

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ДЛЯ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ СИСТЕМЫ ФОНОНОВ

А.О.Меликян

Государственный инженерный университет Армении, Ереван  
(Поступило в Редакцию 24 июня 1994 г.)

Известен целый ряд методов, позволяющих вычислять термодинамические функции кристаллической решетки без использования спектра собственных частот. Обзор этих методов приведен в монографии [1]. Основная идея заключается в том, что разложение энергии системы осцилляторов в ряд по обратным степеням температуры содержит только четные степени собственных частот, поэтому суммы по спектру могут быть сведены к шпурам от степеней динамической матрицы. В результате термодинамические величины, например теплоемкость, могут быть в явном виде выражены через параметры, характеризующие межатомные взаимодействия. Несомненным достоинством этих методов является возможность избежать численных расчетов. Однако радиус сходимости разложения по степеням величины  $\hbar\omega/T$  равен  $2\pi$  (постоянную Больцмана считаем включенной в  $T$ ), что не позволяет продвинуться в область низких температур, и для устранения этого недостатка применялись различные искусственные методы (см. [1]).

Недавно аналогичный метод был предложен для расчета свободной энергии колебаний решетки и уравнения состояния [2], причем результаты расчетов для решеток инертных газов с межатомным потенциалом Леннард-Джонса, параметры которого были взяты из [3], хорошо совпали с полуэмпирическими данными [4]. Несмотря на то что метод, предложенный в [2], не избавляет от необходимости проведения численных расчетов, все же с его помощью удастся значительно сократить их объем. Настоящее сообщение посвящено развитию и усовершенствованию этого метода.

В отличие от вышеупомянутых методов оказалось более удобным выражать термодинамические функции не через шпуры от степеней динамической матрицы, а через коэффициенты алгебраического уравнения для квадрата частоты

$$\sum_{n=0}^{\nu} \omega^{2n} a_{\nu-n}(\mathbf{q}) = 0, \quad a_0 = 1, \quad (1)$$

где  $\nu$  — размерность динамической матрицы,  $\mathbf{q}$  — волновой вектор. Корни уравнения (1) обозначим через  $\omega_s^2(\mathbf{q})$ , где индекс  $s$  нумерует ветви колебаний. Запишем теперь выражение для свободной энергии, предварительно перегруппировав члены,

$$F = U + NT \ln 2 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}, s} \ln x_s^2(\mathbf{q}) + T \sum_{\mathbf{q}, s} \ln \frac{\text{sh } x_s(\mathbf{q})}{x_s(\mathbf{q})}, \quad (2)$$

где  $U$  — упругая энергия,  $N$  — число степеней свободы кристалла,  $x_s(\mathbf{q}) = \hbar\omega_s(\mathbf{q})/2T$ . Преобразуем сначала третий член в правой части (2). Имеем

$$\sum_{\mathbf{q},s} \ln x_s^2(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{q}} \ln \prod_s x_s^2(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{q}} \ln \left[ \left( -\frac{\hbar^2}{4T^2} \right)^\nu a_\nu(\mathbf{q}) \right], \quad (3)$$

где произведение корней уравнения (1) выражено через свободный член. С четвертым членом поступим следующим образом. Представим гиперболический синус в виде бесконечного произведения, тогда

$$\sum_s \ln \frac{\text{sh } x_s}{x_s} = \sum_s \ln \prod_{m=1}^{\infty} \left[ 1 + \left( \frac{x_s}{m\pi} \right)^2 \right] = \sum_{m=1}^{\infty} \ln \prod_s \left[ 1 + \left( \frac{x_s}{m\pi} \right)^2 \right]. \quad (4)$$

Вспоминая тождества, связывающие корни полинома с его коэффициентами,

$$\begin{aligned} \sum_s \omega_s^2(\mathbf{q}) &= -a_1(\mathbf{q}), & \sum_{s>r} \omega_s^2(\mathbf{q})\omega_r^2(\mathbf{q}) &= a_2(\mathbf{q}), \\ \sum_{r>s>t} \omega_r^2(\mathbf{q})\omega_s^2(\mathbf{q})\omega_t^2(\mathbf{q}) &= -a_3(\mathbf{q}), \dots, \end{aligned} \quad (5)$$

получаем

$$\prod_s \left[ 1 + \left( \frac{x_s}{m\pi} \right)^2 \right] = \sum_{n=0}^{\nu} (-1)^n \left( \frac{\hbar}{2\pi mT} \right)^{2n} a_n. \quad (6)$$

