



Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

И. П. Базаров, П. Н. Николаев, О теории возмущений для ангармонического кристалла, *ТМФ*, 1984, том 60, номер 1, 156–160

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением <http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.9.171

13 февраля 2025 г., 17:05:53



О ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ ДЛЯ АНГАРМОНИЧЕСКОГО КРИСТАЛЛА

Базаров И. П., Николаев П. Н.

Построена теория возмущений для кристалла, учитывающая в исходном выражении для свободной энергии ее экстенсивный характер. Показана эффективность данного подхода.

Теория гармонического кристалла является хорошо разработанной [1]. Существуют различные подходы к построению теории ангармонических кристаллов. Для слабо ангармонического кристалла справедлива традиционная теория возмущений [2]. В этом случае, как правило, учитываются ангармонические члены третьего и четвертого порядков, т. е. при учете ангармонизмов лишь третьего порядка гамильтониан системы становится неустойчивым [3] и, кроме того, во многих случаях вклад от ангармонизмов четвертого порядка существен [2]. В общем случае в гамильтониане необходимо учитывать четное число ангармонизмов.

В ряде работ было показано, что при высоких температурах традиционная теория возмущений становится несправедливой. Есть работы, в которых предлагается учитывать ангармонизмы всех порядков и для статистического интеграла Гиббса проводится ячеечно-кластерное разложение [4]. В этом случае построение высших приближений ограничено возможностями расчета многократных интегралов. Использование в качестве нулевого приближения самосогласованного поля улучшает скорость сходимости рядов теории возмущений [5], но в этом случае необходимо решать уравнение самосогласованного поля [6]. Поэтому в каждом конкретном случае проводится анализ для определения самого эффективного способа построения приближенного выражения для свободной энергии кристалла. Отметим, что в ангармоническом кристалле можно говорить о малости ангармонических членов по отношению к гармоническим, если гармоническая часть гамильтониана учтена полностью, как в [2]. В противном случае, если мы исходим из эйнштейновской модели твердого тела или из приближения самосогласованного поля, гармонические члены можно учесть методом частичного суммирования [4].

При нашем рассмотрении мы будем исходить из канонического распределения Гиббса. В силу того что свободная энергия реальной системы является экстенсивной функцией, мы учтем эту ее особенность в самом начале рассмотрения. Кроме того, при постоянной температуре с повышением плотности статистический интеграл стремится к нулю, обуславливая характерное поведение свободной энергии системы и наличие у нее осо-

бой точки в случае обращения статистического интеграла в нуль. Таким образом, естественным является построение теории возмущений для функции, стоящей под знаком логарифма. Для этого запишем выражение для свободной энергии F в виде

$$(1) \quad F = -\theta N \ln q(\theta, \nu),$$

где

$$(2) \quad q(\theta, \nu) = (Q/N!)^{1/N},$$

Q — конфигурационный интеграл рассматриваемой системы N частиц.

Будем строить теорию возмущений не для F , а для q . Из (1) и свойств логарифмической функции непосредственно следует, что если справедливо разложение в ряд теории возмущений для F , то оно справедливо и для q . В случае, когда $q \rightarrow 0$, ряд для q можно сходиться, чего нельзя, вообще говоря, сказать о ряде для F при $q=0$, если только в качестве нулевого приближения не выбрано F_0 , которое для области высоких плотностей точно аппроксимирует F .

Поведение q вблизи нуля определяется типом потенциала взаимодействия. Для практически важных случаев q обращается в нуль при $\rho \rightarrow \rho_0$ (ρ — плотность, ρ_0 — максимально допустимая плотность системы) по закону, аналогичному соотношению для твердых сфер:

$$q \rightarrow A_n (\rho_0 - \rho)^n,$$

где n — размерность пространства, $A_n = \text{const}$. Данными типами потенциалов мы ограничим наше рассмотрение.

Запишем выражение для конфигурационного интеграла

$$Q = \int \dots \int \exp(-U/\theta) dq_1 \dots dq_N,$$

где U — потенциальная энергия системы.

Пусть U_0 — базисный потенциал. В этом случае удобно ввести $U(g)$ соотношением $U(g) = U_0 + g(U - U_0)$, причем $U(0) = U_0$, $U(1) = U$.

Считая, что $(U - U_0)$ в некоторой метрике является малой частью по сравнению с U_0 , разложим $q(g)$ в ряд Тейлора:

$$q(g) = q_0 + q'g + \frac{1}{2!} q''g^2 + \dots$$

Полагая здесь $g=1$ и подставляя $q(1)$ в (1), получаем

$$(3) \quad F = F_0 - \theta N \ln \{ 1 - \langle U - U_0 \rangle_{U_0} / \theta N + [\langle (U - U_0)^2 \rangle_{U_0} - (1 - 1/N) (\langle U - U_0 \rangle_{U_0})^2] / 2\theta^2 N + \dots \},$$

где

$$F_0 = -\theta N \ln (Q_0^{1/N} / N!^{1/N}),$$

$$Q_0 = \int \dots \int \exp(-U_0/\theta) dq_1 \dots dq_N,$$

$$\langle (U - U_0)^i \rangle_{U_0} = \int \dots \int (U - U_0)^i \exp(-U_0/\theta) \times \\ \times dq_1 \dots dq_N / Q_0, \quad i = 1, 2, \dots$$

