной работе в развитие теории тепловых колебаний твердых тел построена смешанная термодинамическая модель внутренней энергии вещества и исследован температурный процесс изменения доли внутренней энергии твердых тел, обусловленной акустическими и оптическими тепловыми колебаниями с модами выше предельной, в зависимости от уровня предельной моды.

На разрыв межмолекулярных связей необходима некоторая минимальная энергия. Отсюда следует, что нужно выделить часть внутренней энергии твердого тела, связанную с «горячими» фононами или высокоэнергетическими модами тепловых колебаний, энергия одного фонона которых более или равна энергии разрыва связи.

2. Вклад «горячих» фононов во внутреннюю энергию

Фононы являются квазичастицами или объемными осцилляторами с колебаниями решетки твердого тела, подчиняющимися статистике Бозе – Эйнштейна [5]. Нормированная энергия линейного осциллятора i -й моды j -й ветви колебаний E_{ji} равна:

$$E_{ji} = W_j i \hbar \omega_j = i \hbar \omega_j e^{-\frac{i \hbar \omega_j}{kT}} \left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega_j}{kT}} \right), \quad (1)$$

где \hbar — постоянная Планка, k — постоянная Больцмана, W_j — вероятность нахождения гармонического осциллятора (молекулы) в i -м квантовом состоянии и j -й ветви колебаний, ω_j — частота тепловых колебаний (частота Дебая) j -й ветви, T — температура, выражение в скобках является нормировочным коэффициентом. Формула (1) справедлива для всех видов колебаний, как оптических, так и акустических, а также для либрационных вращений молекул [6].

Усредненная по модам энергия оптического колебаний j -й ветви E_j^{opt} определяется формулой Планка:

$$E_j^{opt} = \sum_{i=1}^{\infty} i \hbar \omega_j e^{-\frac{i \hbar \omega_j}{kT}} \left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega_j}{kT}} \right) = \frac{\hbar \omega_j}{e^{\frac{\hbar \omega_j}{kT}} - 1}. \quad (2)$$

Нулевой уровень энергии не учитывается, так как он не оказывает влияния на тепловые свойства вещества.

При изменении температуры частота линейных оптических осцилляторов изменяется незначительно и этим изменением пренебрегают,

поэтому внутренняя энергия твердого тела, обусловленная оптически-ми колебаниями, описывается моделью Энштейна [5]. Соответственно, энергия оптических осцилляторов в гармоническом приближении E^{opt} , просуммированная по ветвям колебаний молекулы и по модам со значениями индексов от n_j до ∞ , равна:

$$E^{opt} = \frac{N}{s} \sum_{j=4}^{3s} \left[E_j^{opt} - \sum_{i=1}^{n_j-1} E_{ji}^{opt} \right], \quad (3)$$

или

$$E^{opt} = \frac{N}{s} \sum_{j=4}^{3s} \left[\frac{\hbar\omega_j}{e^{\frac{\hbar\omega_j}{kT}} - 1} - \sum_{i=1}^{n_j-1} i\hbar\omega_j e^{-\frac{i\hbar\omega_j}{kT}} \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega_j}{kT}} \right) \right], \quad (4)$$

где N — число молекул, s — число молекул в элементарной ячейке (N/s равно числу элементарных ячеек), $n_4, \dots, n_j, \dots, n_{3s}$ — предельные индексы высокоэнергетичных мод оптических колебаний (ограничение снизу) по соответствующим ветвям, E_{ji}^{opt} — энергия линейного осциллятора i -й моды j -й оптической ветви колебаний, E_j^{opt} — энергия линейного осциллятора j -й оптической ветви, просуммированная по всем модам.

