ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

Р4 - 3706

ЛАБОРАТОРИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Н.М.Плакида, Т.Шиклош

ТЕОРИЯ ОДНОМЕРНОЙ РЕШЕТКИ В ПСЕВДОГАРМОНИЧЕСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

1968

P4 - 3706

Н.М.Плакида, Т.Шиклош

ТЕОРИЯ ОДНОМЕРНОЙ РЕШЕТКИ В ПСЕВДОГАРМОНИЧЕСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

1. Введение

При изучении ангармонических свойств кристаллов обычно предполагается, что эффекты ангармонизма малы и их можно рассматривать по теории возмущения (см., например,[1-3]). Известно, однако, что в целом ряде случаев это предположение не выполняется. Например, вблизи фазовых переходов решетка кристалла становится нестабильной, что свидетельствует о сильном ангармонизме колебаний.

В работе[4] нами был развит метод, позволяющий учесть ангармонические эффекты высших порядков в кристаллах, и был определен спектр колебаний решетки в псевдогармоническом приближении и найдено их затухание. В настоящей работе мы рассмотрим только псевдогармоническое приближение, т.е. учтем лишь перенормировку энергии фононов в самосогласованном поле колеблюшихся атомов, и покажем что при значениях параметров задачи больше критических эти колебания становятся неустойчивыми[5]. При этом для простоты здесь мы ограничиваемся рассмотрением одномерного случая - линейной цепочки, свойства которой хорошо изучены в рамках обычной теории возмущений[1-3]. Учёт затухания колебаний и дополнительной перенормировки энергии фононов за счёт процессов распада приведет к некоторым изменениям полученных критических параметров.

В разделе 2 мы рассмотрим уравнения для однофононной функции Грина в псевдогармоническом приближении для линейной цепочки с взаимодействием между ближайшими соседями и получим самосогласованную систему уравнений. Предполагая далее, что взаимодействие соседних атомов описывается потенциалом Морза, в разделе 3 самосогласованная система уравнений будет записана в явном виде. Решение этой системы уравнений рассматривается в разделе 4 в случае закрепленных концов цепочки и в разделе 5 – в случае фиксированного внешнего натяжения. При этом показано, что цепочка становится нестабильной только во втором случае; проводится сравнение с результатами обычной теории возмущения. В заключение приводится краткое обсуждение результатов.

2. *Уравнение для функции Грина. Псевдогармоническое приближение*

Рассматриваем линейную цепочку длиной L из $(N+1)$ одинаковых атомов массы M, гамильтониан которой при учёте взаимодействия только между ближайшими соседями имеет вид:

$$H = \sum_{n=0}^{N} \frac{P_n^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{N} \Phi(R_n - R_{n-1}), \tag{2.1}$$

где P_n –оператор импульса; $R_n - R_{n-1} = \ell + u_n - u_{n-1}$, $\ell = \langle R_n - R_{n-1} \rangle$ – среднее расстояние между атомами цепочки и $u_n - u_{n-1}$ – относительное смещение соседних атомов. При этом возможны два типа граничных условий:

а) фиксирована длина цепочки: $R_N - R_0 = L = \mathrm{const}$.

б) фиксировано внешнее натяжение: $\tau = \mathrm{const}$.

Во втором случае гамильтониан системы с учётом внешних сил принимает вид:

Пользуясь уравнением движения для операторов в гейзенберговском представлении $u_n(t)$, $P_n(t)$, получаем уравнение для функции Грина (2.6) в виде:

$$M i^2 \frac{d^2}{dt^2} G_{nn'}(t-t') = \delta(t-t')\delta_{nn'} + \frac{1}{2}\sum_q \Phi(q)\, e^{iq\ell}\, iq \ll (e^{iq(u_n - u_{n-1})} - e^{iq(u_{n+1}-u_n)};\ u_n(t')\gg. \tag{2.7}$$

Многофононная функция Грина в правой части (2.7) описывает взаимодействие двух, трех, и большего числа фононов. Здесь мы воспользуемся псевдогармоническим приближением /4/, в котором не учитываются процессы распада фононов (затухание колебаний), однако, принимается во внимание перенормировка энергии фонона в самосогласованном поле всех остальных фононов. Это приближение соответствует первому порядку теории возмущения для массового оператора, в котором, однако, учитывается вклад от ангармонизмов всех порядков. В этом приближении многофононную функцию Грина мы можем представить в виде:

$$\ll e^{iq(u_n - u_{n-1})};\ u_{n'}\gg = \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{s!} \ll \{iq(u_n - u_{n-1})\}^s;\ u_{n'}\gg \approx$$

$$\approx \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{s!} \langle \{iq(u_n - u_{n-1})\}^{s-1}\rangle s \ll iq(u_n - u_{n-1});\ u_{n'}\gg = \tag{2.8}$$

$$= \langle e^{iq(u_n - u_{n-1})}\rangle\, iq \ll (u_n - u_{n-1});\ u_{n'}\gg .$$

При вычислении корреляционной функции в правой части (2.8) воспользуемся тем же приближением. Для этого определим функцию:

$$F(\lambda) = \langle e^{\lambda q(u_n - u_{n-1})} \rangle ; \qquad F(0) = 1 .$$

Дифференцируя ее по λ и пользуясь приближением типа (2.8), легко получаем:

$$\frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda} = \langle q(u_n - u_{n-1}) e^{\lambda q(u_n - u_{n-1})} \rangle =$$

$$= \langle q(u_n - u_{n-1}) \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(q\lambda)^s}{s!} \{ u_n - u_{n-1} \}^s \rangle \approx \lambda q^2 \langle \{ u_n - u_{n-1} \}^2 \rangle F(\lambda) .$$

