

области $1 < \xi < 10$ точность расчета наименее высокая.

В дополнение к результатам, приведенным в табл. 1, для тех же кулоновских систем в табл. 2 приведены рассчитанные при $N = 50$ средние значения полной, кинетической и потенциальной энергии (соответственно $\langle T \rangle$ и $\langle V \rangle$), потенциальной энергии взаимодействия легкой и тяжелой частиц $\langle V_1 \rangle$, взаимодействия тяжелых частиц $\langle V_3 \rangle$, а также средние и среднеквадратичные расстояния между легкой и тяжелой частицами: $\langle R_1 \rangle$ и $\sqrt{\langle R_1^2 \rangle}$ и между тяжелыми частицами: $\langle R_3 \rangle$ и $\sqrt{\langle R_3^2 \rangle}$. В табл. 2 указана также дисперсия $\delta_{1,3} = \frac{\sqrt{\langle R_{1,3}^2 \rangle - \langle R_{1,3} \rangle^2}}{\langle R_{1,3} \rangle}$, характеризующая степень отклонения от жесткой каркасной структуры. Как и следовало ожидать, δ_3 значительно меньше, чем δ_1 , и быстро убывает с увеличением массы тяжелых частиц. Наконец, в табл. 2 показано отклонение результатов расчетов от требований вириальной теоремы $\eta = \left| 1 + \frac{2\langle T \rangle}{\langle V \rangle} \right|$, которое коррелировано с точностью расчета.

Т а б л и ц а 3

Различные характеристики ядерной системы ${}^9\text{Be}$

Характеристики	С кулон. взаим.	Без кулон. взаим.
E_U , МэВ	-6.5465	-8.2760
$\langle T \rangle$, МэВ	14.4714	14.8758
$\langle V \rangle$, МэВ	-21.0179	-23.1518
$\langle V_{\alpha\Lambda} \rangle$, МэВ	-8.8137	-8.9717
$\langle V_{\alpha\alpha} \rangle$, МэВ	-3.3905	-5.2084
$\langle V_{\alpha\alpha}^{Coul} \rangle$, МэВ	1.7125	0.0000
$\sqrt{\langle R_{\alpha\Lambda}^2 \rangle}$, фм	3.1244	3.0609
$\sqrt{\langle R_{\alpha\alpha}^2 \rangle}$, фм	3.7093	3.6160

В табл. 3 для ${}^9\text{Be}$ приведены средние значения операторов кинетической и потенциальной энергии и среднеквадратичные расстояния между частица-

ми, найденные при $N = 50$ как с учетом кулоновского взаимодействия, так и без него.

Авторы выражают глубокую благодарность В.Б. Беляеву, участникам семинара в ЛТФ ОИЯИ, а также В.И. Кукулину, П.П. Захарову и В.С. Ростовскому за обсуждение результатов работы и ценные замечания.

Литература

1. *Hylleraas E.A.* // Z. f. Physik. 1929. **54**. P. 347.
2. *Kinoshita T.* // Phys. Rev. 1957. **105**. P. 1490.
3. *Schwartz C.* // Phys. Rev. 1962. **128**. P. 1146.
4. *Frankowski K., Pekeris C.L.* // Phys. Rev. 1966. **146**. P. 46.
5. *Дончев А.Г., Колесников Н.Н., Тарасов В.И.* // Ядерная физика. 2000. **63**. С. 419.
6. *Колесников Н.Н., Тарасов В.И.* // Ядерная физика. 1982. **35**. С. 609.
7. *Ребане Т.К., Юсупов О.Н.* // ЖЭТФ. 1990. **98**. С. 1870.
8. *Frolov A.M.* // Phys. Rev. 1998. **A57**. P. 2436; *Frolov A.M., Smith Jr. V.H.* // J. Phys. 1995. **B28**. P. L449.
9. *Bhatia A.K.* // Phys. Rev. 1998. **A58**. P. 2787.
10. *Born M., Oppenheimer J.R.* // Ann. of Phys. (N. Y.). 1927. **84**. P. 457.
11. *Ponomarev L.I.* // J. Phys. 1981. **B14**. P. 591.
12. *Gretauud B., Dominique D., Billy N.* // J. Phys. 1998. **B31**. P. 383.
13. *Зотев В.С., Ребане Т.К.* // Ядерная физика. 2000. **63**. С. 44.
14. *Захаров П.П., Колесников Н.Н., Тарасов В.И.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1983. №5. С. 34.
15. *Ali S., Bodmer A.R.* // Nucl. Phys. 1966. **80**. P. 99.
16. *Колесников Н.Н., Копылов В.А.* // Изв. вузов. Физика. 1983. №5. С. 36; *Колесников Н.Н., Тарасов В.И.* // Там же. 1997. **40**. С. 19.
17. *Филихин И.Н., Яковлев С.Л.* // Ядерная физика. 2000. **63**. С. 402.

