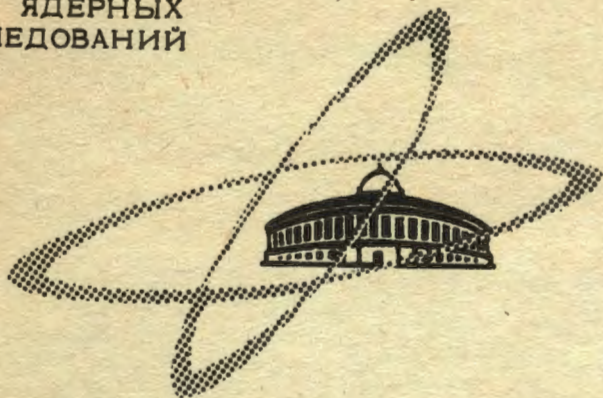


П-371

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна



P4 · 3930

ЛАБОРАТОРИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Н.М.Плакида

УСЛОВИЯ УСТОЙЧИВОСТИ
АНГАРМОНИЧЕСКОГО КРИСТАЛЛА

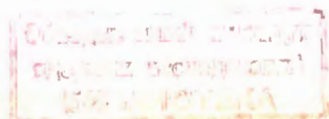
1968

Р4 - 3930

Н.М.Плакида

УСЛОВИЯ УСТОЙЧИВОСТИ
АНГАРМОНИЧЕСКОГО КРИСТАЛЛА

Направлено в ЖЭТФ



74173 нр.
2/12/17

1. Введение

При изучении динамики кристаллических решеток обычно в качестве нулевого приближения выбирают гармоническое приближение, рассматривая ангармонические члены в разложении потенциальной энергии как малое возмущение. Однако в целом ряде случаев, например, при достаточно большой энергии нулевых колебаний или в случае температур, близких к температуре плавления, такое рассмотрение оказывается слишком грубым.

В связи с этим М. Борном^{/1/} был предложен метод, позволяющий учитывать самосогласованным образом влияние ангармонических членов на динамику решетки. В дальнейшем этот метод был использован в работах^{/2/} для изучения динамики сильно ангармонических кристаллов при нулевой температуре. В последнее время в ряде работ (см. напр.^{/3-6/}) этот подход получил дальнейшее развитие и обоснование.

В работе^{/6/} был предложен метод самосогласованного определения частот колебаний решетки и их затухания при учёте ангармонизмов высших порядков с помощью теории возмущений для двухвременных функций Грина. При этом было отмечено, что метод может быть полезен при изучении областей неустойчивости решетки, приводящей к фазовым переходам. В работе^{/7/} с помощью этого метода была обнаружена неустойчивость одномерной решетки, обусловленная ангармонизмом колебаний атомов.

В предлагаемой работе на основе подхода, развитого в^{/6/}, исследуется вопрос об устойчивости трехмерной ангармонической решетки в приближении самосогласованного поля. В разделе 2 формулируется общий ме-

тод получения самосогласованной системы уравнений для произвольной решетки. Решение этой системы уравнений рассматривается в разделе 3 на примере простой модели гранецентрированной кубической решетки с взаимодействием между ближайшими соседями: находятся критические параметры, определяющие область устойчивости решетки, и исследуется поведение термодинамических величин вблизи критической точки.

2. Самосогласованная система уравнений в псевдогармоническом приближении

2.1. Рассмотрим простую решетку, состоящую из N атомов с массой M , гамильтониан которой может быть записан в общем виде:

$$H = \sum_{\ell} \frac{\vec{P}_{\ell}^2}{2M} + U(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N), \quad (2.1)$$

где $\vec{P}_{\ell}, \vec{R}_{\ell}$ - операторы импульса и координаты атома в узле ℓ . Действие внешних сил, деформирующих решетку кристалла в линейном приближении, может быть описано гамильтонианом

$$H_1 = \sum_{\ell} \vec{F}_{\ell} \cdot \vec{R}_{\ell} \quad (2.2)$$

Введем операторы смещений атомов u_{ℓ}^a из положений равновесия ℓ_a согласно определению:

$$R_{\ell}^a = \langle R_{\ell}^a \rangle + u_{\ell}^a \equiv \ell_a + u_{\ell}^a, \quad (2.3)$$