Интегрируя это уравнение по λ от $\lambda = 0$ до $\lambda = i$, получаем:

$$\langle e^{iq(u_n - u_{n-1})} \rangle = e^{-\frac{1}{2} q^2 \langle (u_n - u_{n-1})^2 \rangle} = e^{-\frac{1}{2} q^2 \overline{u^2}} , \tag{2.9}$$

где мы учли, что средний квадрат относительного смещения соседних атомов не зависит от номера n, так что

$$\overline{u^2} = \langle (u_{n+1} - u_n)^2 \rangle = \langle (u_n - u_{n-1})^2 \rangle . \tag{2.10}$$

Перейдем к Фурье-представлению для функции Грина (2.6):

$$G_{nn'}(t - t') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \, e^{-i\omega(t - t')} G_{nn'}(\omega) \tag{2.11а}$$

и учтем, что функция Грина зависит только от разности $(n - n')$, если пренебречь граничными эффектами

$$G_{nn'}(\omega) = \frac{1}{MN} \sum_k e^{ik\ell(n - n')} G_k(\omega) . \tag{2.11б}$$

Тогда уравнение (2.7) с учётом приближений (2.8), (2.9) запишем в виде:

$$\omega^2 G_k(\omega) = 1 +$$
$$+ \frac{1}{2M} \sum_q \Phi(q) e^{iq\ell} (iq)^2 e^{-\frac{1}{2} q^2 \overline{u^2}} 2(1 - \cos k\ell) G_k(\omega) . \tag{2.12}$$

Как видно, решение этого уравнения имеет вид:

$$G_k(\omega) = \frac{1}{\omega^2 - \epsilon_k^2} \tag{2,13}$$

как и в случае гармонического приближения, но с перенормированной частотой ϵ_k:

$$\epsilon_k^2 = \frac{4\,f(\theta)}{M} \sin^2 \frac{k\ell}{2} = \frac{f(\theta)}{f} \omega_k^2 \quad , \tag{2.14}$$

где ω_k -гармоническая частота колебаний цепочки, f -гармоническая силовая постоянная. Псевдогармоническая силовая постоянная $f(\theta)$, согласно (2.12), имеет вид:

$$f(\theta) = \frac{1}{2} \sum_q \Phi(q)\, e^{iq\ell} (iq)^2\, e^{-\frac{1}{2} q^2 \overline{u^2}} =$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx\, e^{-\frac{x^2}{2}}\, \Phi''(\ell + x\sqrt{\overline{u^2}}) \equiv \frac{1}{2} \tilde{\tilde{\Phi}}''(\ell)\,, \tag{2.15}$$

где, пользуясь (2.4), мы провели интегрирование по q и ввели безразмерную переменную $x = R/\sqrt{\overline{u^2}}$. При этом удобно ввести самосогласованный потенциал взаимодействия между ближайшими соседями:

$$\tilde{\tilde{\Phi}}(\ell) = \langle \Phi(R_n - R_{n-1}) \rangle = \sum_q \Phi(q)\, e^{iq\ell}\, e^{-\frac{1}{2} q^2 \overline{u^2}} =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx\, e^{-\frac{x^2}{2}}\, \Phi(\ell + x\sqrt{\overline{u^2}})\,. \tag{2.16}$$

Как видно, в (2.15), (2.16) учитывается изменение потенциала взаимодействия за счёт колебаний атомов вблизи положения равновесия – потенциал усредняется по области $R/\sqrt{\overline{u^2}} \lessapprox 1$ с функцией $\exp(-x^2/2)$, которая учитывает самосогласованное поле всех фононов. Поэтому существенный вклад в интегралы (2.15), (2.16) вносят области потенциала вблизи дна потенциальной ямы (мы не рассматривали потенциалы частиц с твердой сердцевиной). В этом случае можно разложить подинтегральную функцию в (2.16) в ряд по $x\sqrt{\overline{u^2}}$ и почленно проинтегрировать:

$$\tilde{\tilde{\Phi}}(\ell) = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{1}{s!} \left(\frac{\overline{u^2}}{2}\right)^s \Phi^{(2s)}(\ell). \tag{2.17}$$

Средний квадрат относительного смещения $\overline{u^2}$ в (2.15)-(2.17) может быть определен из функции Грина (2.13) при помощи спектральной теоремы[6,7]:

$$< u_n, u_n > = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{e^{\omega/\theta} - 1} \{ -2 \operatorname{Im} G_{nn'}(\omega + i\epsilon) \}, \tag{2.18}$$

которая в нашем случае даст:

$$\overline{u^2} = <(u_n - u_{n-1})^2> = \frac{1}{Nf} \sum_k \frac{\omega_k^2}{2\epsilon_k} \operatorname{cth} \frac{\epsilon_k}{2\theta}. \qquad (\theta = kT). \tag{2.19}$$

Переходя от суммирования по k к интегрированию по $\phi = \frac{k\ell}{2}$, (2.19) с учётом (2.14) запишем в виде:

$$\overline{u^2} = \frac{\omega_L}{\pi f} \sqrt{\frac{f}{f(\theta)}} \int_0^{\pi/2} d\phi \sin\phi \operatorname{cth} \left\{ \frac{\omega_L}{2\theta} \sqrt{\frac{f(\theta)}{f}} \sin\phi \right\}, \tag{2.20}$$

где $\omega_L = \sqrt{4f/M}$ – максимальная частота колебаний цепочки в гармоническом приближении. В предельном случае высоких $(\theta \gg \omega_L)$ и низких $(\theta \ll \omega_L)$ температур приближенное интегрирование в (2.20) дает:

$$\overline{u^2}(\theta \gg \omega_L) \approx \frac{\theta}{f(\theta)} \left\{ 1 + \frac{1}{24} \frac{\omega_L^2}{\theta^2} \frac{f(\theta)}{f} \right\} + O(\theta^{-3}) \tag{2.21}$$

$$\overline{u^2}(\theta \ll \omega_L) \approx \frac{\omega_L}{\pi f} \sqrt{\frac{f}{f(\theta)}} \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{3} \frac{\theta^2}{\omega_L^2} \frac{f}{f(\theta)} \right\} + O(\theta^4). \tag{2.22}$$

