

Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 2 — 1976

УДК 531.19:539.2.01

Э. В. ГЕВОРКЯН

КВАЗИКЛАССИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ АНГАРМОНИЧЕСКОГО КРИСТАЛЛА С МНОГОЧАСТИЧНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

Получено квазиклассическое разложение самосогласованного потенциала и свободной энергии ангармонического кристалла с многочастичным взаимодействием в методе Боголюбова. Вычислены квантовые поправки, пропорциональные \hbar^2 и \hbar^4 .

Многочастичные взаимодействия играют важную роль в теории многих явлений, таких, как полиморфные превращения, отклонения упругих постоянных кристаллов от соотношений Коши и вириальных коэффициентов газов от аддитивности [1—6]. Такие взаимодействия естественным образом появляются в теории псевдопотенциала [7], в улучшенной оболочечной модели ионных кристаллов [8], при разложении обменного и мультипольного взаимодействий по теории возмущений [2—4] и др. Вклад многочастичных взаимодействий в полную энергию ионных кристаллов, рассчитанный в рамках одноэлектронной гауссовской модели, составляет 5—10% [3], а для тяжелых инертных газов достигает 15% [4]. Таким образом, учет многочастичных сил в статистической теории кристалла представляет собой важную задачу.

В работах [9—12] методом Н. Н. Боголюбова исследовались классические и квантовые кристаллические системы с парным и многочастичным взаимодействием. Однако в общем случае решение квантовой задачи известно своей сложностью. С другой стороны, в классическом случае вычисления не представляют такой трудности, а потому успешно удается исследовать ангармонические свойства кристалла в широком интервале давлений и температур. Поэтому представляет существенный интерес получение квазиклассического приближения в рассматриваемой задаче.

В работе [10] в приближении мультипликативности статистических операторов (приближение квантового самосогласованного поля) была получена система квантовых уравнений, определяющая свободную энергию кристалла с многочастичным взаимодействием.

Квантовый самосогласованный потенциал, в поле которого движется частица кристалла, равен

$$U_c(x) = \sum_{p=2}^t U_c^p(x) = \sum_{p=2}^t \frac{1}{(p-1)!} \int d^3x_1, \dots, d^3x_{p-1} K_p(x, x_1, \dots, x_{p-1}) \times \\ \times \frac{\tilde{\rho}(x_1, x_1), \dots, \tilde{\rho}(x_{p-1}, x_{p-1})}{\left(\int \tilde{\rho}(x, x) d^3x\right)^{p-1}} \quad (1)$$

Уравнение Шредингера для этой частицы имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_n(x) + U_c(x) \psi_n(x) = E_n \psi_n(x), \quad (2)$$

Унарная ненормированная матрица плотности равна

$$\tilde{\rho}(x, x') = \sum_n \psi_n^*(x') \psi_n(x) e^{-\beta E_n}. \quad (3)$$

Свободная энергия кристалла в рассматриваемом приближении определяется выражением

$$f = -\beta^{-1} \ln \int \tilde{\rho}(x, x) d^3x + \sum_{p=2}^t \frac{1-p}{p} \frac{\int U_c^p(x) \tilde{\rho}(x, x) d^3x}{\int \tilde{\rho}(x, x) d^3x}. \quad (4)$$

И, наконец, суммирование по узлам кристаллической решетки для p -частичных взаимодействий дает входящие в выражение (1) функции

$$K_p(x, x_1, \dots, x_{p-1}) = \sum_{i_1 \neq \dots \neq i_p \neq 0} \Phi_p(x, x_1 + a_{i_1}, \dots, x_{p-1} + a_{i_p}), \quad (5)$$

где $\Phi_p(x_1, \dots, x_p)$ — многочастичные потенциалы, $\beta = 1/kT$ — обратная температура, a_i — координаты узлов кристаллической решетки.