где статистическое усреднение проводится с полным гамильтонианом:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H} &= \mathcal{H} + \mathcal{H}_1 \\
 \langle \dots \rangle &= Z^{-1} \text{Sp} \left(e^{-\frac{\mathcal{H}}{T}} \dots \right), \quad Z = \text{Sp} \left(e^{-\frac{\mathcal{H}}{T}} \right).
 \end{aligned}
 \tag{2.4}$$

T – температура в энергетических единицах. Равновесные положения атомов l_α могут быть определены из условий равновесия решетки при наличии внешних сил/8/:

$$\delta Z / \delta u_{\alpha\beta} = 0,$$

где $u_{\alpha\beta}$ – тензор деформации: $\delta l_\alpha = u_{\alpha\beta} l_\beta$. При этом внешние силы F_ℓ^α могут быть связаны с тензором напряжений $\sigma_{\alpha\beta}$ (ср. с/4/):

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \sum_\ell F_\ell^\alpha l_\beta = \frac{1}{V} \sum_\ell \left\langle \frac{\partial U}{\partial R_\ell^\alpha} \right\rangle l_\beta, \quad (V = Nv). \tag{2.5}$$

В частности, изотропное давление P определяется уравнением состояния:

$$P = -\frac{1}{3} \sum_\alpha \sigma_{\alpha\alpha} = -\frac{1}{3V} \sum_{\ell,\alpha} \left\langle \frac{\partial U}{\partial R_\ell^\alpha} \right\rangle l_\alpha \tag{2.6}$$

Таким образом, u_ℓ^α в (2.3) – малые смещения, вызванные тепловыми колебаниями атомов, так что потенциальная энергия кристалла может быть разложена в ряд по смещениям:

$$U = U_0(\vec{l}_1, \dots, \vec{l}_N) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{(1..n)} \Phi_{1..n} u_1 \dots u_n, \tag{2.7}$$

где для сокращения записи мы ввели $u_1 = u_{l_1}^{\alpha_1}, \dots$, а также

$$\Phi_{1 \dots n} \equiv \Phi_{\ell_1 \dots \ell_n}^{\alpha_1 \dots \alpha_n} = \left[\frac{\partial^n}{\partial R_{\ell_1}^{\alpha_1} \dots \partial R_{\ell_n}^{\alpha_n}} U \right]_{u_i=0}$$

2.2. Вычисление свободной энергии ангармонического кристалла оказывается весьма сложной задачей (см. /3,4/), и поэтому для определения необходимых статистических средних мы воспользуемся методом двухвременных функций Грина /9/. Рассмотрим однофононную функцию Грина в координатном представлении:

$$G_{\ell\ell'}^{\alpha\beta}(t-t') \equiv \langle\langle u_{\ell}^{\alpha}(t); u_{\ell'}^{\beta}(t') \rangle\rangle = \quad (2.8)$$

$$= -i \theta(t-t') \langle [u_{\ell}^{\alpha}(t), u_{\ell'}^{\beta}(t')] \rangle,$$

где $u_{\ell}^{\alpha}(t)$ - гейзенберговское представление оператора смещения с полным гамильтонианом (2.4). Учитывая трансляционную инвариантность системы, фурье-представление функции Грина (2.8) запишем в виде:

$$G_{\ell\ell'}^{\alpha\beta}(t-t') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega(t-t')} G_{\ell\ell'}^{\alpha\beta}(\omega),$$

$$G_{\ell\ell'}^{\alpha\beta}(\omega) = \frac{1}{NM} \sum_{\vec{k}_{j,j'}} e_{\vec{k}_j}^{\alpha} e_{\vec{k}_{j'}}^{\beta} e^{i\vec{k}(\vec{\ell}-\vec{\ell}')} G_{\vec{k}_{j,j'}}(\omega), \quad (2.9)$$