Помимо температуры θ состояние цепочки определяется еще ее длиной $L=\ell N$ или внешним натяжением τ. Связь этих параметров (термическое уравнение состояния цепочки), согласно (2.3) (2.16), определяется уравнением:

$$\tau = -\frac{1}{2} \langle \Phi'(R_n - R_{n-1}) \rangle = -\frac{1}{2} \tilde{\tilde{\Phi}}'(\ell). \tag{2.23}$$

Это же уравнение можно получить, пользуясь теоремой о вириале (см., например,/8/), которая в нашем приближении дает:

$$2 \langle \frac{P_n^2}{2M} \rangle = \overline{u^2} f(\theta) + \ell \left\{ \frac{1}{2} \tilde{\tilde{\Phi}}'(\ell) + \tau \right\} .$$

Вычисляя среднюю кинетическую энергию на одну частицу $\langle P_n^2/2M \rangle$ с помощью соотношения (2.18) и подставляя $\overline{u^2}$ (2.19), получим уравнение (2.23).

Калорическое уравнение состояния определяется внутренней энергией цепочки , которая в нашем приближении равна:

$$E = \langle H \rangle = N \langle \frac{P_n^2}{2M} \rangle + N \frac{1}{2} \langle \Phi(R_n - R_{n-1}) \rangle =$$
$$= N \frac{1}{2N} \sum_k \frac{\epsilon_k}{2} \operatorname{cth} \frac{\epsilon_k}{2\theta} + \frac{N}{2} \tilde{\tilde{\Phi}}(\ell) . \tag{2.24}$$

В предельном случае высоких $(\theta \gg \omega_L)$ и низких $(\theta \ll \omega_L)$ температур приближенное интегрирование в (2.24) дает:

$$\frac{1}{N} E(\theta \gg \omega_L) \approx \frac{\theta}{2} \{ 1 + \frac{1}{24} \frac{\omega_L^2}{\theta^2} \frac{f(\theta)}{f} \} + \frac{1}{2} \tilde{\tilde{\Phi}}(\ell) \tag{2.25}$$

$$\frac{1}{N} E(\theta \ll \omega_L) \approx \frac{\omega_L}{2\pi} \sqrt{\frac{f(\theta)}{f}} \{ 1 + \frac{\pi^2}{3} \frac{\theta^2}{\omega_L^2} \frac{f}{f(\theta)} \} + \frac{1}{2} \tilde{\tilde{\Phi}}(\ell). \tag{2.26}$$

Таким образом, уравнения (2.14)-(2.16), (2.19)-(2.23) образуют самосогласованную систему уравнений, определяющую свойства линейной цепочки в псевдогармоническом приближении.

3. Самосогласованная система уравнений для потенциала Морза

Полученная система уравнений определяется видом самосогласованного потенциала (2.16), (2.17), который может быть вычислен, если задан явный вид потенциала взаимодействия в гамильтониане (2.1). Нам будет удобно воспользоваться потенциалом Морза в виде /2/

$$\Phi(R) = D[(e^{-a(R-r_0)} - 1)^2 - 1], \tag{3.1}$$

так как он позволяет получить решение системы уравнений в явном виде. Если предположить, что этот потенциал описывает взаимодействие соседних атомов при $T = 0^\circ K$ в гармоническом приближении, то параметрам потенциала (3.1) можно придать следующий смысл: r_0 – среднее расстояние между атомами: $\Phi'(r_0) = 0$, D – глубина потенциальной ямы; $\Phi(r_0) = -D$ и $1/a$ характеризует ширину потенциальной ямы $\Phi(r_0 - 0,7(1/a)) \approx 0$.

Интегрируя в (2.16), или пользуясь разложением (2.17), получаем:

$$\tilde{\tilde{\Phi}}(\ell) = D\{e^{-2a(\ell - r_o)} e^{2y} - 2e^{-a(\ell - r_o)} e^{y/2}\}, \tag{3.2}$$

где $y = a^2 \overline{u^2}$. Дифференцируя (3.2) по ℓ, получаем выражение для $f(\theta)$ и τ:

$$f(\theta) = f\{2e^{-2a(\ell - r_o)} e^{2y} - e^{-a(\ell - r_o)} e^{y/2}\} \tag{3.3}$$

$$\tau = (f/a)\{e^{-2a(\ell - r_o)} e^{2y} - e^{-a(\ell - r_o)} e^{y/2}\}, \tag{3.4}$$

где $f = Da^2$.

Далее рассмотрим отдельно два типа внешних условий:

а) Длина цепочки фиксирована, например, $\ell = r_o = \text{const}$. В этом случае получаем:

$$\tilde{\tilde{\Phi}}(\ell = r_o) = D(e^{2y} - 2e^{y/2}), \tag{3.5}$$

$$f(\theta) = f(2e^{2y} - e^{y/2}) \tag{3.6}$$

$$\tau(\theta) = (f/a)(e^{2y} - e^{y/2}). \tag{3.7}$$

б) Фиксировано внешнее натяжение: $\tau = \tau_o = \text{const}$. В этом случае среднее расстояние между атомами удобно записать в виде:

$$\ell(\theta) = \ell_o + \delta\ell = r_o + \frac{3}{2a} y + \delta\ell, \tag{3.8}$$

где ℓ_0 – равновесное расстояние при $r=0$, которое определяется из уравнения (3.4). Подставляя (3.8) в (3.2)-(3.4), получаем:

$$\Phi(\ell) = D e^{-a\delta\ell} e^{-y} (e^{-a\delta\ell} - 2) \approx -D e^{-y} \tag{3.9}$$

$$f(\theta) = f e^{-a\delta\ell} e^{-y} (2 e^{-a\delta\ell} - 1) \approx f e^{-y} + 3 a r_0 \tag{3.10}$$

$$r_0 = (f/a) e^{-a\delta\ell} e^{-y} (e^{-a\delta\ell} - 1) \approx -f e^{-y} \delta\ell , \tag{3.11}$$

где приближенные выражения в правой части формул приведены для случая малых натяжений, когда $|a\delta\ell| \ll 1$.