Важно отметить, что при вычислении элементов матрицы плотности (3) не обязательно решать уравнение Шредингера (2). Их можно рассчитать, пользуясь любой полной системой нормированных волновых функций, например, системой плоских волн. В этом случае задача (2) — (3) сведется к решению уравнения Блоха с соответствующим начальным условием.

Для получения квазиклассических уравнений, определяющих термодинамику кристалла в приближении самосогласованного поля, необходимо в системе уравнений (1) — (5) произвести разложение диагональных элементов ненормированной матрицы плотности (3) по степеням постоянной Планка.

В работе [13] предложен метод и получен первый пропорциональный \hbar^2 член такого разложения. Расчет производится в базисе плоских волн. Для нахождения результата действия статистического оператора на плоскую волну используется уравнение Блоха. Это уравнение решается методом последовательных приближений. После интегрирования по импульсам из результата исчезают чисто мнимые члены разложения, пропорциональные нечетным степеням импульса и постоянной Планка. Таким образом, окончательно для диагональных элементов ненормированной матрицы плотности получается разложение по четным степеням постоянной Планка

$$\tilde{\rho}(x, x) = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{3/2} e^{-\beta U_c(x)} \sum_{k \geq 0} \hbar^{2k} \omega_k(x, \beta), \quad (6)$$

где

$$W_0[U_c(x)] \equiv w_0(x, \beta) = 1,$$

$$W_1[U_c(x)] \equiv w_1(x, \beta) = -\frac{\beta^2}{12m} \left(\nabla^2 U_c(x) - \frac{\beta}{2} (\nabla U_c(x))^2 \right).$$

Продолжая расчет указанным в [13] методом, после несложных, но довольно громоздких вычислений находим

$$W_2[U_c(x)] \equiv w_2(x, \beta) = \frac{\beta^3}{64m^2} \left\{ \left(-\frac{4}{15} \nabla^4 U_c \right) + \frac{2}{3} \beta \left[\frac{1}{3} (\nabla^2 U_c)^2 + \frac{4}{15} (\nabla \nabla U_c)^2 + \frac{4}{5} (\nabla^3 U_c) (\nabla U_c) \right] + \frac{2}{3} \beta^2 \left[-\frac{1}{3} (\nabla^2 U_c) (\nabla U_c)^2 - \frac{1}{5} ((\nabla U_c) \nabla)^2 U_c \right] + \frac{\beta^3}{18} (\nabla U_c)^4 \right\} \text{ и т. д.}$$

Подставляя (6) в (1) и (4), получаем

$$U_c(x) = \sum_{p=2}^t U_c^p(x) = \sum_{p=2}^t \frac{1}{(p-1)!} \int d^3x_1, \dots, d^3x_{p-1} K_p(x, x_1, \dots, x_{p-1}) \times \\ \times \frac{e^{-\beta U_c(x_1)} \left(\sum_{k \geq 0} \hbar^{2k} \omega_k(x_1, \beta) \right) \dots e^{-\beta U_c(x_{p-1})} \left(\sum_{k \geq 0} \hbar^{2k} \omega_k(x_{p-1}, \beta) \right)}{\left(\int e^{-\beta U_c(x)} \left(\sum_{k \geq 0} \hbar^{2k} \omega_k(x, \beta) \right) d^3x \right)^{p-1}}, \quad (7)$$

$$f = -\frac{3}{2} \beta^{-1} \ln \left(\frac{m}{2\pi \hbar^2 \beta} \right) - \beta^{-1} \ln \int e^{-\beta U_c(x)} \left(\sum_{k \geq 0} \hbar^{2k} \omega_k(x, \beta) \right) d^3x + \\ + \sum_{p=2}^t \frac{1-p}{p} \frac{\int U_c^p(x) e^{-\beta U_c(x)} \left(\sum_{k \geq 0} \hbar^{2k} \omega_k(x, \beta) \right) d^3x}{\int e^{-\beta U_c(x)} \left(\sum_{k \geq 0} \hbar^{2k} \omega_k(x, \beta) \right) d^3x}. \quad (8)$$