Если в (3) разложить логарифмическую функцию в ряд, то получим выражение для свободной энергии по обычной теории возмущений. Предлагаемый подход носит общий характер и может быть использован при вириальном [7] и ячеечно-кластерном разложениях [4]. В работе [4] используется процедура извлечения корня N -й степени из Q для получения, по мнению ее авторов, наиболее простым способом асимптотики F по N . При этом, однако, извлекается корень не N -й, а $Nz/2$ -й степени (z — число ближайших соседей для атома кристалла). Первые два члена разложения дают прекрасное совпадение с экспериментом (до 0,5%) для случая гармонических корреляционных вкладов к эйнштейновской модели твердого тела, а следующий член ухудшает совпадение с экспериментом, и на этой основе делается вывод о необходимости учета многих членов для получения хорошего совпадения с точным значением. Обращаясь к выражению (3), мы видим, что если извлекать корень не N -й, а Nm -й степени, то при надлежащем выборе m можно обеспечить за счет первых двух членов ряда хорошее совпадение с точным значением, но при этом поведение различных членов ряда примет не регулярный характер и это может привести, в частности, к тому, что третий член ряда ухудшит совпадение с экспериментом, что имеет место в [4]. Выбор соответствующего значения для m должно быть обосновано. Несложно показать, что для рассматриваемых типов потенциалов m в нашем случае следует брать равными размерности пространства для увеличения скорости сходимости рядов. В [4] в каждом конкретном случае надо было решать сложную комбинаторную задачу. При нашем подходе мы имеем явное выражение для F .

В квантовомеханическом случае выражение для F получим также не сложно:

$$F = F_0 - \theta N \ln (1 + Q'/QN + [Q''/Q - (1 - 1/N)Q'^2/Q^2]/2N + \dots),$$

где

$$Q = \sum_{\alpha} \exp[-E_{\alpha}/\theta], \quad Q' = - \sum_{\alpha} W_{\alpha\alpha} \exp[-E_{\alpha}/\theta]/\theta,$$

$$Q'' = 2 \sum_{\alpha\gamma} W_{\alpha\gamma} W_{\gamma\alpha} \frac{\exp[(E_{\alpha} - E_{\gamma})/\theta] - 1 - (E_{\alpha} - E_{\gamma})/\theta}{\theta^2 (E_{\alpha} - E_{\gamma})^2} \exp[-E_{\alpha}/\theta],$$

$$W = U - U_0$$

определены в [2].

Покажем теперь, как можно использовать данный подход для определения F при кластерном [8] или ячеечно-кластерном [4] разложении статистической суммы. Для этого запишем Q в форме

$$(4) \quad Q = Q_0 (1 + T_1 + T_2 + \dots),$$

где $Q_0 = V^N$ в случае кластерного разложения и равно конфигурационному интегралу базисной системы в случае ячеечно-кластерного разложения, а $1 + T_1 + T_2 + \dots$ — кластерное или ячеечно-кластерное разложение. Считая майеровскую функцию пропорциональной параметру g , из (4) имеем

$$(5) \quad Q(g) = Q_0 (1 + gT_1 + g^2T_2 + \dots).$$

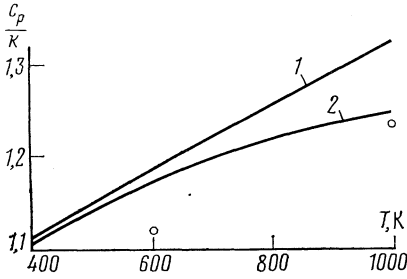


Рис. 1

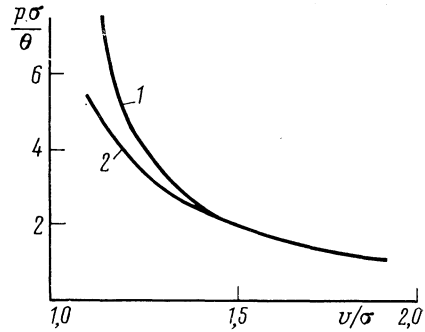


Рис. 2

Проводя разложение для q в (2) по g при Q , определенном из (5), получаем для F следующее выражение:

$$(6) \quad F = F_0 - \theta N \ln \left(1 + T_1/N + [2T_2 - (1 - 1/N)T_1^2]/2N + \dots \right).$$

Таким образом, на основе учета асимптотического поведения свободной энергии кристаллической системы N частиц при $N \rightarrow \infty$ предлагается при определении F в самом начале рассмотрения выделить асимптотику по N , а функцию под знаком логарифма определить по теории возмущений либо из ячеечно-кластерного разложения. Это позволяет в ряде случаев улучшить сходимость соответствующих рядов, и именно такой подход необходим для корректного определения свободной энергии в областях, где конфигурационный интеграл стремится к нулю.