Поступила в редакцию
24.07.01

УДК 536.75

ТЕПЛОЕМКОСТЬ γ -ФАЗЫ ТВЕРДОГО КИСЛОРОДА

П.Н. Николаев

(кафедра квантовой статистики и теории поля)

E-mail: nikolaev@qs.phys.msu.ru

Рассчитана теплоемкость γ -фазы твердого кислорода на основе корреляционной теории кристаллического состояния. Определены классы движений молекул в каждой из двух неэквивалентных позиций.

Введение

До настоящего времени остается проблемой строгое количественное описание зависимости теплоемкости γ -фазы твердого кислорода от температуры. Как известно, калорические свойства существ-

венным образом зависят от характера движения составляющих кристалл частиц: если для описания термических свойств во многих случаях достаточно знать структуру решетки и использовать самые общие представления о движении молекул, то для

определения калорических свойств необходима точная информация как о характере движения центра масс молекулы (гармонические колебания или существенно ангармонические), так и о характере изменения ее ориентации в пространстве [1–4].

Из всех известных модификаций твердого кислорода γ -фаза остается единственной, для которой существуют различные точки зрения относительно характера движения молекул [5]. В связи с этим актуально построение последовательной теории калорических свойств этой фазы, так как условие согласия значений теплоемкости, найденных теоретически, с экспериментальными данными будет означать высокую степень достоверности используемых модельных представлений о характере движения молекул.

Основная трудность, возникающая при решении рассматриваемой проблемы, связана с выбором основного приближения. В данном случае удобно выбрать приближение самосогласованного поля [6]. Корреляционное разложение осуществим по методу Урселла [7].

При использовании двухчастичного потенциала взаимодействия общего вида $\Phi(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j)$, где \mathbf{q}_k — вектор (в общем случае шестимерный), определяющий положение k -й молекулы, уравнение самосогласованного поля не позволяет построить аналитическое решение даже в виде ряда теории возмущений. Это обусловлено отсутствием информации о характере движения осей молекул, а значит, и невозможностью выбрать достаточно хорошее основное приближение. Для решения данной проблемы осуществим разложение потенциала взаимодействия в ряд по степеням несферичности. В этом случае решение уравнения самосогласованного поля допускает точное решение в квазигармоническом приближении с учетом несферичности до второго порядка включительно. В результате можно построить корреляционное разложение для свободной энергии и, следовательно, для теплоемкости γ -фазы твердого кислорода.

1. Приближение малой несферичности

Рассмотрим систему N одинаковых двухатомных молекул. Расстояние между атомами в них считаем постоянными, что с высокой степенью точности выполняется для молекул кислорода, образующих γ -фазу. Тогда потенциал взаимодействия $\Phi(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j)$ зависит от пятимерных векторов $\mathbf{q}_k = (q_k^1, q_k^2, q_k^3, q_k^4, q_k^5)$, где первые три компоненты определяют положение центра масс, а две другие — направление оси молекулы.

Пусть r_{ij} — расстояние между центрами i -й и j -й молекул, а d — половина расстояния между составляющими их атомами. Рассмотрим случай, когда отношение r_{ij}/d можно считать малой величиной (это, в частности, соответствует γ -фазе твердого кислорода, где данное отношение не пре-

вышает 0.2). Тогда разложение потенциала взаимодействия в ряд Тейлора по степеням r_{ij}/d приводит к выражению

$$\Phi(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j) = \Phi_s(r_{ij}) + \frac{\Phi'_s(r_{ij})d^2}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \left(\Phi''_s(r_{ij}) - \frac{\Phi'_s(r_{ij})}{r_{ij}} \right) ((\boldsymbol{\alpha}_{ij} \mathbf{d}_i)^2 + (\boldsymbol{\alpha}_{ij} \mathbf{d}_j)^2), \quad (1)$$

где $\boldsymbol{\alpha}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$, \mathbf{d}_i — вектор, описывающий положение одного из концов i -й молекулы относительно ее центра, $\Phi_s(r_{ij})$ — учетверенный потенциал межатомного взаимодействия. Для потенциала взаимодействия Леннарда-Джонса

$$\Phi_s(r_{ij}) = 4\epsilon_s \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right), \quad (2)$$

где $\epsilon_s = 4\epsilon$; ϵ, σ — параметры потенциала межатомного взаимодействия.