Энергия акустических колебаний в гармоническом приближении, просуммированная по ветвям колебаний молекулы и по модам с n_j -й до ∞ , E^{ac} определяется следующей формулой, где первое слагаемое в скобках E_j^{ac} является выражением для внутренней энергии осциллятора в модели Дебая с интегрированием по диапазону частот от 0 до частоты Дебая j -й ветви колебаний ω_j , а второе слагаемое определяет энергию низкочастотных колебаний с низкими значениями энергий [5]:

$$E^{ac} = \frac{N}{s} \sum_{j=1}^3 \left[E_j^{ac} - \sum_{i=1}^{n_j-1} E_{ji}^{ac} \right] \quad (5)$$

или после подстановки

$$E^{ac} = \frac{N}{s} \sum_{j=1}^3 \left[\int_0^{\omega_j} \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} D_j(\omega) d\omega - \sum_{i=1}^{n_j-1} \int_0^{\omega_j} i\hbar\omega e^{-\frac{i\hbar\omega}{kT}} \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \right) D_j(\omega) d\omega \right],$$

где n_1, n_2, n_3 — предельные индексы мод акустических колебаний с большими индексами по соответствующим ветвям, E_{ji}^{ac} — энергия линейного осциллятора i -й моды j -й акустической ветви колебаний, E_j^{ac} —

энергия линейного осциллятора j -й акустической ветви, просуммированная по всем модам, $D_j(\omega) = 3\omega^2/\omega_j^3$ — дисперсионный закон для акустических колебаний.

Подставим в формулу выражение дисперсионного закона:

$$E^{\text{ac}} = \frac{3N}{s\omega_j^3} \sum_{j=1}^3 \left[\int_0^{\omega_j} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} d\omega - \sum_{i=1}^{n_j-1} \int_0^{\omega_j} i\hbar\omega^3 e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}\right) d\omega \right]$$

или после преобразования

$$E^{\text{ac}} = \frac{N}{s} kT \sum_{j=1}^3 3 \left(\frac{T}{\Theta_j} \right)^3 \left[\int_0^{\frac{\Theta_j}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx - \sum_{i=1}^{n_j-1} \int_0^{\frac{\Theta_j}{T}} ix^3 e^{-ix} (1 - e^{-x}) dx \right],$$

где $\Theta_j = \hbar\omega_j/k$ — характеристические температуры для j -й ветви колебаний.

Первое слагаемое в квадратных скобках предыдущего выражения является табличным интегралом Дебая, а интегралы во втором слагаемом, отвечающие за долю энергии «холодных» фононов, можно решить аналитически:

$$E^{\text{ac}} = \frac{N}{s} kT \sum_{j=1}^3 \left[I \left(\frac{T}{\Theta_j} \right) - \sum_{i=1}^{n_j-1} Ch \left(i \frac{T}{\Theta_j} \right) \right], \quad (6)$$

$$Ch \left(i \frac{T}{\Theta_j} \right) = 3 \left[P \left(i \frac{T}{\Theta_j} \right) - P \left((i+1) \frac{T}{\Theta_j} \right) \right], \quad (7)$$

$$P \left(i \frac{T}{\Theta_j} \right) = 6 \left(\frac{T}{\Theta_j} \right)^3 - e^{-\frac{\Theta_j}{T}} \left(1 + 3 \left(i \frac{T}{\Theta_j} \right) + 6 \left(i \frac{T}{\Theta_j} \right)^2 + 6 \left(i \frac{T}{\Theta_j} \right)^3 \right), \quad (8)$$

где $I \left(\frac{T}{\Theta_j} \right)$ — интегралы Дебая, $Ch \left(i \frac{T}{\Theta_j} \right)$ — Ch -интегралы, характеризующие долю энергии i -й моды j -й ветви акустических колебаний, $P \left(i \frac{T}{\Theta_j} \right)$ — вспомогательная функция для выражения Ch -интегралов.

Либрационные вращения молекул описываются также моделью Энштейна [6–7]. Соответственно, энергия либрационных вращений в гармоническом приближении E^{libr} , просуммированная по ветвям колебаний молекулы и по модам со значениями индексов от n_j до ∞ , равна:

$$E^{\text{libr}} = N \sum_{j=3s+1}^{3s+3} E_j^{\text{libr}} \quad (9)$$

или

$$E^{libr} = N \sum_{j=3s+1}^{3s+3} \frac{\hbar\omega_j}{e^{\frac{\hbar\omega_j}{kT}} - 1}, \quad (10)$$

где E_j^{libr} — энергия либрационных вращений j -й степени свободы, просуммированная по всем модам.