Таким образом, использование потенциала Морза (3.1) позволяет нам найти явную зависимость $f(\theta)$ от $\overline{u^2}$ в виде (3.6) или (3.10) и записать самосогласованное уравнение (2.20) для $\overline{u^2}$ в явном виде.

В следующих разделах мы рассмотрим решение этого уравнения и исследуем некоторые свойства линейной цепочки в псевдогармоническом приближениии.

4. Свойства линейной цепочки при фиксированной длине

Рассмотрим сначала случай, когда длина цепочки фиксирована: L=const, например, $\ell = r_0$. Заметим, что в расчётах, основанных на теории возмущений, обычно обсуждается именно этот случай (см./2,3/).

Прежде всего рассмотрим решение самосогласованного уравнения (2.20), где $f(\theta)/f$ определяется уравнением (3.6). Аналитическое решение полученного уравнения во всем интервале температур не представляется возможным, и поэтому мы рассмотрим отдельно случай высоких и низких температур, воспользовавшись разложениями (2.21) и (2.22).

4.1. Случай высоких температур ($\theta \gg \omega_L$). Подставляя (3.6) в (2.21), получаем уравнение для $y = a^2 \bar{u}^2$:

$$\frac{D}{\theta} \left\{ y - \frac{1}{24} \frac{\omega_L^2}{D\theta} \right\} \left\{ 2e^{2y} - e^{y/2} \right\} = 1. \qquad (4.1)$$

Легко показать, что это уравнение всегда имеет действительное решение для всех $y > 0$. При этом для не очень высоких температур y мало: при $\theta \leq D$ $y \leq 0{,}3$ и достигает значений $y \approx 1$ при $\theta \approx 13D$. Результатам обычной теории возмущения соответствует случай $\theta \ll D$, когда $y \ll 1$

$$y \approx \frac{\theta}{D} \left\{ 1 - \frac{7}{2} \frac{\theta}{D} \right\} \left\{ 1 + \frac{1}{24} \frac{\omega_L^2}{\theta^2} \right\}. \qquad (4.2)$$

Подставляя решение (4.2) в (2.14) и (3.7), получаем

$$\epsilon_k^2 \approx \omega_k^2 \left\{ 1 + \frac{7}{2} \frac{\theta}{D} \left(1 + \frac{1}{24} \frac{\omega_L^2}{\theta^2} \right) \right\} \qquad (4.3)$$

$$r(\theta) \approx \frac{3f}{2a} \frac{\theta}{D} \left(1 + \frac{1}{24} \frac{\omega_L^2}{\theta^2} \right). \qquad (4.4)$$

Внутреняя энергия и теплоемкость при фиксированной длине, согласно (2.25), в этом случае равны:

$$\frac{1}{N} E \approx -\frac{D}{2} + \theta \left(1 + \frac{1}{24} \frac{\omega_L^2}{\theta^2} \right) - \frac{7}{8} \frac{\theta^2}{D} \left(1 - \frac{1}{12} \frac{\omega_L^2}{\theta^2} \right) \qquad (4.5)$$

$$c_v = \frac{k}{N} \frac{\partial E}{\partial \theta} \approx k \left\{ 1 - \frac{1}{24} \frac{\omega_L^2}{\theta^2} - \frac{7}{4} \frac{\theta}{D} \right\}. \qquad (4.6)$$

4.2. <u>Случай низких температур ($\theta \ll \omega_L$).</u> Подставляя (3.6) в (2.22), получаем:

$$\left(\frac{\pi D}{\omega_L}\right)^2 y^2 (2e^{2y} - e^{y/2}) = 1 + \frac{2\pi^2}{3} \frac{\theta^2}{\omega_L^2} (2e^{2y} - e^{y/2})^{-1} \qquad (4.7)$$

Действительное решение этого уравнения существует для всех $y > 0$. При $\omega_L \lesssim D$ y мало: $y \lesssim 0{,}2$. Для $y \ll 1$ решение уравнения (4.7) имеет вид:

$$y \approx \frac{\omega_L}{\pi D} \left\{ 1 - \frac{7}{4} \frac{\omega_L}{\pi D} + \frac{\pi^2 \theta^2}{3\omega_L^2} \left(1 - 7 \frac{\omega_L}{\pi D}\right) \right\}. \qquad (4.8)$$

Для соответствующих величин, используя (2.14), (2.26), (3.7), получим:

$$\epsilon_k^2 \approx \omega_k^2 \left\{ 1 + \frac{7}{2} \frac{\omega_L}{\pi D} \left(1 + \frac{\pi^2}{3} \frac{\theta^2}{\omega_L^2}\right) \right\} \qquad (4.3)$$

$$r(\theta) \approx \frac{3f}{2a} \frac{\omega_L}{\pi D} \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{3} \frac{\theta^2}{\omega_L^2} \right\} \qquad (4.10)$$

$$\frac{1}{N} E \approx -\frac{D}{2} + \frac{\omega_L}{\pi} \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{3} \frac{\theta^2}{\omega_L^2} \right\} + \frac{7}{8} \frac{\omega_L^2}{\pi^2 D^2} \left\{ 1 - \frac{2\pi^2}{3} \frac{\theta^2}{\omega_L^2} \right\} \qquad (4.11)$$

$$c_v = \frac{k}{N} \frac{\partial E}{\partial \theta} \approx k \frac{2\pi}{3} \frac{\theta}{\omega_L} \left\{ 1 - \frac{7}{4} \frac{\omega_L}{\pi D} \right\}. \qquad (4.11)$$