где векторы $\vec{e}_{\vec{k}_j}$, которые будут определены ниже, образуют полный и ортонормированный базис:

$$\sum_j e_{\vec{k}_j}^{\alpha} e_{\vec{k}_j}^{\beta} = \delta_{\alpha,\beta}, \quad \sum_{\alpha} e_{\vec{k}_j}^{\alpha} e_{\vec{k}_{j'}}^{\alpha} = \delta_{j,j'} \quad (2.10)$$

Функция Грина (2.8) описывает линейную по смещениям атомов реакцию системы на действие внешнего возмущения; при этом полюса функции

Грина $G_{\mathbf{k}j_i}(\omega)$ определяют спектр коллективных возбуждений системы - энергию однофононных возбуждений.

Перейдем к определению функции Грина. Пользуясь уравнениями движения для гейзенберговских операторов $u_\ell^a(t)$ и $P_\ell^a(t)$ $x/$

$$i \frac{\partial}{\partial t} u_\ell^a(t) = \frac{i}{M} P_\ell^a(t), \quad (2.11)$$

$$i \frac{\partial}{\partial t} i P_\ell^a(t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{\ell_1 \dots \ell_n} \Phi_{\ell_1 \dots \ell_n}^a u_1 \dots u_n - F_\ell^a,$$

получаем уравнение для функции Грина в виде:

$$-M \frac{\partial^2}{\partial t^2} G_{\ell\ell'}^{\alpha\beta}(t-t') = \delta_{\ell\ell'} \delta_{\alpha,\beta} \delta(t-t') + \quad (2.12)$$

$$+ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{\ell_1 \dots \ell_n} \Phi_{\ell_1 \dots \ell_n}^a \ll u_1(t) \dots u_n(t); u_{\ell'}^\beta(t') \gg.$$

Очевидно, что многофононная функция Грина в правой части (2.12), где n сколь угодно велико, не может быть определена точно. Поэтому в качестве приближения можно представить многофононную функцию Грина в виде кумулянтного разложения по функциям Грина более низкого порядка^{16/}. Рассмотрим здесь простейшее приближение, которое не учитыва-

$x/$ Заметим, что условия равновесия решетки (2.5) непосредственно следуют из усредненных уравнений движения:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \langle i P_\ell^a(t) \rangle = 0.$$

ет процессов распада фононов, принимая во внимание лишь перенормировку частоты колебаний атомов в самосогласованном поле; это приближение удобно назвать псевдогармоническим. Оно имеет вид:

$$\langle\langle u_1 \dots u_n ; u_{\ell'}^{\beta}(t, \gamma) \rangle\rangle \approx \sum_{j=1}^n \langle\langle u_j ; u_{\ell'}^{\beta}(t, \gamma) \rangle\rangle \langle\langle \prod_{i \neq j}^n u_i \rangle\rangle. \quad (2.13)$$

Подставляя (2.13) в уравнение (2.12) и переходя к фурье-представлению по времени согласно (2.9), получаем уравнение для функции Грина того же вида, что и в гармоническом приближении:

$$M \omega^2 G_{\ell \ell'}^{\alpha \beta}(\omega) = \delta_{\ell, \ell'} \delta_{\alpha \beta} + \sum_m \bar{\Phi}_{\ell m}^{\alpha \gamma} G_{m \ell'}^{\gamma \beta}(\omega), \quad (2.14)$$