Поскольку в выражении (1) отсутствуют линейные члены, угловая часть пропорциональна $(d/r_{ij})^2$, т. е. ее действительно можно считать малой поправкой к сферическому приближению. В отличие от потенциала Чанга (Chang) [8] данное разложение не содержит дополнительного параметра при угловой части, кроме того, коэффициент при угловой части имеет зависимость от расстояния не вида $1/r^{12}$, а более сложную, но определяемую потенциалом $\Phi_s(r_{ij})$ из (2).

2. Уравнение самосогласованного поля и его решение

Уравнение самосогласованного поля для одночастичной матрицы плотности имеет вид

$$\theta \ln \lambda R(1) + T(1) + \text{Tr} K(1, 2)R(2) = 0, \quad (3)$$

где

$$T(k) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\alpha=1}^3 \frac{\partial^2}{\partial q_k^{\alpha 2}} - \frac{\hbar^2}{2J} \left(\frac{\partial^2}{\partial q_k^{4 2}} + \frac{\partial^2}{\partial q_k^{5 2}} \right), \quad (4)$$

$$K(1, 2) = \sum_{i=2}^N \left[\Phi_s(|\mathbf{a}_i + \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) + \frac{\Phi'_s(|\mathbf{a}_i + \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|)d^2}{|\mathbf{a}_i + \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} + \right. \quad (5)$$

$$\left. + \frac{1}{2} \left(\Phi''_s(|\mathbf{a}_i + \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) - \frac{\Phi'_s(|\mathbf{a}_i + \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|)}{|\mathbf{a}_i + \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} \right) \times \left((\boldsymbol{\alpha}_{1i} \mathbf{d}_1)^2 + (\boldsymbol{\alpha}_{1i} \mathbf{d}_2)^2 \right) \right].$$

В уравнении (3) λ — нормировочная постоянная, определяемая соотношением

$$\text{Tr}_1 R(1) = 1,$$

в выражении (4) m — масса молекулы, J — момент инерции относительно оси, проходящей через ее

центр перпендикулярно линии, соединяющей атомы, в (5) \mathbf{a}_i — вектор, определяющий положение i -го узла решетки ($i = \overline{1, N}$) относительно первого узла, \mathbf{r}_k ($k = 1, 2$) — смещение центра молекулы относительно k -го узла решетки.

Осуществим разложение потенциала взаимодействия по степеням смещений центра молекулы до квадратичных членов включительно. В нашем случае порядок этих членов равен порядку степеней несферичности [6]. Поэтому в данном приближении ядро $K(1, 2)$ имеет вид

$$K(1, 2) = \sum_{i=2}^N \left[\Phi_s(a_i) + \frac{\Phi'_s(a_i)d^2}{a_i} + \frac{1}{2} \left(\Phi''_s(a_i) - \frac{\Phi'_s(a_i)}{a_i} \right) ((\alpha_{1i}\mathbf{d}_1)^2 + (\alpha_{1i}\mathbf{d}_2)^2) + \frac{1}{2} \left(\Phi''_s(a_i)(\alpha_{1i}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1))^2 + \Phi'_s(a_i) \frac{(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)^2 + (\alpha_{1i}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1))^2}{a_i} \right) \right]. \quad (6)$$

Если $K(1, 2)$ определяется соотношением (6), то уравнение (3) допускает точное решение, так как в этом случае угловые и координатные переменные разделяются. В операторной форме это решение представимо как

$$R(1) = \exp(-H(1)/\theta) / \text{Tr} \exp(-H(2)/\theta), \quad (7)$$

где

$$H(i) = T(i) + u_1(\mathbf{r}_i) + u_2(q_i^4, q_i^5), \quad (8)$$

$$u_1(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \left[\Phi''_s(a_j)(\alpha_{ij}\mathbf{r}_i)^2 + \Phi'_s(a_j) \frac{\mathbf{r}_i^2 - (\alpha_{ij}\mathbf{r}_i)^2}{a_j} \right],$$

$$u_2(q_i^4, q_i^5) = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \left[\Phi''_s(a_j) - \frac{\Phi'_s(a_j)}{a_j} \right] (\alpha_{ij}\mathbf{d}_i)^2.$$

Для определения координатного представления (7) заметим, что согласно (8) оно является произведением координатных представлений по пространственным и угловым переменным. Так как для рассматриваемой фазы u_1 сводится к виду

$$u_1 = \frac{m}{2} \sum_{i=1}^3 \omega_i^2 q_i^{k^2},$$

это позволяет найти координатное представление матрицы плотности по пространственным переменным.