Полученные выражения для перенормированной частоты (4.3) и (4.9), энергии и теплоемкости (4.5), (4.6) и (4.11); (4.12) совпадают с результатами обычной теории возмущений [1-3], если в них не учитывать членов с кубическим ангармонизмом, которые дают вклад только во втором порядке теории возмущений, что не учитывается в псевдогармоническом приближении [4]. Выражения для внутреннего натяжения (4.4) и (4.10), согласно (3.7), при $y \ll 1$ определяются членами с кубическим ангармонизмом в потенциальной энергии и поэтому поправки к этим выражениям, получаемые во втором порядке теории возмущения, будут более высокого порядка и могут не рассматриваться. Заметим, что это натяжение, возникающее при закреплении концов цепочки, может быть значительным, если $\theta \approx D$ в случае (4.4) или $\omega_L \approx D$ в случае (4.10). При этом, однако, относительное смещение атомов остается малым

$$\sqrt{\overline{u^2}}/r_0 = \sqrt{\overline{y}}/a\,r_0 \lesssim 1/2\,a\,r_0 \approx 0{,}2\,.$$

5. Свойства линейной цепочки при фиксированном натяжении

При фиксированном внешнем натяжении: $r = r_0 = \mathrm{const}$ самосогласованное уравнение (2.20), где $f(\theta)/f$ определяется (3.10), обладает некоторыми особенностями: оно имеет действительное решение лишь при определенных значениях параметров (θ, r_0) и (ω_L, D).

Это связано с тем обстоятельством, что силовая постоянная $f(\theta)$ (3.10) с ростом y уменьшается в противоположность случаю фиксированной длины (3.6); уменьшение силовой постоянной (3.3) за счёт удлинения цепочки в случае (3.10) происходит быстрее, чем увеличение ее за счёт роста ангармонического вклада в энергию (например, $e^{-2a(\ell - r_0)}e^{2y} \approx e^{-3y}e^{2y} \approx e^{-y}$).

Для простоты рассмотрим случай малых натяжений, когда $|a\delta\ell| \ll 1$, и исследуем сначала отдельно области высоких и низких температур.

5.1. Случай высоких температур ($\theta \gg \omega_L$). Подставляя (3.10) в (2.21), получаем уравнение для $y = a^2 \overline{u^2}$:

$$\frac{D}{\theta} y - \frac{1}{24} \frac{\omega_L^2}{\theta^2} = e^y (1 - p e^y), \tag{5.1}$$

где $p = 3 a r_0 / f \ll 1$. Как видно, решение этого уравнения становится комплексным при $\theta > \theta_0 \approx D/e$. Чтобы определить критическую температуру θ_c , продифференцируем (5.1) по y и решим полученное уравнение совместно с (5.1). В результате получаем следующее решение для $y \lessapprox y_c$:

$$y = 1 + e \left(p + \frac{1}{24} \frac{\omega_L^2}{D^2} \right) - \sqrt{2 \ln \frac{\theta_c}{\theta}} \tag{5.2}$$

$$\theta_c = \frac{D}{e} \left[1 + e \left(p - \frac{1}{24} \frac{\omega_L^2}{D^2} \right) \right] . \tag{5.3}$$

Следовательно, при $\theta > \theta_c$ y становится комплексным, что приводит к неустойчивости линейной цепочки – частота колебаний ϵ_k становится комплексной:

$$\epsilon_k^2 = \frac{\omega_k^2}{e} \left(1 - \frac{e}{24} \frac{\omega_L^2}{D^2} + \sqrt{2 \ln \frac{\theta_c}{\theta}} \right) . \tag{5.4}$$

Вместе с тем при $\theta \leq \theta_c$ длина цепочки остается конечной. Согласно (3.8), с учётом (3.11), (5.2) среднее расстояние между атомами равно:

$$\ell(\theta \lessapprox \theta_c) = r_0 + \frac{3}{2a} \left[1 + \frac{7}{9} e p + \frac{e}{24} \frac{\omega_L^2}{D^2} \right] - \frac{3}{2a} \sqrt{2 \ln \frac{\theta_c}{\theta}} . \tag{5.5}$$

Коэффициент же теплового расширения стремится к бесконечности при $\theta \to \theta_c$

$$a = \frac{k}{\ell}\frac{d\ell}{d\theta} = \frac{3k}{2a\ell}\frac{1}{\theta_c}\frac{1}{\sqrt{2\ln\frac{\theta_c}{\theta}}} . \tag{5.6}$$

Внутренняя энергия цепочки также конечна при $\theta \lesssim \theta_c$. Согласно (2.25), с учётом (3.9), (5.2) она равна:

$$\frac{1}{N} E = \frac{\theta}{2}\left(1 + \frac{1}{24e}\frac{\omega_L^2}{\theta^2}\right) - \frac{\theta_c}{2}\left(1 + \sqrt{2\ln\frac{\theta_c}{\theta}}\right) + pD . \tag{5.7}$$

Однако теплоемкость при фиксированном натяжении (давлении) обращается в бесконечность при $\theta \to \theta_c$:

$$c_p = \frac{k}{N}\frac{\partial}{\partial\theta} < H_\tau > = \frac{k}{N}\frac{\partial E}{\partial\theta} + k\tau a\ell \approx \tag{5.8}$$

$$\approx \frac{k}{2}\left\{ 1 - \frac{1}{24}\frac{\omega_L^2}{e\,\theta^2} + \frac{1 + 2pe}{\sqrt{2\ln\frac{\theta_c}{\theta}}} \right\} .$$