но с перенормированной - псевдогармонической матрицей силовых постоянных:

$$\begin{aligned} \bar{\Phi}_{\ell m}^{\alpha \gamma} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{(1..n)} \Phi_{\ell m 1..n}^{\alpha \gamma} \langle u_1 \dots u_n \rangle = \\ &= \left\langle \frac{\partial^2}{\partial R_{\ell}^{\alpha} \partial R_m^{\gamma}} U \right\rangle. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Переходя к пространственному фурье-разложению функции Грина (2.9) и учитывая условия ортонормированности (2.10), решаем уравнение (2.14). Фурье-образ функции Грина имеет вид:

$$G_{\vec{k} j j'}^{\alpha \beta}(\omega) = \delta_{j, j'} (\omega^2 - \epsilon_{\vec{k} j}^2)^{-1}, \quad (2.16)$$

где частота $\epsilon_{\vec{k}_j}$ и векторы $\vec{e}_{\vec{k}_j}$ определяются из уравнения на собственные значения:

$$M \epsilon_{\vec{k}_j}^2 e_{\vec{k}_j}^{\alpha} = \sum_m \Phi_{0m}^{\alpha\beta} e^{i\vec{k}_m} e_{\vec{k}_j}^{\beta} \quad (2.17)$$

Чтобы замкнуть систему уравнений, необходимо еще выразить статистическое среднее от произведения n операторов ($n > 2$) в (2.15) через парную корреляционную функцию, которая, согласно спектральной теореме^{/9/}, определяется функцией Грина:

$$\begin{aligned} \langle u_{\vec{l}}^{\alpha} u_{\vec{l}'}^{\beta} \rangle &= -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{1 - e^{-\frac{\omega}{T}}} \text{Im} G_{\vec{l}\vec{l}'}^{\alpha\beta}(\omega + i\delta) = \\ &= \frac{1}{MN} \sum_{\vec{k}_j} e_{\vec{k}_j}^{\alpha} e_{\vec{k}_j}^{\beta} e^{i\vec{k}_j(\vec{l}-\vec{l}')} \frac{1}{2\epsilon_{\vec{k}_j}} \text{cth} \frac{\epsilon_{\vec{k}_j}}{2T} . \end{aligned} \quad (2.18)$$

Разбивая статистическое среднее от произведения n операторов на произведение парных корреляционных функций как в приближении для функции Грина (2.13), получим:

$$\langle u_1 \dots u_n \rangle = \delta_{n,2s} (2s-1)!! \prod_{i=1}^s \langle u_{2i-1} u_{2i} \rangle , \quad (2.19)$$

где $(2s-1)!!$ - произведение нечётных чисел от 1 до $2s-1$. При этом, очевидно, псевдогармоническая силовая матрица (2.15) будет определяться всеми чётными членами в разложении потенциальной энергии (2.7), а уравнение состояния (2.6) - всеми нечётными. Следовательно, частота колебаний решетки в псевдогармоническом приближении будет зависеть

от температуры T не только благодаря температурной зависимости равновесных расстояний между атомами согласно уравнению состояния (2.6), как это принимается в квазигармоническом приближении^{/8/}, но также и за счёт вклада в энергию взаимодействия всех чётных ангармонизмов. Чтобы учесть перенормировку энергии фононов за счёт нечётных ангармонизмов, необходимо рассмотреть второй порядок теории возмущения для массового оператора, как это сделано в работе^{/6/}, что потребует введения функции Грина от трех операторов смещения. Это приводит к значительному усложнению системы уравнений и будет рассмотрено в отдельной работе.

2.3. Особенно простой вид самосогласованная система уравнений принимает в случае парных сил взаимодействия между атомами, который и будет дальше рассматриваться:

$$U(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) = \frac{1}{2} \sum_{\ell \neq m} \phi(\vec{R}_\ell - \vec{R}_m). \quad (2.20)$$

Уравнение на собственные частоты (2.17) принимает вид

$$M \epsilon_{\vec{k}j}^2 e^{i\vec{k}\vec{r}_j} = \sum_{\ell} (1 - e^{i\vec{k}\vec{\ell}}) e_{\vec{k}j}^{\beta} \frac{\partial^2}{\partial \ell_\alpha \partial \ell_\beta} \bar{\phi}(\vec{\ell}), \quad (2.21)$$