В данной смешанной модели внутренняя энергия твердого тела состоит из трансляционной и либрационной составляющих $U_{spectr} = E^{ac} + E^{opt} + E^{libr} = U_{trans} + E^{libr}$, отвечающих соответственно за колебания молекул с трансляционными и вращательными степенями свободы. Следует отметить, что либрационная составляющая внутренней энергии E^{libr} существенно меньше трансляционной и появляется при высоких температурах, больших температуры Дебая данного твердого тела. Значения внутренней энергии получают из калориметрических измерений U_{cal} и сравнивают со значениями внутренней энергии U_{spectr} , рассчитываемыми по спектроскопическим данным или линиям поглощения ИК-спектров и спектров комбинационного рассеяния, соответствующим акустическим, оптическим колебаниям и либрационным вращением молекул.

Выражение для внутренней энергии твердого тела U_{trans} будет иметь следующий вид:

$$U_{spectr} = U_{trans} + E^{libr} = \frac{N}{s} \sum_{j=1}^{3s} E_j + N \sum_{j=3s+1}^{3s+3} E_j^{libr}, \quad (11)$$

где E_j по первым трем индексам ($j = 1, 2, 3$) равны E_j^{ac} , по последующим $3s - 3$ индексам ($j = 4, \dots, 3s$) равны E_j^{opt} .

Суммируя энергии колебаний, получаем трансляционную часть внутренней энергии твердого тела $U_{trans} = U_{trans}(n_1, \dots, n_{3s})$, просуммированную по ветвям и по модам колебаний с индексами от n_j до ∞ .

$$U_{trans} = \frac{N}{s} \sum_{j=1}^{3s} E_j - \sum_{j=1}^{3s} \sum_{i=1}^{n_j-1} E_{ji}, \quad (12)$$

где $n_1, n_2, n_3, n_4, \dots, n_j, \dots, n_{3s}$ — предельные индексы высокоэнергетичных мод колебаний (ограничение снизу) по соответствующим ветвям колебаний (первые три по акустическим, последующие по оптическим), E_{ji} по первым трем индексам ($j = 1, 2, 3$) равны E_{ji}^{ac} , по последующим индексам ($j = 4, \dots, 3s$) равны E_{ji}^{opt} .

Предельные индексы n_j выбираются исходя из ограничений $3sE_{jn_j} \geq E_{min}$, где E_{min} — минимальная энергия, необходимая для разрыва межмолекулярной связи решетки твердого тела [1].

Вклад «горячих» фононов во внутреннюю энергию твердого тела определяется отношением E/U . Соответственно, на разрыв связей структуры расходуется не вся внутренняя энергия, а ее часть, обусловленная «горячими» фононами E^d . Либрационную часть внутренней энергии не учитываем, так как она мала и не вызывает трансляций и соответственно разрыва межмолекулярных связей.

Для точного расчета доли внутренней энергии, затрачиваемой на разрыв связи, необходимо прежде всего определиться со значениями предельных индексов $n_j = m_j + 1$ в формуле (10). В соответствии с формулой (11) получаем:

$$n_j - 1 = m_j = \left\lfloor \frac{E_{min}}{3s\hbar\omega_j} \right\rfloor = \begin{cases} \left\lfloor \left\lfloor \frac{E_{min}}{3skT} \right\rfloor \right\rfloor, & \text{если } T < \Theta_j \\ \left\lfloor \left\lfloor \frac{E_{min}}{3sk\Theta_j} \right\rfloor \right\rfloor, & \text{если } T \geq \Theta_j \end{cases}, \text{ при } j \leq 3, \quad (13)$$

$$\left\lfloor \frac{E_{min}}{3sk\Theta_j} \right\rfloor, \text{ при } j > 3$$

где скобки $\lfloor \cdot \rfloor$ обозначают целую часть числа.