Интересно отметить, что в критический точке относительное смещение атомов остается малым. Согласно (5.2), (5.5), при $\theta \leq \theta_c$

$$\frac{\sqrt{\bar{u}_c^2}}{\ell_c} = \frac{\sqrt{y(\theta_c)}}{a\ell(\theta_c)} \approx \left(a r_0 + \frac{3}{2}\right)^{-\frac{1}{2}} \approx \frac{1}{4} . \tag{5.3}$$

Таким образом, в случае высоких температур $(\theta \gg \omega_L)$ при фиксированном натяжении существует критическая температура θ_c (5.3), выше которой цепочка становится неустойчивой. При этом поведение термодинамических величин (α и c_p) в самой точке θ_c подобно их поведению при фазовом переходе первого рода. Однако принятая нами постановка задачи (локализация атомов вблизи некоторых положений равновесия) не позволяет нам рассмотреть температуры $\theta > \theta_c$ и сделать однозначный вывод о характере этой неустойчивости.

В области температур $D \gg \theta \gg \omega_L$ $y \ll 1$, и решение уравнения (5.1) имеет вид:

$$y \approx \frac{\theta}{D}\{1 - p + \frac{\theta}{D} + \frac{1}{24}\frac{\omega_L^2}{\theta^2}\}, \qquad (5.10)$$

Подставляя найденное решение в общие формулы для перенормированной частоты (2.14), (3.10), среднего расстояния между атомами (3.8) (3.11) и внутренней энергии (2.25), (3.9), получаем:

$$\bar{\epsilon}_k^2 = \omega_k^2[1 + p - \frac{\theta}{D}(1 - p + \frac{1}{24}\frac{\omega_L^2}{\theta^2} + \frac{1}{2}\frac{\theta}{D})] \qquad (5.11)$$

$$\ell(\theta) = r_o - \frac{r_o}{f} + \frac{3}{2a}\frac{\theta}{D}\{1 + \frac{1}{24}\frac{\omega_L^2}{\theta^2} + \frac{\theta}{D} - \frac{11}{9}p\} \qquad (5.12)$$

$$\alpha = \frac{k}{\ell}\frac{d\ell}{d\theta} = \frac{3k}{2a\ell}\frac{1}{D}\{1 - \frac{1}{24}\frac{\omega_L^2}{\theta^2} + 2\frac{\theta}{D} - \frac{11}{9}p\} \qquad (5.13)$$

$$\frac{1}{N}E = -\frac{D}{2} + \theta(1 + \frac{1}{24}\frac{\omega_L^2}{\theta^2} - \frac{p}{2}) + \frac{\theta^2}{4D}(1 - \frac{1}{12}\frac{\omega_L^2}{\theta^2}) \qquad (5.14)$$

$$c_p = \frac{k}{N}\,\frac{\partial\langle H_r\rangle}{\partial\theta} \approx k\,[1 - \frac{1}{24}\,\frac{\omega_L^2}{\theta^2}(1 + \frac{p}{2}) + \frac{1}{2}\,\frac{\theta}{D}(1 + 2p)]\,. \qquad (5.15)$$

Отметим, что выражения для $\overline{u^2}$ (5.10) и a (5.13) совпадают с первыми членами разложения этих величин в работе/9/, поправки же к теплоемкости c_p в (5.15) имеют другие коэффициенты, чем в/9/, что объясняется тем, что в псевдогармоническом приближении не учитываются поправки к энергии во втором порядке теории возмущения за счёт членов с кубическим ангармонизмом.

5.2. <u>Случай низких температур ($\theta \ll \omega_L$).</u> Подставляя (3.10) в (2.22), получаем следующее уравнение для определения $y = a^2\overline{u^2}$:

$$\lambda^2 y^2 = e^y[\,1 - e^{y}(p - \frac{2\pi^2}{3}\,\frac{\theta^2}{\omega_L^2})\,]\;, \qquad (5.16)$$

где $\lambda = \pi D/\omega_L$. Как видно, решение этого уравнения становится комплексным при $\lambda < \lambda_0 \approx e/2$. Дифференцируя это уравнение по y и решая полученное уравнение совместно с (5.16). определим критические значения параметров. Для $y \lessapprox y_c$

$$y = 2[1 + pe^2 - \frac{4}{e}(\lambda - \lambda_0)] - \frac{4}{\sqrt{e}}\sqrt{\lambda - \lambda_0}\sqrt{1 - \frac{\theta^2}{\theta_c^2}[1 - \frac{4}{e}(\lambda - \lambda_0)]}\,, \qquad (5.17)$$

где

$$\lambda_0 = \frac{e}{2}(1 - \frac{e^2}{2}p) \qquad (5.18)$$

$$\theta_c = \frac{\omega_L\sqrt{6}}{\pi e^{3/2}}\sqrt{\lambda - \lambda_0} \qquad (5.19)$$

Следовательно, если $\lambda > \lambda_o$, то существует критическая температура $\theta_c \approx \sqrt{\lambda - \lambda_o} > 0$, ниже которой решение действительно, а выше – комплексно. Если же $\lambda < \lambda_o$, то при всех температурах решение комплексно и цепочка неустойчива. Таким образом, если энергия нулевых колебаний достаточно велика: $\omega_L / 2\pi > D/e$, то цепочка неустойчива даже при температуре в 0^O. Примерами таких систем могут быть цепочки из легких атомов с малой энергией связи D ("квантовые кристаллы").