Что касается u_2 , то эта функция не является квадратичной по угловым переменным, и в общем случае при квантовомеханическом рассмотрении задача определения координатного представления по этим переменным не допускает точного аналитического решения. Даже если по одной из переменных зависимости нет, то и тогда задача сводится к вычислению статистической суммы, определяемой

численно [9]. Но поскольку для γ -фазы кислорода выполняется условие

$$\theta \ll \hbar^2/2J$$

($\theta = kT$, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура), можно использовать квазиклассическое разложение по угловым переменным.

Таким образом, в квазигармоническом приближении свободную энергию можно представить в виде

$$F_s = -\theta \ln \text{Tr} R_1(1). \quad (9)$$

Здесь $R_1(1)$ — ненормированная матрица плотности

$$R_1(1) = \exp(-(T(1) + u(q_1))/\theta), \quad (10)$$

$$u(q_1) = \frac{1}{2} \sum_{i=2}^N \left[\Phi''_s(a_i) + \frac{\Phi'_s(a_i)d^2}{a_i} \right] + u_1(\mathbf{r}_1) + u_2(q_1^4, q_1^5), \quad (11)$$

причем, согласно сделанным выше замечаниям, выражения (9) и (10) с учетом (11) могут быть представлены в аналитическом виде. Соотношение (9) выберем в качестве основного приближения.

3. Корреляционное разложение

Выражение для самосогласованного поля (11) можно представить в виде

$$u(q_j) = \sum_{i \neq j} \varphi_i(q_j), \quad (12)$$

где

$$\varphi_i(q_j) = \frac{1}{2} \left[\Phi_s(a_i) + \Phi'_s(a_i) \frac{d^2}{a_i} + \Phi''_s(a_i)(\alpha_{ij}\mathbf{r}_j)^2 + \frac{\Phi'_s(a_i)}{a_i} (\mathbf{r}_j^2 - (\alpha_{ij}\mathbf{r}_j)^2) + \left(\Phi''_s(a_i) - \frac{\Phi'_s(a_i)}{a_i} \right) (\alpha_{ij}\mathbf{d}_j)^2 \right].$$

Осуществим урселловское разложение по корреляциям [7], в результате чего получим

$$F = F_s - \theta N(N-1)(Q_2 - 1)/2 + \dots = F_s + \delta F + \dots, \quad (13)$$

где

$$Q_2 = \text{Tr}_{1,2} \exp(-H_2(1, 2)/\theta) / \left(\text{Tr}_1 \exp(-H_1(1)/\theta) \right)^2,$$

$$H_i = \sum_{k=1}^i \left(T(k) + \sum_{j=i+1}^N \varphi_j(k) \right) + \sum_{1 \leq k < j \leq i} \Phi(q_k, q_j).$$

В высокотемпературном пределе полученное разложение (13) переходит в известное соотношение термодинамической теории возмущений [10]

$$F = F_s + \frac{1}{2} N(N-1) \times \times \text{Tr}_{1,2} \left(\Phi(q_1, q_2) - \varphi_2(q_1) - \varphi_1(q_2) \right) R(1)R(2) + \dots$$

В (13) δF — первая корреляционная поправка к основному приближению.

4. Теплоемкость кристалла

Теплоемкость кристалла в соответствии с определением и соотношением (13) имеет вид

$$c_v = -k\theta \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2} \right)_v = c_s + \delta c + \dots \quad (14)$$

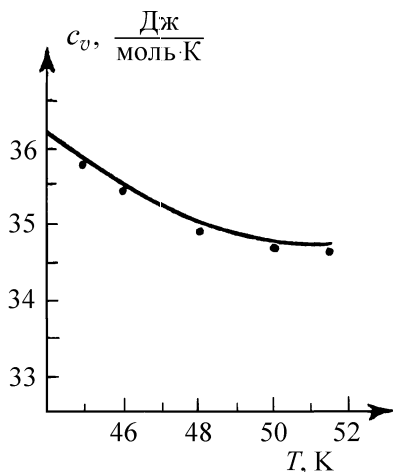
В квазигармоническом приближении малой несферичности для одной из двух неэквивалентных позиций γ -фазы потенциал самосогласованного поля (12) не зависит от углов, т.е. от переменных q^4 и q^5 . В этом приближении центр масс совершает гармонические колебания (три главные частоты одинаковы), а атомы движутся относительно центра масс подобно ротатору. Согласно сделанному выше замечанию движение по угловым переменным для данного случая можно считать классическим.