Просто подставить полученные n_j в формулу (10) будет недостаточно и к полученному результату следует добавить значения энергий фононов, у которых хотя бы одна ветвь колебаний со значением индекса моды меньше или равным соответствующему m_j . При этом энергия каждого фонона должна быть более или равна E_{min} .

Энергия фонона равна сумме энергий его линейных осцилляторов или всех ветвей колебаний. Сумма всех фононов E^{ph} , у которых хотя бы одна ветвь колебаний с индексом моды меньше или равна соответствующему m_j , но при этом энергия каждого фонона должна быть более или равна E_{min} , имеет следующее выражение:

$$E^{ph} = \frac{N}{s} \sum_{j=1}^{3s} \sum_{i=1}^{m_i} \left[E_{ji} + \sum_{\substack{j'=1 \\ j' \neq j}}^{3s} \left(E_{j'} - \sum_{\substack{i'=1 \\ E_{ji} + \sum_{\substack{j'=1 \\ j' \neq j}}^{3s} E_{j'i'} < E_{min}}}^{m_{j'}} E_{j'i'} \right) \right], \quad (14)$$

где в третьей сумме суммирование ведется по индексу j' при условии выполнения неравенства $j' \neq j$, в четвертой сумме суммирование ведет-

ся по индексу i' при условии выполнения соответствующего неравенства

$$E_{ji} + \sum_{\substack{j'=1 \\ j' \neq j}}^{3s} E_{j'i'} < E_{min}.$$

Тогда часть внутренней энергии, которая может быть затрачена на образование вышеуказанных дефектов E^d , равна:

$$E^d = U_{trans}(m_1 + 1, \dots, m_{3s} + 1) + E^{ph}. \quad (15)$$

Отсюда доля внутренней энергии, которая может быть затрачена на разрыв межмолекулярных связей, равна E^{def}/U_{spectr} . В полученном выражении E^d все суммы с конечным количеством слагаемых и все функции, за исключением табличных интегралов Дебая, имеют аналитический вид.

3. Энергия «горячих» фононов в кристаллах гексагонального льда

Калориметрические данные и константы для гексагонального льда I_h взяты из работ [7–9]. Данные по характеристическим частотам тепловых межмолекулярных колебаний взяты из работы [10]. Авторы подробно изучили ИК-спектры поглощения кристаллов льда в диапазоне заторможенных трансляций $50\text{--}360\text{ см}^{-1}$. Установлены максимумы, которые авторы отнесли к продольным LA и поперечным TA акустическим колебаниям 164 и 65 см^{-1} соответственно. Также обнаружены максимумы, соответствующие продольным LO и поперечным TO оптическим колебаниям 190 и 229 см^{-1} . Максимум линии поглощения, отвечающий за либрационные вращения, исследован в работе [11], составляет для кристаллов гексагонального льда 560 см^{-1} .

В настоящей работе построена термодинамическая модель кристаллической решетки льда на основе тепловых межмолекулярных трансляционных колебаний и либрационных вращений, определена внутренняя энергия льда в расчете на одну молекулу и рассчитан вклад «горячих» фононов во внутреннюю энергию кристаллов льда.

Отклонение на рис. 1 температурных кривых U_{spectr} и U_{trans} при высоких температурах связано с появлением либрационной составляющей внутренней энергии. В данной модели температурная кривая U_{spectr} хорошо интерпретирует кривую U_{cal} . Видно, что наибольший вклад во

