

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 53.519.25

П. Н. НИКОЛАЕВ, П. Н. ВАБИЩЕВИЧ

О КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ВКЛАДАХ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

В работе [1] получено выражение для свободной энергии кристалла в гармоническом приближении с учетом корреляций

$$F = N \left\{ \beta^{-1} 3 \ln \left(2 \operatorname{sh} \left(\frac{\beta \hbar}{2} \sqrt{\frac{\lambda}{m}} \right) \right) + E + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \left(\sum_{k=1}^{N-1} (p_k E_k^r + t_k E_{1k}^r) - E^r \right) \right\}, \quad (1)$$

где

$$p_k = \frac{z_k \Phi''(v_k a)}{(m \omega^2 + \Phi''(v_k a))};$$

$$t_k = \frac{2z_k \Phi'(v_k a)}{v_k a (m \omega^2 + \Phi'(v_k a)/(v_k a))};$$

$$E = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N-1} z_k \Phi(v_k a);$$

$$E^r = E^r(\omega) = \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\hbar \omega}{\exp \left(\frac{\hbar \omega}{\theta} \right) - 1};$$

$$E_k^r = E^r(\omega_k); \quad E_{1k}^r = E^r(\omega_{1k});$$

$$\omega_k = \sqrt{\omega^2 + \Phi''(v_k a)/m}; \quad \omega_{1k} = \sqrt{\omega^2 + \Phi'(v_k a)/(m v_k a)};$$

$$\beta = 1/\theta = 1/(kT); \quad \omega^2 = \frac{1}{3m} \sum_k \left\{ \Phi''(v_k a) + \frac{2}{v_k a} \Phi'(v_k a) \right\},$$

k — постоянная Больцмана, $\Phi(r)$ — двухчастичный потенциал, который берется в лэнгмюв-дженсовской форме

$$\Phi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right],$$

где параметры ε и σ брались из [3]; a — расстояние между ближайшими соседями, z_k — число атомов на k -той координационной сфере, v_k — координационное число.

Из (1) получаем выражение для теплоемкости кристалла при постоянном объеме

$$C_v = -k\theta \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2} \right)_v = 3R \left[\left(\frac{\hbar\omega}{\theta} \right)^2 \times \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{\theta}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{\theta}\right) - 1\right)^2} - \frac{1}{2} \left(C^r - \sum_{k=1}^{N-1} (p_k C_k^r + t_k C_{1k}^r) \right) \right], \quad (2)$$

где

$$C^r = C^r(\omega) = 2 \left(\frac{\hbar\omega}{\theta} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{\theta}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{\theta}\right) - 1\right)} - \left(\frac{\hbar\omega}{\theta} \right)^3 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{\theta}\right) \left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{\theta}\right) + 1\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{\theta}\right) - 1\right)^3};$$

$$C_k^r = C^r(\omega_k); \quad C_{1k}^r = C^r(\omega_{1k}).$$

Уравнения (1) и (2) брались в качестве исходных для проведения численных оценок. Для оценки вклада корреляционных членов в свободную энергию кристалла использовалось соотношение

$$\Delta F = \frac{N \sum_{k=1}^{N-1} (p_k E_k^r + t_k E_{1k}^r) - E^r}{F}. \quad (3)$$

Численные результаты для ΔF приведены в таблице.

Т К	Ne	Ar	Kr	Xe
4	8,91	1,21	0,60	0,37
6	8,91	1,21	0,60	0,37
8	8,91	1,21	0,60	0,37
10	8,91	1,21	0,60	0,37
15	8,91	1,21	0,59	0,36
20	8,89	1,20	0,58	0,35
25	8,81	1,19	0,56	0,33
30	8,64	1,17	0,52	0,30
35	8,34	1,13	0,47	0,26
40	7,92	1,07	0,40	0,20

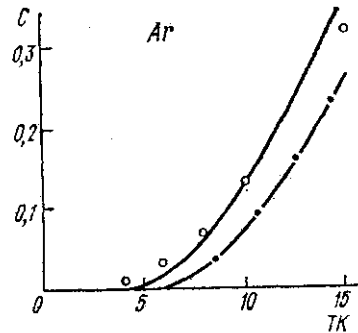


Рис. 1

Экспериментальные данные для теплоемкости C_v брались из [2]. На рис. 1—3 C_v дается в относительных единицах $C = C_v/3R$, где R — универсальная газовая постоянная. Экспериментальные данные обозначены кружками. Разброс эксперимента в данной точке не превышает диаметра соответствующего кружка. C_v в самосогласованном приближении обозначены штрих-пунктирной линией, с учетом корреляций — сплошной.

Численные оценки показали, что для всех веществ учет корреляций приводит к улучшению совпадения экспериментальных и теоретических кривых при низких температурах. При достаточно высоких температурах кривые теплоемкостей в приближении самосогласован-

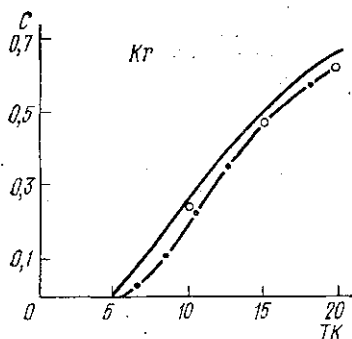


Рис. 2

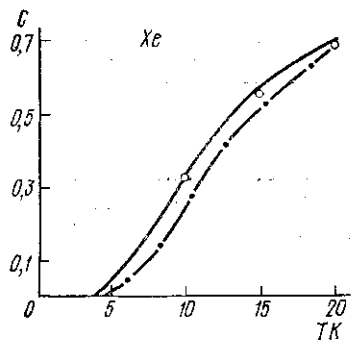


Рис. 3

ного поля и с учетом корреляций совпадают (для Ar — 40, Kr — 30, Xe — 20K). Для Ar самосогласованное приближение дает достаточно хорошее совпадение с экспериментом до 20K (ошибка составляет 10%). Учет корреляций приводит к хорошему совпадению теории и эксперимента до 9K и хорошему качественному совпадению вплоть до 5K. Аналогичные результаты получены для Kr и Xe. Для Ne температура Эйнштейна выше температуры плавления. Поэтому сравнение с экспериментом возможно лишь при учете ангармонизмов высших порядков.

Приведенные в таблице значения для ΔF показывают, что уже при $T=10\text{ K}$ ΔF с большой степенью точности выходит на постоянное значение. Для рассматриваемой области для Ne вклад корреляционных членов в свободную энергию порядка 9% (Ar — 1,5, Kr — 0,6 и Xe — 0,4%). Таким образом, учет корреляций наиболее существен для кристаллов легких инертных газов.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность проф. И. П. Базарову за постановку задачи и обсуждение результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Базаров И. П., Николаев П. Н. Деп. ВИНТИ, 106-79, 1979.
2. Таблицы физических величин. М., 1976.
3. Rare gas solids. London, 1976.

Поступила в редакцию
27.02.79