Эти уравнения с учетом (5) определяют термодинамику кристалла в квазиклассическом приближении. Подставляя в (7) самосогласованный потенциал в виде асимптотического разложения

$$U_c(x) = \sum_{k \geq 0} \hbar^{2k} u_k(x) = \sum_{p=2}^t \sum_{k \geq 0} \hbar^{2k} u_k^p(x) \quad (9)$$

и приравнявая коэффициенты при одинаковых степенях \hbar , получим

$$u_0^p(x) = \frac{1}{(p-1)!} \langle K_p(x, \dots, x_{p-1}) \rangle_{x_1 \dots x_{p-1}}; \quad (10)$$

$$u_1^p(x) = \frac{1}{(p-2)!} \langle K_p(x, \dots, x_{p-1}) \{ W_1[u_0(x_1)] - \beta u_1(x_1) - \\ - \langle W_1[u_0(x')] \rangle_{x'} \} \rangle_{x_1 \dots x_{p-1}}; \quad (11)$$

$$u_2^p(x) = \frac{1}{(p-2)!} \langle (K_p(x, \dots, x_{p-1}) - \langle K_p(x, \dots, x_{p-1}) \rangle_{x_1 \dots x_{p-1}}) \times \\ \times \left\{ W_2[u_0(x_1)] - \frac{1}{2} W_1[u_0(x_1)]^2 - \beta u_2(x_1) + \frac{1}{2} [(W_1[u_0(x_1)] - \beta u_1(x_1) - \right.$$

$$\begin{aligned}
& - \langle W_1[u_0(x')] - \beta u_1(x') \rangle_{x'} (W_1[u_0(x_1)] + (p-2) W_1[u_0(x_2)] - \\
& - \beta (u_1(x_1) - (p-2) u_1(x_2)) - (p-1) \langle W_1[u_0(x')] - \beta u_1(x') \rangle_{x'}) \Big\} \Big\}_{x_1 \dots x_{p-1}}.
\end{aligned} \tag{12}$$

и т. д.,
где

$$\langle A \rangle_{x_1 \dots x_k} = \frac{\int A e^{-\beta u_0(x_1) - \dots - \beta u_0(x_k)} d^3 x_1, \dots, d^3 x_k}{\left(\int e^{-\beta u_0(x)} d^3 x \right)^k}.$$

Учитывая этот результат, определяем из (8) разложение для свободной энергии:

$$f = \sum_{k \geq 0} \hbar^{2k} f_k, \tag{13}$$

где

$$\begin{aligned}
f_0 = & -\frac{3}{2} \beta^{-1} \ln \left(\frac{m}{2\pi \hbar^2 \beta} \right) - \beta^{-1} \ln \int e^{-\beta u_0(x)} d^3 x + \\
& + \sum_{p=2}^l \frac{1-p}{p} \langle u_0^p(x) \rangle_x,
\end{aligned} \tag{14}$$

$$f_1 = -\beta^{-1} \langle W_1[u_0(x)] \rangle_x, \tag{15}$$

$$f_2 = -\beta^{-1} \langle W_2[u_0(x)] \rangle_x + \frac{1}{2} \beta f_1^2 + \langle u_1(x) (W_1[u_0(x)] + \beta f_1) \rangle_x \tag{16}$$

и т. д.

Формулы (13)–(16) позволяют существенно уточнить классическое выражение для свободной энергии кристалла при температурах ниже дебаевской.

Заметим, что f_1 совпадает с соответствующей поправкой к свободной энергии частицы во внешнем поле, равном классическому самосогласованному потенциалу. Квантовые поправки к самосогласованному потенциалу сказываются лишь на следующих членах разложения, начиная с f_2 .