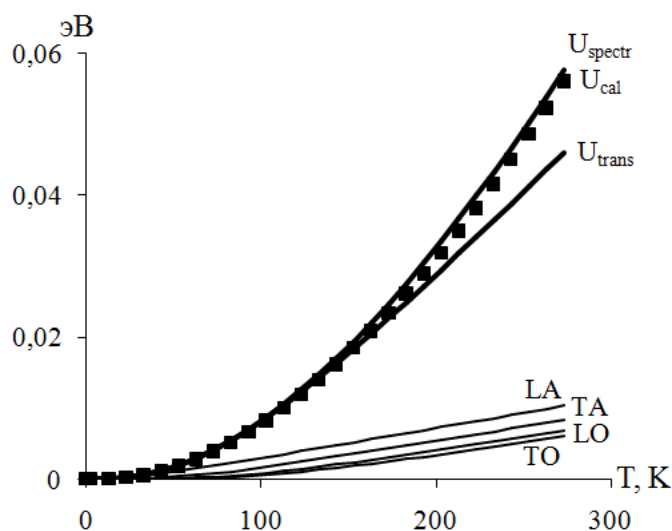


Рис. 1. Температурные кривые внутренней энергии кристаллов льда в расчете на одну молекулу по калориметрическим данным $U_{\text{кал}}$ (квадратные маркеры), внутренняя энергия U_{spectr} , рассчитанная по спектроскопическим данным, ее трансляционная составляющая U_{trans} , а также составляющие внутренней энергии, соответствующие акустическим LA и TA и оптическим LO и TO ветвям тепловых колебаний

внутреннюю энергию на всем температурном диапазоне вносят акустические колебания, в частности ветвь продольных акустических колебаний LA . Хотя, учитывая, что ветвей поперечных акустических колебаний две, их суммарный вклад во внутреннюю энергию больше. В целом, при температуре льда 273 К суммарный вклад акустических колебаний в U_{spectr} составляет 54,4 %, вклад оптических колебаний — 38,0 % и вклад либрационных вращений — 7,6 %.

На рис. 2 представлен вклад «горячих» фононов (высокоэнергетичных колебаний) в общую энергию соответствующей ветви колебаний в зависимости от предельного индекса мод n .

В соответствии с рис. 1 энергии акустических ветвей LA и TA составляют основную долю внутренней энергии и с ростом значения предельной моды энергия мод с большими значениями индексов $E^{\text{ac}}(n_1, n_2, n_3)$ у них спадает медленнее, чем у оптических колебаний $E^{\text{opt}}(n_4, \dots, n_{3s})$ (рис. 2). Соответственно, чем больше энергия разрыва связи E_{min} , тем больший вклад во внутреннюю энергию E^{def} , которая может быть затрачена на разрыв данных связей, дают акустические колебания.