Во второй позиции самосогласованный потенциал (12) не зависит от угла φ , т.е. от q^4 , а зависимость от $\theta(q^5)$ имеет вид $\beta \cos^2 \theta$, где β — постоянная, определяемая через решеточные суммы. Что касается частот колебаний центра масс, то две из них одинаковы. Для этой позиции осуществимо квазиклассическое разложение, а также асимптотическое разложение по величине β/θ , которая в данном случае мала. В результате для c_s из (14) имеем

$$c_s = 0.75k(\hbar\omega_1/\theta)^2 \exp(\hbar\omega_1/\theta) / (\exp(\hbar\omega_1/\theta) - 1)^2 + \\ + 1.5k(\hbar\omega_{21}/\theta)^2 \exp(\hbar\omega_{21}/\theta) / (\exp(\hbar\omega_{21}/\theta) - 1)^2 + \\ + 0.75k(\hbar\omega_{22}/\theta)^2 \exp(\hbar\omega_{22}/\theta) / (\exp(\hbar\omega_{22}/\theta) - 1)^2 - \\ - k \exp(-\beta/\theta) ((\beta/\theta)^{3/2} + (\beta/\theta)^{1/2}) / \pi^{1/2} - \hbar^2 \beta k / 6 J \theta^2. \quad (15)$$

Здесь ω_1 — частота колебаний в первой позиции, ω_{21} и ω_{22} — во второй. Корреляционные члены первого порядка δc рассчитывались по методу, предложенному в работе [11].

Результаты расчетов приведены на рисунке. Точками указаны экспериментальные данные, сплошная линия — результаты расчетов по (14) с учетом (15). Непосредственно видно хорошее согласие



теории и эксперимента для всей области изменения температуры γ -фазы. Отсюда следует, что характер движения осей молекул во второй позиции сохраняется вплоть до точки плавления, так как теплоемкость γ -фазы не достигает значений, соответствующих свободному вращению осей молекул.

Заключение

Найденное выражение для теплоемкости γ -фазы твердого кислорода приводит к хорошему согласию с экспериментальными данными [12]. Это позволяет утверждать, что сделанное нами допущение о возможности использования приближения малой несферичности с хорошей степенью точности соответствует реальности. Данное допущение не ограничивает общности метода, так как последующие члены могут быть учтены либо в виде членов асимптотического ряда, либо в виде членов ряда теории возмущений.

Проведенное нами рассмотрение позволило полностью определить характер движения молекул в узлах решетки.

Литература

1. Прихватиллов А.И., Гальцов Н.Н., Раенко А.В. // Физ. низ. температур. 2001. **27**, № 5. С. 532.
2. Campara A., Gionsanti A., Moroni D. // Phys. Rev. E. 2000. **62**, No. 1. P. 303.
3. Magnasco V., Uttonelli M., Figari G. et al. // J. Mol. Struct. Theochem. 1998. **430**. P. 231.
4. Головкин В.Ф., Михайленко С.Н., Тюрков В.Г. // Опт. и спектр. 1996. **81**, № 5. С. 743.
5. Крупский И.Н., Прихватиллов А.И., Фрейман Ю.А., Эренбург А.И. // Физ. низ. температур. 1979. **5**, № 3. С. 271.
6. Базаров И.П. Теория кристаллического состояния. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1972.
7. Николаев П.Н. // IV Всесоюз. конф. «Кинетические и газодинамические процессы в неравновесных средах». М.: Изд-во Моск. ун-та, 1988. С. 202.
8. Гирифельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: ИЛ, 1961.
9. Ландау Л.Д., Лифшиц И.М. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1995.
10. Bazarov I.P., Nikolaev P.N. Theory of many-particle systems. N.Y.: AIP, 1989.
11. Николаев П.Н., Вабищевич П.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1980. № 1. С. 79 (Moscow University Phys. Bull. 1980. No. 1. P. 85).
12. Physics of Cryocrystals / Ed. V.G. Manzelli, Ju.A. Freiman. N.Y.: AIP Press, 1997.

Поступила в редакцию
26.09.01