В качестве примера использования данного подхода построим ряд теории возмущений для ангармонического кристалла в случае, когда в качестве основного выбрано гармоническое приближение $F_0 = F_{\text{гарм}}$ и общее выражение для гамильтониана имеет вид

$$(7) \quad H = H_{\text{гарм}} + \Phi_3 + \Phi_4 + \dots,$$

где Φ_i — член, обусловленный ангармонизмами i -го порядка. Подставляя (7) в (3) и группируя в разложении под знаком логарифма члены одного порядка по θ , имеем

$$(8) \quad F = F_{\text{гарм}} - \theta N \ln \left\{ 1 - \left(\langle \Phi_4 \rangle_{\text{гарм}} - \frac{1}{2\theta} \langle \Phi_3^2 \rangle_{\text{гарм}} \right) / \theta N + \dots \right\}.$$

Отсюда несложно определить теплоемкость при постоянном объеме $C_V = -T(\partial^2 F / \partial T^2)_V$.

Согласно приближению, используемому в [2], разность $C_p - C_V$ определяется лишь $F_{\text{гарм}}$. Поэтому, используя результаты расчетов, приведенных в [2] для членов, аналогичных тем, которые входят в ряд (8), можно определить C_p на основе предлагаемого подхода. На рис. 1 приведены графики зависимости теплоемкости C_p от температуры для KCl по обычной теории возмущений [2] (кривая 1), найденные на основе выражения (8), и экспериментальные данные, обозначенные кружками [9]. Использование предлагаемого подхода приводит к улучшению совпадения теоретических и экспериментальных данных. Расхождение теории и эксперимента при понижении температуры обусловлено использованием в [2] дебаевской модели в качестве базисной с учетом ангармонизмов,

аналогичным использованию приближения самосогласованных фононов, которое, по-видимому, малоэффективно [10].

На рис. 2 приведено уравнение состояния для одномерной системы твердых стержней, определенное на основе уравнения (6) (кривая 1) и по обычному вириальному разложению (кривая 2) с учетом восьми вириальных коэффициентов. В первом случае результат совпадает с точным уравнением Тонкса [11]: $p = \theta\rho / (1 - \sigma\rho)$ (σ — диаметр стержня), а во втором совпадение с ним тем хуже, чем больше плотность.

В заключение заметим, что данный подход наиболее эффективен в случае, если функция q является регулярной, по крайней мере в области точки, где Q обращается в нуль и когда известен не один, а несколько членов в разложении свободной энергии в ряд. В ином случае несомненно лучше пользоваться вариационным принципом Боголюбова [12].

Литература

- [1] *Марадудин А., Монролл Э., Вейс Дж.* Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении. М.: ИЛ, 1958.
- [2] *Лейбфрид Г., Людвиг В.* Теория ангармонических эффектов в кристаллах. М.: ИЛ, 1963, 232 с.
- [3] *Baym G.* — Phys. Rev., 1960, 117, № 3, 886–888.
- [4] *Westera K., Cowley E. R.* — Phys. Rev., 1975, B11, № 10, 4008–4016.
- [5] *Базаров И. П., Николаев П. Н.* Вестн. МГУ, сер. 3, физ. астрон., 1982, 23, № 1, 69–73.
- [6] *Базаров И. Н., Николаев П. Н.* Корреляционная теория кристалла. М.: МГУ, 1981, 232 с.
- [7] *Майер Дж., Генперт-Майер М.* Статистическая механика. М.: Мир, 1980, 544 с.
- [8] *Вукалович М. П., Новиков И. И.* Уравнение состояния реальных газов. М.—Л.: Госэнергоиздат, 1948, 340 с.
- [9] Таблицы физических величин. М.: Атомиздат, 1976.
- [10] *Вакс В. Г., Кравчук С. П., Трефилов А. В.* Ангармонические эффекты и динамика решетки щелочных металлов. Препринт ИАЭ — 3495, М.: ИАЭ, 1979.
- [11] *Базаров И. П., Николаев П. Н.* Докл. АН СССР, 1982, 267, № 6, 1344–1345.
- [12] *Боголюбов Н. Н.* Избранные труды по статистической физике. М.: МГУ, 1979, 342 с.

Московский государственный университет

Поступила в редакцию
24.XI.1982 г.,
после доработки
5.V.1983 г.

ON PERTURBATION THEORY FOR ANHARMONIC CRYSTAL

Bazarov I. P., Nikolaev P. N.

Perturbation theory for a crystal is formulated which takes into account the extensive character of the free energy in the initial expression for the latter. Efficiency of the approach suggested is demonstrated.

Адрес редакции: 117966, ГСП Москва, В-333, ул. Вавилова, 42, тел. 135-20-19

Зав. редакцией Т. В. Рогозкина

Технический редактор *Пагомова В. М.*

Сдано в набор 29.04.84 Подписано к печати 12.06.84 Т-13119 Формат бумаги 70×108^{1/16}
Высокая печать Усл. печ. л. 14,0 Усл. кр.-отг. 16,2 тыс. Уч.-изд. л. 12,8 Бум. л. 5,0
Тираж 1136 экз. Зак. 116

Издательство «Наука». 103717 ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., 21
2-я типография издательства «Наука», 121099, Москва, Шубинский пер., 10