где $\bar{\phi}(\vec{\ell} - \vec{m}) = \langle \phi(\vec{R}_\ell - \vec{R}_m) \rangle$ - самосогласованный потенциал парных сил. Наиболее простой вид ему можно придать, если воспользоваться разложением потенциала в интеграл Фурье:

$$\phi(\vec{R}_\ell - \vec{R}_m) = \sum_{\vec{q}} \phi(\vec{q}) e^{i\vec{q}(\vec{\ell} - \vec{m})} e^{i\vec{q}(\vec{u}_\ell - \vec{u}_m)} \quad (2.22)$$

$$\phi(\vec{q}) = \frac{1}{V} \int d^3R e^{-i\vec{q}\vec{R}} \phi(\vec{R}).$$

Интегрирование проводится по всему объему кристалла $V = Nv$. Вычисляя статистическое среднее в разложении (2.22) согласно (2.19), получим

$$\langle \exp \{ i \vec{q} (\vec{u}_\ell - \vec{u}_m) \} \rangle = \exp \left\{ -\frac{1}{2} \langle [\vec{q} (\vec{u}_\ell - \vec{u}_m)]^2 \rangle \right\},$$

где корреляционная функция смещений атомов, согласно (2.18), имеет вид

$$\langle [\vec{q} (\vec{u}_\ell - \vec{u}_m)]^2 \rangle = \frac{2}{NM} \sum_{\vec{k}_j} 2 \sin^2 \frac{\vec{k}(\vec{\ell} - \vec{m})}{2} \cdot \frac{(\vec{q} \vec{e}_{\vec{k}_j})^2}{2 \epsilon_{\vec{k}_j}} \operatorname{cth} \frac{\epsilon_{\vec{k}_j}}{2T}. \quad (2.23)$$

В случае кубической симметрии кристалла она не зависит от направления вектора \vec{q} и может быть представлена в виде

$$\langle [\vec{q} (\vec{u}_\ell - \vec{u}_m)]^2 \rangle = q^2 \frac{\langle [(\vec{\ell} - \vec{m})(\vec{u}_\ell - \vec{u}_m)]^2 \rangle}{|\vec{\ell} - \vec{m}|^2} \equiv q^2 \overline{u^2(\vec{\ell} - \vec{m})}.$$

В этом случае легко выполнить обратное фурье-преобразование и записать самосогласованный потенциал в виде:

$$\tilde{\phi}(\vec{\ell} - \vec{m}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3 R e^{-\frac{R^2}{2}} \phi(\vec{\ell} - \vec{m} + \vec{R} \sqrt{u^2(\vec{\ell} - \vec{m})}). \quad (2.24)$$

Как видно, интегрирование в (2.24) благодаря функции $\exp(-R^2/2)$ распространяется на малую область пространства, определяемую средними колебаниями атомов вблизи их положений равновесия. Поэтому при определении самосогласованного потенциала важен лишь вид парного потенциала вблизи дна потенциальной ямы. Случай потенциалов с твердой сердцевиной требует отдельного рассмотрения.

Равновесные состояния между атомами ℓ определяются из уравнения состояния (2.6):

$$P = - \frac{1}{3v} \sum_{\ell} \ell \bar{\phi}'(\ell). \quad (2.25)$$

Внутренняя энергия, определяющая тепловые величины, в нашем приближении в случае парных сил имеет вид:

$$E = \langle H \rangle = \sum_{k,j} \frac{\epsilon_{kj}}{4} \operatorname{cth} \frac{\epsilon_{kj}}{2T} + \frac{N}{2} \sum_{\ell} \bar{\phi}(\ell). \quad (2.26)$$

Таким образом, самосогласованная система уравнений для частоты колебаний решетки (2.17) или (2.21), матрицы силовых постоянных (2.15) или самосогласованного потенциала (2.24) и парной корреляционной функции (2.18) или (2.23), позволяет исследовать свойства сильно ангармонического кристалла в широком интервале температуры и внешнего давления. Подобная же система уравнений была получена в работах^{/3-5/} другими методами.