В результате свободная энергия оказывается выраженной через коэффициенты уравнения (1), следовательно, через параметры межатомного потенциала

$$\begin{aligned} F &= U + NT \ln 2 + \frac{1}{2}T \sum_{\mathbf{q}} \ln \left[ \left( -\frac{\hbar^2}{4T^2} \right)^\nu a_\nu(\mathbf{q}) \right] + \\ &+ T \sum_{\mathbf{q}} \sum_{m=1}^{\infty} \ln \left[ \sum_{n=0}^{\nu} (-1)^n \left( \frac{\hbar}{2\pi mT} \right)^{2n} a_n(\mathbf{q}) \right]. \end{aligned} \quad (7)$$

Формула (7) является точной в той мере, в какой считается точной формула (2). Заметим также, что если убрать в (7) суммирование по  $\mathbf{q}$  и аргумент  $\mathbf{q}$  у коэффициентов  $a_n$ , то получится выражение для колебательной части свободной энергии молекулярного газа.

Перейдем к получению приближенных формул. Как видно из (4), разложение логарифма с  $m=1$  имеет радиус сходимости  $x_s = \pi$ , т.е.  $\hbar\omega = 2\pi T$ , а при  $m=2$  радиус сходимости будет уже  $\hbar\omega = 4\pi T$ , т.е. вдвое больше и т.д. Поэтому можно, например, все логарифмы с  $m > 1$  в выражении (7) разложить в ряд, в результате чего получится

$$F = U + NT \ln 2 + \frac{1}{2}T \sum_{\mathbf{q}} \ln \left[ \left( -\frac{\hbar^2}{2T^2} \right)^\nu a_\nu(\mathbf{q}) \right] +$$

$$\begin{aligned}
& + T \sum_{\mathbf{q}} \ln \left[ \sum_{n=0}^{\nu} (-1)^n \left( \frac{\hbar}{2\pi T} \right)^{2n} a_n(\mathbf{q}) \right] + \left( \frac{1}{\pi^2} - \frac{1}{6} \right) T \left( \frac{\hbar}{2T} \right)^2 \times \\
& \times \sum_{\mathbf{q}} a_1(\mathbf{q}) + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\pi^4} - \frac{1}{90} \right) T \left( \frac{\hbar}{2T} \right)^4 \sum_{\mathbf{q}} \left[ a_1^2(\mathbf{q}) - 2a_2(\mathbf{q}) \right] + \\
& + \frac{1}{3} \left( \frac{1}{\pi^6} - \frac{1}{945} \right) T \left( \frac{\hbar}{2T} \right)^6 \sum_{\mathbf{q}} \left[ a_1^3(\mathbf{q}) - 3a_1(\mathbf{q})a_2(\mathbf{q}) + 3a_3(\mathbf{q}) \right] + \dots \quad (8)
\end{aligned}$$

Последние три из выписанных членов представляют собой шпуры первой, второй и третьей степеней динамической матрицы, в которых суммирование по  $\mathbf{q}$  проводится без труда. Отметим, что численный коэффициент при шпуре  $n$ -й степени динамической матрицы в разложении (8) по порядку величины равен  $n^{-1}(2\pi)^{-2n}$ , так что вклад соответствующего члена в свободную энергию будет порядка  $Tn^{-1}(\hbar\omega/4\pi T)^{-2n}$ .

В заключение приведем уравнение состояния, которое следует из (7).

$$p = -\frac{\partial U}{\partial V} - \frac{1}{2} T \sum_{\mathbf{q}} \frac{\partial a_{\nu}(\mathbf{q})}{\partial V} \frac{1}{a_{\nu}(\mathbf{q})} - T \sum_{\mathbf{q}} \times$$

$$\times \sum_{m=1}^{\infty} \left[ \sum_{n=0}^{\nu} (-1)^n \left( \frac{\hbar}{2\pi m T} \right)^{2n} \frac{\partial a_n(\mathbf{q})}{\partial V} \right] \left[ \sum_{l=0}^{\nu} (-1)^l \left( \frac{\hbar}{2\pi m T} \right)^{2l} a_l(\mathbf{q}) \right]^{-1}, \quad (9)$$

где  $p$  — давление,  $V$  — объем кристалла.

Выражение для энергии может быть получено из уравнения Гиббса-Гельмгольца.

### Список литературы

- [1] Марадудин А., Монтролл Э., Вейсс Дж. Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении. М. (1965).
- [2] Меликян А.О., Погосян Л.А., Саакян С.М. ФТТ **34**, 2, 6111 (1992).
- [3] Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. М. (1979). Т. 2.
- [4] Рабинович В.А., Вассерман А.А., Недоступ В.И. Теплофизические свойства неона, аргона, криптона и ксенона / Под ред. В.А.Рабиновича. М. (1976).