Вблизи критической точки физические величины имеют вид:

$$\epsilon_k^2 = \frac{\omega_k^2}{e^2}\left\{ 1 - pe^2 + \frac{8}{e}(\lambda-\lambda_o) + \frac{4}{\sqrt{e}}\sqrt{\lambda-\lambda_o}\sqrt{1 - \frac{\theta^2}{\theta_c^2}\left[1 - \frac{4}{e}(\lambda-\lambda_o)\right]}\right\} \quad (5.20)$$

$$\ell(\theta) = r_o + \frac{3}{a}\left\{ 1 + \frac{7}{9}pe^2 - \frac{4}{e}(\lambda-\lambda_o) - \frac{2}{\sqrt{e}}\sqrt{\lambda-\lambda_o}\sqrt{1 - \frac{\theta^2}{\theta_c^2}}\right\} \quad (5.21)$$

$$\alpha = \frac{k}{\ell}\,\frac{d\ell}{d\theta} \approx \frac{k}{a\ell}\,\frac{\theta}{\theta_c}\,\frac{\pi e^2\sqrt{6}}{\omega_L}\,\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\theta^2}{\theta_c^2}}} \quad (5.22)$$

$$\frac{1}{N}E = \frac{\omega_L}{4\pi e}\left\{ 1 + \frac{3}{2}pe^2 + \frac{2\pi^2 e^2}{3}\,\frac{\theta^2}{\omega_L^2} - \frac{2}{e}(\lambda-\lambda_o) - \right.$$
$$\left. -\left(2\,\frac{\lambda-\lambda_o}{\lambda_o}\right)^{3/2}\left(1 + \frac{\theta^2}{\theta_c^2}\right)\sqrt{1 - \frac{\theta^2}{\theta_c^2}}\right\} \quad (5.23)$$

$$c_p = \frac{k}{N}\,\frac{\partial \langle H_T \rangle}{\partial\theta} = k\theta\frac{\pi e}{3\omega_L}\left\{ 1 + \frac{4}{\sqrt{e}}\sqrt{\lambda-\lambda_o}\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\theta^2}{\theta_c^2}}}\left(1 + \frac{pe^4}{4}\,\frac{\lambda}{\lambda-\lambda_o}\right)\right\} \quad (5.24)$$

$$\frac{\sqrt{\overline{u_c^2}}}{\ell_c} = \frac{\sqrt{y(\theta_c)}}{a\ell(\theta_c)} \approx \frac{\sqrt{2}}{ar_o + 3} \approx \frac{1}{4}. \quad (5.25)$$

Таким образом, в случае низких температур характер поведения термодинамических величин вблизи критической точки такой же, как и в случае высоких температур, т.е. α , $c_p \to \infty$ при $\theta \to \theta_o$, а E и ℓ конечны при $\theta \lesssim \theta_o$.

Однако обычно $\omega_L \ll D$ и $\lambda \gg 1$, так что имеет смысл исследовать поведение системы при $\theta \ll \omega_L \lessapprox \theta_o$.

В этом случае $y \ll 1$ и решение уравнения (5.16) имеет вид:

$$y \approx \frac{1}{\lambda}\left[1 + \frac{1}{2\lambda} + \left(\frac{\pi^2\theta^2}{3\,\omega_L^2} - \frac{p}{2}\right)\left(1 + \frac{3}{2\lambda}\right)\right]. \tag{5.26}$$

Подставляя это решение в общие формулы для перенормированной частоты (2.14), (3.10), среднего расстояния между атомами (3.8), (3.11) и внутренней энергии (2.26), (3.9), получаем:

$$\epsilon_k^2 = \omega_k^2\left[1 - \frac{\omega_L}{\pi D}\left(1 + \frac{\pi^2}{3}\frac{\theta^2}{\omega_L^2}\right) + p\left(1 + \frac{\omega_L}{2\pi D}\right)\right] \tag{5.27}$$

$$\ell(\theta) = r_o - \frac{r_o}{f} + \frac{3}{2a}\frac{\omega_L}{\pi D}\left(1 + \frac{\pi^2}{3}\frac{\theta^2}{\omega_L^2} - \frac{13}{18}p\right) \tag{5.28}$$

$$\alpha = \frac{k}{\ell}\frac{d\ell}{d\theta} = \frac{k}{a\ell}\frac{\pi}{D}\frac{\theta}{\omega_L} \tag{5.29}$$

$$\frac{1}{N}E = -\frac{D}{2} + \frac{\omega_L}{\pi}\left(1 + \frac{\pi^2}{3}\frac{\theta^2}{\omega_L^2}\right) - \frac{\omega_L^2}{4\pi^2 D}\left(1 - \frac{p}{2} - \frac{\pi^2}{3}\frac{\theta^2}{\omega_L^2}\right) \tag{5.30}$$

$$c_p = \frac{k}{N}\frac{\partial\langle H_r\rangle}{\partial\theta} = k\,\frac{2\pi}{3}\frac{\theta}{\omega_L}\left[1 + \frac{\omega_L}{4\pi D} + (\text{чл.} \sim p\,\theta) + (\text{чл.} \sim p)\right]. \tag{5.31}$$

Отметим, что учёт нулевых колебаний при определении равновесного расстояния между атомами весьма существенен: согласно (5.21) или (5.28) при $\omega_L \approx D$, $(\ell - r_0)/r_0 \approx 1$.