Однако эта система уравнений имеет действительные решения лишь при определенных значениях температуры, давления и параметров связи атомов в решетке, которые определяют область устойчивости кристалла. В следующем разделе на примере простой модели мы исследуем область устойчивости кристаллической решетки.

3. Условия устойчивости ангармонической решетки с ближкодействием

В этом разделе мы рассмотрим простую модель гранецентрированной кубической решетки с взаимодействием между ближайшими соседями, поскольку решение самосогласованной системы уравнений, полученной выше, может быть найдено для этой модели в явном виде. Эта модель удобна

также тем, что свойства ее в гармоническом приближении хорошо известны (см. /8/), а роль ангармонических эффектов в рамках обычной теории возмущения подробно была рассмотрена в работах /10/.

3.1. Предположим, что внешнее давление достаточно мало ($P \ll 10^4$ атм), так что среднее расстояние между ближайшими соседями ℓ мало отличается от ℓ_0 - равновесного расстояния при нулевом давлении; согласно (2.25), оно определяется из условия

$$\bar{\phi}'(\ell_0) = 0. \quad (3.1)$$

При этом для давления P в линейном приближении по $(\ell - \ell_0)$ получаем

$$P = - \frac{z \ell_0}{6 v_0} \bar{\phi}''(\ell_0) (\ell - \ell_0), \quad (3.2)$$

где z - число ближайших соседей (для гранецентрированной кубической решетки) $z = 12$, $v_0 = \ell_0^3 / \sqrt{2}$, период кубической решетки $d_0 = \ell_0 \sqrt{2}$.

Рассмотрим уравнение (2.21) для собственных частот. Учитывая (3.1), (3.2) для псевдогармонической силовой постоянной, получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial \ell_\alpha \partial \ell_\beta} \bar{\phi}(\ell) &= \frac{\ell_\alpha \ell_\beta}{\ell^2} \left[\bar{\phi}''(\ell) - \frac{1}{\ell} \bar{\phi}'(\ell) \right] + \frac{\delta_{\alpha\beta}}{\ell} \bar{\phi}'(\ell) \approx \\ &\approx \frac{\ell_\alpha \ell_\beta}{\ell^2} \bar{\phi}''(\ell_0) \left[1 - P \frac{6 v_0}{z \ell_0} \frac{\bar{\phi}'''(\ell_0)}{[\bar{\phi}''(\ell_0)]^2} \right] \equiv \frac{\ell_\alpha \ell_\beta}{\ell^2} f(T, \ell), \end{aligned} \quad (3.3)$$

где мы пренебрегли членами порядка $\bar{\phi}''(\ell_0) / \ell_0 \bar{\phi}'''(\ell_0) \approx 1/10$, как это обычно принимается /10/. Следовательно, уравнение на собственные частоты можно записать в виде:

$$\epsilon_{\vec{k}_j}^2 = \frac{f(T, \ell)}{M} \sum_{\vec{\ell}} \frac{(\vec{\ell} \cdot \vec{e}_{\vec{k}_j})^2}{\ell^2} 2 \sin^2 \frac{\vec{k} \cdot \vec{\ell}}{2} \equiv a^2 \omega_{\vec{k}_j}^2, \quad (3.4)$$

где $\omega_{\vec{k}_j}$ — частота колебаний в гармоническом приближении с силовой постоянной $f = f(T, \ell)/a^2$, т.е. в данной модели псевдогармоническая перенормировка $a^2(T)$ сводится только к перенормировке силовой постоянной и не зависит от (\vec{k}_j) .