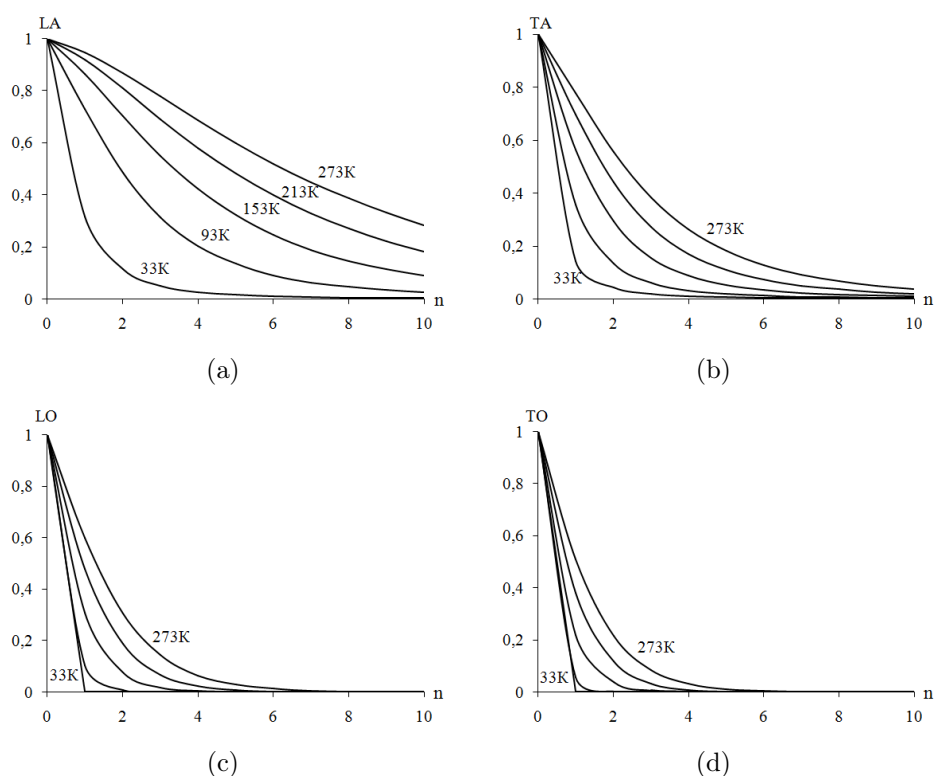


Рис. 2. Зависимость вклада энергии акустических и оптических ветвей тепловых колебаний со значениями индекса, большими или равными предельному, в общую энергию данных ветвей от индекса предельных мод n при температурах 33, 93, 153, 213, 273 К

4. Заключение

Построена термодинамическая модель внутренней энергии кристаллических твердых тел, хорошо описывающая калориметрическую кривую, построенную на основе акустических и оптических колебаний и либрационных вращений молекул, и позволяющая определять часть внутренней энергии решетки, связанной с «горячими» тепловыми фононами с энергией, которая выше или равна заданной.

Изучены температурные кривые внутренней энергии решетки, обусловленной акустическими и оптическими тепловыми колебаниями с модами выше предельной от уровня предельной моды.

Получены кривые доли внутренней энергии твердых тел с решеткой, возбужденной «горячими» фононами, в зависимости от уровня предельной моды осциллятора для кристаллов льда.

Выявлена закономерность, что с ростом значения индекса предельной моды доля внутренней энергии (энергии «горячих» фононов), обу-

словленной акустическими колебаниями, растет, а оптическими колебаниями — падает.

Список литературы

1. **Чередов В. Н., Куратова Л. А.** Динамика сетки межмолекулярных связей и фазовые переходы в конденсированных средах // *Вестник Сыктывкарского университета. Серия 1: Математика. Механика. Информатика.* 2017. № 4 (25). С. 20–32.
2. **Родникова М. Н., Чумаевский Н. А.** О пространственной сетке водородных связей в жидкостях и растворах // *Журнал структурной химии.* 2006. Т. 47. С. S154–S166.
3. **Маленков Г. Г.** Структура и динамика жидкой воды // *Журнал структурной химии.* 2006. Т. 47. С. S5–S35.
4. **Бушуев Ю. Г.** Свойства сетки водородных связей воды // *Известия РАН. Серия химическая.* 1997. № 5. С. 928–931.
5. **Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.** Статистическая физика. М.: Физматлит, 2010. Ч. 1. 616 с.
6. **Wang Kuo-Ting, Brewster M.Q.** An Intermolecular Vibration Model for Lattice Ice // *International Journal of Thermodynamics.* 2010. V. 13. № 2. Pp. 51–57.
7. **Эйзенберг Д., Кауцман В.** Структура и свойства воды. М.: Директ-медиа, 2012. 284 с.
8. **Енохович А. С.** Справочник по физике и технике. М.: Просвещение, 1989. 224 с.
9. **Зацепина Г. Н.** Физические свойства и структура воды. М.: МГУ, 1998. 184 с.
10. **Bertie J. E., Whalley E.** Optical Spectra of Orientationally Disordered Crystals. II. Infrared Spectrum of Ice Ih and Ice Ic from 360 to 50 cm^{-1} // *The Journal of Chemical Physics.* 1967. V. 46, № 4. Pp. 1271–1281.

11. **Wang Kuo-Ting, Brewster M. Q.** An Intermolecular Vibration Model for Lattice Ice // *International Journal of Thermodynamics*. 2010. V. 13. № 2. Pp. 51–57.

