УДК 536.7

ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ УПОРЯДОЧЕННЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ В КОРРЕЛЯЦИОННОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

П. Н. Николаев

(кафедра квантовой статистики и теории поля)

E-mail: nikolaev@phys.msu.ru

Получено выражение для внутренней энергии многокомпонентной упорядоченной системы многих частиц методом разложения по корреляциям. Показана эффективность данного выражения для сильно ангармонических кристаллов в широкой области изменения температур и давлений. Найдено соотношение, связывающее фундаментальные характеристики твердого тела, используемые при корреляционном разложении и в фоновом приближении. В частности, это связь температур Дебая, Эйнштейна, а также средней скорости звука.

Корреляционное разложение в теории кристалла является мощным методом описания упорядоченной фазы вещества [1]. Использование данного подхода было начато в известной работе Эйнштейна [2]. Но в силу того что при низких температурах поведение теплоемкости в нулевом приближении (модель Эйнштейна) не совпадало с экспериментом, данный метод на первом этапе исследования твердотельных систем не получил широкого применения. Чаще стал использоваться метод Борна–Кармана, а также модель твердого тела Дебая. В результате подавляющее число экспериментальных данных представлено в литературе в терминах данных теорий [3]. В частности, поведение теплоемкости дается как зависимость температуры Дебая от абсолютной температуры [4]. Во многом это было обусловлено тем, что кристаллы, как правило, в то время рассматривались в гармоническом приближении. Но при рассмотрении фазовых переходов и фазовых диаграмм при высоких давлениях так или иначе использовалось квазигармоническое приближение [5].

При исследовании твердых тел вблизи температуры плавления, а также для сильно ангармонических кристаллов было показано, что в данных областях гармоническое приближение как основное неприменимо [6]. В этом случае удобнее использовать корреляционное разложение. В то же время встал вопрос о том, насколько применимо корреляционное разложение при низких температурах [1].

После установления наличия упорядоченной структуры в системах частиц, потенциал взаимодействия которых не содержит притягивающей части [7, 8], стали широко использовать представление об упорядоченных системах [9, 10]. Сравнительно недавно количественные исследования проведены и в квантовой системе твердых сфер [11].

При высоких температурах вопрос о сходимости корреляционного разложения не возникает. Если

мы исследуем систему вблизи абсолютного нуля, то даже в случае гармонического кристалла нельзя говорить о сходимости стандартного варианта корреляционного разложения. Под стандартным вариантом мы понимаем тот случай, когда матрицы плотности нормируются таким образом, что в каждой ячейке Вигнера–Зейтца находится в среднем одна частица [12].

Для решения этой проблемы при построении статистической термодинамики удобно использовать метод Боголюбова, который сводится к определению матриц плотности из квантовой цепочки уравнений [13]. Затем мы получаем выражения для внутренней энергии и выражение для давления. Это позволяет полностью описать термодинамическое состояние системы.

В настоящей работе мы исследуем упорядоченную систему частиц M различных сортов, находящихся в макроскопическом объеме V при температуре T . Число частиц a -го сорта обозначим N_a , $N = \sum_a N_a$, где N — число частиц в системе. Частицы расположены упорядоченным образом. Положение i -й частицы a -го сорта определяется вектором $q_{i,a}$ с координатами $q_{i,a}^\alpha$ ($\alpha = 1, 2, 3$). Внутренняя энергия системы равна

$$E = \sum_{i,a} n_a \text{Tr}_1 H_a(i) R_a(i) + \frac{1}{2} \sum_{(i,a) \neq (j,b)} n_a n_b \text{Tr}_{i,j} \Phi_{a,b}(q_{i,a}, q_{j,b}) R_{a,b}(i, j), \quad (1)$$

где $H_a(i)$ — оператор кинетической энергии i -й частицы a -го сорта, $\Phi_{a,b}(q_{i,a}, q_{j,b})$ — потенциал взаимодействия двух частиц, $R_a(i)$ и $R_{a,b}(i, j)$ — одночастичная и двухчастичная матрицы плотности. Данное выражение без труда обобщается и на случай многочастичных взаимодействий.

$$\times \left[\sum_{1 \leq i \leq s} \left[\text{Tr}_i R_{a_1, a_{s+1}}^0(i, s+1) - R_{a_{s+1}}^0(s+1) \right] + R_{a_{s+1}}^0(s+1) \right] \quad (10)$$

Соотношение (6) с учетом выражений (8)–(10) принимает вид

$$R_{a_1, \dots, a_s}(1, \dots, s) = \frac{\exp[-\tilde{H}_{a_1, \dots, a_s}(1, \dots, s)/\theta]}{Q_{a_1, \dots, a_s}(1, \dots, s)} + \sum_{a_{s+1}} n_{a_{s+1}} \text{Tr}_{s+1} \left[\frac{\exp[-\tilde{H}_{a_1, \dots, a_{s+1}}(1, \dots, s+1)/\theta]}{Q_{a_1, \dots, a_{s+1}}(1, \dots, s+1)} - \frac{\exp[-\tilde{H}_{a_1, \dots, a_s}(1, \dots, s)/\theta]}{Q_{a_1, \dots, a_s}(1, \dots, s)} \right] \times \left[\sum_{1 \leq i \leq s} \left[\text{Tr}_i \frac{\exp[-\tilde{H}_{a_i, a_{s+1}}(i, s+1)/\theta]}{Q_{a_i, a_{s+1}}(i, s+1)} - R_{a_{s+1}}^0(s+1) \right] + R_{a_{s+1}}^0(s+1) \right] \quad (11)$$