5.3. Уравнение для критической температуры. Как мы показали, в случае фиксированного натяжения решение самосогласованного уравнения для $\overline{u^2}$ (2.20) при определенных значениях параметров становится комплексным, что приводит к неустойчивости цепочки. Это уравнение было решено в предельном случае высоких ($\theta \gg \omega_L$) и низких ($\theta \ll \omega_L$) температур и была определена критическая температура θ_c (5.3) и (5.19). Представляет интерес получить уравнение для критической температуры во всей области изменений параметра $\lambda = \pi D/\omega_L$. Для этого запишем уравнение для $\overline{u^2}$ (2.20) с учётом (3.10) в виде:

$$\lambda a \ln \frac{1}{a^2 - p} = \int_0^{\pi/2} d\phi \sin\phi \, \mathrm{cth}\left(\frac{a\omega_L}{2\theta} \sin\phi \right), \tag{5.32}$$

где $a^2 \equiv f(\theta)/f = e^{-y} + p$.

Дифференцируя это уравнение по a, получим второе уравнение:

$$\lambda \left\{ \frac{2a^2}{a^2 - p} - \ln \frac{1}{a^2 - p} \right\} = \frac{\omega_L}{2\theta} \int_0^{\pi/2} d\phi \frac{\sin^2\phi}{\mathrm{sh}^2\left(\frac{a\omega_L}{2\theta} \sin\phi \right)}. \tag{5.33}$$

Совместное решение этих двух уравнений позволяет найти зависимость $\theta_0(\lambda)$ и $a_0(\lambda)$ во всей области изменения параметра λ: $\lambda_0 < \lambda < \infty$.

Решение этих уравнений возможно провести лишь на вычислительной машине. Предельные же выражения в случае $\lambda \gtrsim \lambda_0$ и $\lambda \gg 1$ были получены ранее:

а) при $0 < (\lambda - \lambda_0) \ll 1$:

$$\frac{\theta_o}{\omega_L} = \frac{\sqrt{6}}{\pi e^{3/2}} \sqrt{\lambda - \lambda_o} \quad ; \quad \lambda_o = \frac{e}{2} \left(1 - \frac{e^2}{2} p \right)$$

$$a_o^2 = \frac{1}{e^2} \left[1 - p e^2 + \frac{8}{e} (\lambda - \lambda_o) \right]; \tag{5.34}$$

б) при $\lambda \gg 1$:

$$\frac{\theta_o}{\omega_L} = \frac{\lambda}{\pi e} \left(1 + p e - \frac{e}{2\pi} \frac{\pi^2}{\lambda^2} \right)$$

$$a_o^2 = \frac{1}{e} \left(1 - \frac{e}{24} \frac{\pi^2}{\lambda^2} \right). \tag{5.35}$$

Таким образом, при $\lambda \to \lambda_o$ $\theta_o \approx \sqrt{\lambda - \lambda_o}$, а при $\lambda \to \infty$ $\theta_o \approx \lambda \to \infty$, т.е. при достаточно большой энергии нулевых колебаний $\omega_L / 2\pi \approx D/e$ цепочка становится неустойчивой, не достигая классического предела $\theta \gg \omega_L$. Перенормированная же силовая постоянная меняется в пределах от $1/e^2$ до $1/e$, что соответствует перенормировке максимальной частоты колебаний ω_L в критической точке в интервале от $\tilde{\omega}_L = \omega_L/e$ при $\lambda \gtrsim \lambda_o$ до $\tilde{\omega}_L = \omega_L/\sqrt{e}$ при $\lambda \gg 1$. При этом параметр Грюнайзена /1/, характеризующий зависимость частоты от средней длины цепочки, может быть представлен в виде:

$$\gamma = - \frac{d \ln \epsilon_k}{d \ln L} = \frac{a \ell}{3} \left(1 - \frac{7}{9} p e^{\gamma} \right) \approx \frac{a \ell (\theta)}{3} . \tag{5.36}$$

Он зависит от температуры ввиду зависимости среднего расстояния между атомами ℓ от температуры θ, и согласно полученным выше выражениям для $\ell(\theta)$, меняется в пределах $1 \leq \gamma \leq 2$ (при $ar_0/3 = 1$).

6 . Обсуждение

Полученная в этой работы неустойчивость линейной цепочки в случае фиксированного внешнего натяжения основывается на псевдогармоническом приближении (2.8), которое является приближением самосогласованного поля и учитывает перенормировку частоты колебаний атомов цепочки в результате усреднения потенциала взаимодействия по смещениям соседних атомов. Учёт процессов распада фононов приведет к дополнительной перенормировке частоты и появится затухание колебаний, что несколько изменит значения полученных критических параметров, а также выражений для энергии и теплоемкости (см. обсуждение в 5.1). Характер же самой особенности должен сохраниться, т.к. относительные смещения атомов в критической точке остаются малыми (см. (5.9) и (5.25)), и поправки второго порядка теории возмушения не должны существенно изменить поведение системы. Учёт этих поправок будет сделан в следующей работе.

В заключение нам хотелось бы поблагодарить С.В.Тябликова и Г.Конвента за плодотворные обсуждения.

Литература

1. *Г. Лейбфрид, В.Людвиг. Теория ангармонических эффектов в кристаллах. Изд. иностранной литературы, Москва (1963).*
2. *A.A.Maradudin, P. A.Flinn, R.A.Coldwell-Horsfall. Ann. of Phys. (N.Y.) 15, 337, 360 (1961).*
3. *K.N.Pathak. Phys. Rev., 139, A 1569 (1965).*

4. Н.М.Плакида, Т.Шиклош. Препринт ОИЯИ Р4-3449.
Acta Phys. Hung. (in print).
5. Н.М.Плакида, Т.Шиклош. Phys. Letters. (в печати).
6. Н.Н.Боголюбов, С.В.Тябликов. ДАН СССР 126, 53 (1959).
7. Д.Н.Зубарев. УФН 71 71 (1960).
8. Я.И. Френкель. Статистическая физика. Изд. АН СССР, Москва-Ленинград (1948).
9. J.S.Dugdale, D.K.C.MacDonald. Phys. Rev., 96, 57 (1954).

Рукопись поступила в издательский отдел
13 февраля 1968 года.