Поскольку корреляционная функция смещений ближайших соседей, согласно (2.23), зависит лишь от расстояния ℓ между атомами, мы можем, пользуясь уравнением (3.4), записать ее в виде:

$$\begin{aligned} \overline{u^2(\ell)} &= \frac{1}{z} \sum_{\vec{\ell}} \frac{1}{\ell^2} \langle [\vec{\ell} \cdot (\vec{u}_{\vec{\ell}} - \vec{u}_0)]^2 \rangle = \\ &= \frac{1}{z a^2 f} \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}_j} a \omega_{\vec{k}_j} \operatorname{cth} \frac{a \omega_{\vec{k}_j}}{2 T}. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Выражение для внутренней энергии, согласно (2.26) и с учётом (3.5), может быть представлено в виде

$$\frac{1}{N} E = \frac{z}{2} \left\{ \frac{1}{2} f a^2 \overline{u^2(\ell)} + \bar{\phi}(\ell_0) \right\}. \quad (3.6)$$

3.2. Решение самосогласованной системы уравнений (3.1)–(3.5) можно получить в явном виде, если известен вид парного потенциала взаимодействия в (2.20), определяющего самосогласованный потенциал (2.24). Поскольку в нашем случае при интегрировании в (2.24) существенный

вклад в интеграл дает лишь область потенциала вблизи дна потенциальной ямы, результаты последующих вычислений не должны быть критичны к конкретному выбору потенциала. Нам будет удобно здесь воспользоваться модельным потенциалом Морзе в виде [10]:

$$\phi(R) = D \left[\left(e^{-a(R-r_0)} - 1 \right)^2 - 1 \right], \quad (3.7)$$

где D - глубина потенциальной ямы, r_0 - равновесное расстояние между атомами в гармоническом приближении: $\phi'(r_0) = 0$; гармоническая силовая постоянная $f = \phi''(r_0) = 2Da^2$. Выполняя в (2.24) интегрирование по углам и подставляя (3.7), получаем:

$$\begin{aligned} \bar{\phi}(\ell) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\frac{x^2}{2}} \left(1 + x \frac{\sqrt{u^2(\ell)}}{\ell} \right) \phi\left(\ell + x\sqrt{u^2(\ell)}\right) = \\ &= D \left[e^{-2a(\ell-r_0)} e^{2y} \left(1 - \frac{2y}{al} \right) - 2e^{-a(\ell-r_0)} e^{\frac{y}{2}} \left(1 - \frac{y}{al} \right) \right], \end{aligned} \quad (3.8)$$

где $y = a^2 u^2(\ell)$. Пользуясь этим выражением, для (3.1)-(3.3), (3.6), приближенно находим:

$$\ell_0 = r_0 + \frac{3}{2a} y \quad (3.9)$$

$$P = - \frac{z \ell_0}{6 v_0} f e^{-y} (\ell - \ell_0) \quad (3.10)$$

$$\alpha^2 = \frac{f(T, \ell)}{f} = e^{-y} + p \quad (3.11)$$

$$\frac{1}{N} E = -\frac{z}{2} D \{ e^{-y} (1-y) - p y \}, \quad (3.12)$$

где $p = P(18 v_0 a / z \ell_0 f) = P(3 \ell_0^2 a / 2 \sqrt{2} f) \ll 1$ - малое безразмерное давление. Уравнение, определяющее $y = a^2 u^3(\ell)$, согласно (3.5), имеет вид:

$$z D a^2 y = \epsilon(T) \equiv \frac{1}{N} \sum_{kj} \frac{a \omega_{kj}}{2} \operatorname{cth} \frac{a \omega_{kj}}{2T}, \quad (3.13)$$

где $\epsilon(T)$ - средняя энергия тепловых колебаний на атом. Рассмотрим далее отдельно случай высоких и низких температур, когда $\epsilon(T)$ может быть приближенно вычислено.