Полагая в соотношении (11) $s = 1$ и $s = 2$, находим унарную и бинарную матрицы плотности, которые требуются для полного определения внутренней энергии системы многих частиц с двухчастичным взаимодействием. Для удобства вычислений преобразуем выражение (1) с учетом определения (3) к следующему виду:

$$E = \sum_{i,a} n_a \text{Tr}_i \tilde{H}_a(i) R_a(i) + \frac{1}{2} \sum_{(i,a) \neq (j,b)} n_a n_b \text{Tr}_{ij} \varphi_{a,b}(q_{i,a}, q_{j,b}) R_{a,b}(i, j). \quad (12)$$

Определив из выражения (11) унарную и бинарную матрицы плотности, подставим их в (12). Окончательно получаем

$$E = \sum_{i,a} n_a \text{Tr}_i \tilde{H}_a(i) \frac{\exp[-\tilde{H}_a(i)/\theta]}{Q_a(i)} + \sum_{i,a} n_a \text{Tr}_i \tilde{H}_a(i) \times \sum_{(j,b) \neq (i,a)} n_b \left[\text{Tr}_j \frac{\exp[-\tilde{H}_{ab}(i, j)/\theta]}{Q_{ab}(i, j)} - \frac{\exp[-\tilde{H}_a(i)/\theta]}{Q_a(i)} \right] + \frac{1}{2} \sum_{(i,a) \neq (j,b)} n_a n_b \text{Tr}_{ij} \varphi_{a,b}(q_{i,a}, q_{j,b}) \frac{\exp[-\tilde{H}_{ab}(i, j)/\theta]}{Q_{ab}(i, j)} + \dots \quad (13)$$

Это и есть искомое выражение для внутренней энергии системы в виде разложения по корреляциям.

Из выражения (13) при $T = 0$ находим энергию основного состояния системы

$$E(0) = E_0 \quad (14)$$

в виде корреляционного разложения. Аналогичное выражение может быть получено в рамках модели

Дебая

$$E_0 = \frac{9}{8} N \theta_D, \quad (15)$$

где $\theta_D = kT_D$, k — постоянная Больцмана, T_D — температура Дебая. В стандартном подходе Дебая

$$\theta_D = \hbar c \left(\frac{6\pi^2}{\nu} \right)^{1/3}, \quad (16)$$

где ν — объем, приходящийся на одну частицу; c — средняя скорость звука в кристалле.

Эйнштейновское приближение — это нулевое приближение в выражении (13). Расчеты показывают, что корреляционные вклады таковы, что можно говорить о сходимости ряда для энергии даже при нулевой температуре. Таким образом, соотношения (13)–(16) позволяют установить связь между температурами Эйнштейна и Дебая, а также средней скоростью звука.

Для ускорения сходимости рядов теории возмущений в (4) можно использовать ряд методов [1]. Выбор того или иного подхода определяется рассматриваемой областью фазовой диаграммы и особенностями потенциала взаимодействия. В рассматриваемой низкотемпературной области в большинстве случаев можно ограничиться методом аппроксимант Паде, за исключением сильно ангармонических кристаллов. В последнем случае важен учет короткодействующих корреляций, и ускорение скорости сходимости следует проводить на основе анализа поведения статистического интеграла [14].

Выражение для энергии системы может быть получено в гармоническом приближении не только в рамках модели кристалла Дебая, но и точно. В этом случае оно содержит усредненную по телесному углу и трем акустическим модам (в случае решетки без базиса) длинноволновую фазовую скорость. Поэтому соотношение (13) может служить и для интегральной проверки находимых для кристаллов спектров. У некоторых сильно ангармонических кристаллов это соотношение может использоваться для решения обратной задачи — определения константы взаимодействия.

Искомая связь рассматривалась выше при низких температурах. Обобщение на произвольные температуры очевидно. При этом следует отметить, что при высоких температурах стандартный метод Дебая менее точен. Здесь следует рассматривать постоянную Дебая как функцию температуры, что обычно и делается в литературе.

Литература

1. *Bazarov I.P., Nikolaev P.N.* // Russ. J. Phys. Chem. 2001. **1**. Suppl. 1. P. 159.
2. *Эйнштейн А.* Собрание научных трудов. Т. 3. М., 1966. С. 134.
3. *Markovich T., Polturak E., Bosky J., Farhi E.* // Phys. Rev. Lett. 2002. **88**. P. 195301.
4. *Rare gas solids.* V. 2. London, 1977.

5. *Стишов С.М.* // УФН. 2001. **171**. С. 299.
6. *Westera K., Cowley E.R.* // Phys. Rev. 1975. **11**. P. 4008.
7. *Wood W.W., Jacobson J.D.* // J. Chem. Phys. 1957. **27**. P. 1207.
8. *Alder B.J., Wainwright T.* // J. Chem. Phys. 1957. **27**. P. 1208.
9. *Barker J.A., Henderson D.* // Rev. Mod. Phys. 1976. **48**. P. 587.
10. *Dong H., Evans G.T.* // J. Chem. Phys. 2006. **125**. P. 204506.
11. *Sese L.M.* // J. Chem. Phys. 2007. 126**27**. P. 164508.
12. *Ашкрофт Н., Мермин Н.* Физика твердого тела. Т. 2. М., 1979.
13. *Боголюбов Н.Н.* Избранные труды: В 3 т. Т. 2. Киев, 1970. С. 225.
14. *Базаров И.П., Николаев П.Н.* // ТМФ. 1984. **60**. С. 156.

Поступила в редакцию
22.10.2007