Вычисление средних $\langle W_1 \rangle$ и $\langle W_2 \rangle$ в формулах (15) и (16) можно значительно упростить интегрированием по частям. При этом получаются следующие полезные соотношения:

$$\langle W_1[u_0(x)] \rangle_x = -\frac{\beta^2}{24m} \langle \nabla^2 u_0(x) \rangle_x = -\frac{\beta^2}{24m} \langle (\nabla u_0(x))^2 \rangle_x, \tag{17}$$

$$\begin{aligned}
\langle W_2[u_0(x)] \rangle_x = & -\frac{\beta^3}{576m^2} \left\langle \frac{1}{2} \nabla^4 u_0(x) - \frac{1}{2} \beta (\nabla^2 u_0(x))^2 - \right. \\
& \left. - \frac{1}{5} \beta (\nabla \nabla u_0(x))^2 \right\rangle_x = -\frac{\beta^4}{576m^2} \left\langle \frac{1}{6} \beta^2 (\nabla u_0(x))^4 - \frac{2}{3} (\nabla^2 u_0(x))^2 - \right. \\
& \left. - \frac{8}{15} (\nabla \nabla u_0(x))^2 \right\rangle_x.
\end{aligned} \tag{18}$$

В качестве примера рассмотрим квазигармоническое приближение [12] с самосогласованным потенциалом в главных осях

$$U_c(x) = U_c(0) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^3 \lambda_\alpha (x^\alpha)^2. \tag{19}$$

В этом случае квантовые поправки к самосогласованному потенциалу сводятся к константам и, таким образом, не дают вклада в свободную энергию, для которой находим выражение

$$f = \beta^{-1} \sum_{\alpha=1}^3 \ln \left(\beta \hbar \left(\frac{\lambda_{\alpha}}{m} \right)^{1/2} \right) + \sum_{\rho=2}^t \frac{1}{\rho!} K_{\rho}(0, \dots, 0) + \\ + \frac{\hbar^2 \beta}{24m} \sum_{\alpha=1}^3 \lambda_{\alpha} - \frac{\hbar^4 \beta^3}{2880m^2} \sum_{\alpha=1}^3 \lambda_{\alpha}^2 + \dots, \quad (20)$$

совпадающее с первыми членами разложения квантовой формулы [10]

$$f = \beta^{-1} \sum_{\alpha=1}^3 \ln \left(2 \operatorname{sh} \left(\frac{\beta \hbar}{2} \left(\frac{\lambda_{\alpha}}{m} \right)^{1/2} \right) \right) + \sum_{\rho=2}^t \frac{1}{\rho!} K_{\rho}(0, \dots, 0). \quad (21)$$

Полученное разложение для свободной энергии кристалла (13)—(16) будет использовано в последующих работах для развития теории полиморфных превращений.

В заключение автор выражает благодарность проф. И. П. Базарову за руководство работой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sarkar A. K., Sengupta S. «Phys. Stat. Sol.», **36**, 359, 1969.
2. Kihara T. «Adv. Chem Phys.», **1**, 267, 1958.
3. Lombardi E., Jansen L. «Phys. Rev.», **136**, A1011, 1964; **167**, 822, 1968.
4. Jansen L. «Phys. Rev.», **125**, 1798, 1962; **135**, A 1292, 1964.
5. Базаров И. П., Котенок В. В. «Журн. физ. химии», № 9, 2239, 1973.
6. Базаров И. П., Геворкян Э. В. «Изв. вузов», физика, № 5, 101, 1974.
7. Хейне В., Коэн М., Уэйр Д. Теория псевдопотенциала. М., 1973.
8. Vazu A. N., Sengupta S. «Phys. Stat. Sol.», **29**, 367, 1968.
9. Базаров И. П., Котенок В. В. «Теоретическая и математическая физика», **10**, № 2, 275, 1972.
10. Геворкян Э. В. «Теоретическая и математическая физика», **26**, 282, 1976.
11. Геворкян Э. В. Деп. ВИНТИ № 164—74, 1974.
12. Базаров И. П. Статистическая теория кристаллического состояния. М., 1972.
13. Kirkwood J. G. «Phys. Rev.», **44**, 31, 1933.

Поступила в редакцию
5.3 1975 г.

Кафедра
квантовой статистики