Summary

Petrakov P. A., Cheredov V. N. The contribution of «hot» phonons to the internal energy of solids

A mixed thermodynamic model of a solid is constructed, including the interpretation of the energy of acoustic branches of oscillations on the basis of the Debye model, and the branches of optical vibrations and librational rotations based on the Einstein model. In the framework of the development of the theory of thermal oscillations (phonons) of the lattice of solids, the contribution of «hot» phonons, as harmonic oscillators with modes of thermal oscillations with values of indices higher than the predetermined value, to the internal energy of solids is studied.

Dependences of the contribution to the internal energy of a molecule caused by acoustic and optical thermal vibrations with modes above the limiting one are studied. The curves of the fraction of the internal energy of solids with a lattice excited by «hot» phonons are obtained, depending on the level of the limiting mode of the oscillator for ice crystals.

Keywords: thermal vibrations, phonons, internal energy, crystal lattice, solid.

References

1. **Cheredov V. N., Kuratova L. A.** Dinamika setki mezhmolekulyarnykh svyazey i fazovyye perekhody v kondensirovannykh sredakh (Dynamics of a network of intermolecular bonds and phase transitions in condensed matter), *Bulletin of Syktyvkar University, Series 1: Mathematics. Mechanics. Informatics*, 2017, 4 (25), pp. 20–32.
2. **Rodnikova M. N., Chumaevskiy N. A.** O prostranstvennoy setke vodorodnykh svyazey v zhidkostyakh i rastvorakh (On the spatial grid of hydrogen bonds in liquids and solutions), *Journal of Structural Chemistry*, 2006, v. 47, pp. 154–166.
3. **Malenkov G. G.** Struktura i dinamika zhidkoy vody (Structure and dynamics of liquid water), *Journal of Structural Chemistry*, 2006, v. 47, pp. 5–35.

4. **Bushuev Yu. G.** Svoystva setki vodorodnykh svyazey vody (Properties of a network of hydrogen bonds of water), *Proceedings of the Russian Academy of Sciences, Chemical series*, 1997, № 5, pp. 928–931.
5. **Landau L. D., Lifshitz E. M.** *Statisticheskaya fizika* (Statistical physics), Part 1, Moscow: Fizmatlit, 2010, 616 p.
6. **Wang Kuo-Ting, Brewster M. Q.** An Intermolecular Vibration Model for Lattice Ice, *International Journal of Thermodynamics*, 2010, v. 13, № 2, pp. 51–57.
7. **Eisenberg D., Kautzman V.** *Struktura i svoystva vody* (Structure and properties of water), Moscow: Direct-Media, 2012, 284 p.
8. **Enochovich A. S.** *Spravochnik po fizike i tekhnike* (Reference book on physics and techniques), Moscow: Prosveshenie, 1989, 224 p.
9. **Zatsepina G. N.** *Fizicheskiye svoystva i struktura vody* (Physical properties and structure of water), Moscow: Moscow State University, 1998, 184 p.
10. **Bertie J. E., Whalley E.** Optical Spectra of Orientationally Disordered Crystals. II. Infrared Spectrum of Ice Ih and Ice Ic from 360 to 50 cm^{-1} , *The Journal of Chemical Physics*, 1967, v. 46, № 4, pp. 1271–1281.
11. **Wang Kuo-Ting, Brewster M.Q.** An Intermolecular Vibration Model for Lattice Ice, *International Journal of Thermodynamics*, 2010, v. 13, № 2, pp. 51–57.

Для цитирования: Петраков А. П., Чередов В. Н. Вклад «горячих» фононов во внутреннюю энергию твердых тел // *Вестник Сыктывкарского университета. Сер. 1: Математика. Механика. Информатика. 2018. Вып. 1 (26). С. 17–28.*

For citation: Petrakov P. A., Cheredov V. N. The contribution of «hot» phonons to the internal energy of solids, *Bulletin of Syktyvkar University. Series 1: Mathematics. Mechanics. Informatics*, 2018, 1 (26), pp. 17–28.