3.3. Высокие температуры: $T \gg \omega_L$, где $\omega_L = (8 f / M)^{1/2}$ - максимальная частота колебаний решетки в гармоническом приближении. Разлагая котангенс в (3.13) и выполняя суммирование по (kj) в первых двух членах разложения, получаем

$$\epsilon(T \gg \omega_L) \approx 3T(1 + a^2 \beta), \quad \beta = \frac{1}{24} \frac{\omega_L^2}{T^2}. \quad (3.14)$$

В результате этого уравнение для y с учётом (3.11) в линейном приближении по $p \ll 1$, $\beta \ll 1$ принимает вид:

$$\lambda_1 y = e^y (1 - p e^y) + \beta, \quad (3.15)$$

где $\lambda_1 = z D / 3T = 4D / T = M \omega_L^2 / 4 a^2 T$. Как видно, действительное решение этого уравнения существует лишь при температуре $T \leq T_0$,

т.е. критической температуре. Ее можно определить, дифференцируя (3.15) по y и решая полученное уравнение совместно с (3.15); вычисления дают:

$$T_0 = \frac{zD}{3e} (1 - \beta_0 + \epsilon p), \quad \beta_0 = \frac{1}{24} \cdot \frac{\omega_L^2 / e}{T_0^2} \quad (3.16)$$

Вблизи критической температуры $T \lesssim T_0$ решение для y в пренебрежении членами $(T_0 - T)^{3/2}$ имеет вид:

$$y = 1 + \epsilon p + \beta_0 - \left(1 + \frac{3}{2} \epsilon p - \frac{1}{2} \beta_0\right) \sqrt{2\left(1 - \frac{T}{T_0}\right) + 3\beta_0\left(1 - \frac{T}{T_0}\right)}. \quad (3.17)$$

(Второе решение $y > y(T_0)$ не имеет физического смысла). Частота колебаний, согласно (3.4), при $T \lesssim T_0$ равна

$$\epsilon_{kj}^2 = \frac{\omega_{kj}^2}{e} \left\{ 1 - \epsilon p - \beta_0 + \sqrt{2\left(1 - \frac{T}{T_0}\right) + \left(1 - \frac{T}{T_0}\right)} \right\}, \quad (3.18)$$

т.е. при $T > T_0$ становится комплексной, что означает неустойчивость решетки: смещения атомов из положений равновесия неограниченно возрастают с ростом времени. Таким образом, если средняя кинетическая энергия тепловых колебаний $3T/2$ становится больше энергии связи на атом в самосогласованном поле $zD/2e$, решетка становится неустойчивой. Подобные же результаты ранее были получены для одномерной решетки^{/7/}.

Среднее расстояние между атомами ℓ (3.9) и внутренняя энергия (3.12):

$$\frac{1}{N} E \approx -3T_0 \left(1 - \frac{T}{T_0}\right) - \frac{3}{2} T_0 \sqrt{2\left(1 - \frac{T}{T_0}\right)} \quad (3.19)$$

при $T \leq T_0$ остаются конечными, но коэффициент линейного расширения

$$\alpha_T = k \frac{1}{l_0} \frac{\partial l_0}{\partial T} = \frac{3k}{2al_0} \frac{1}{T_0} \frac{1}{\sqrt{2(1 - \frac{T}{T_0})}} \quad (3.20)$$

и теплоемкость при постоянном давлении

$$c_P = \frac{k}{N} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P + P v_0 3\alpha_T \approx 3k \left(1 + \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{2(1 - \frac{T}{T_0})}} \right) \quad (3.21)$$

неограниченно возрастают при $T \rightarrow T_0$. Относительное смещение атомов в критической точке, однако, мало

$$\sqrt{\gamma_0} = \frac{\sqrt{u_0^2}}{l_0} = \frac{\sqrt{y_0}}{al_0} \approx \frac{1}{ar_0 + \frac{3}{2}} \approx \frac{1}{4}, \quad (3.22)$$

т.е. неустойчивость решетки возникает при весьма малых относительных отклонениях атомов из положений равновесия. Следовательно, разложение потенциальной энергии в ряд по смещениям (2.3) справедливо вплоть до критической температуры T_c .

Заметим, что соотношение (3.16) для критической температуры может быть записано в виде:

$$\omega_L^2 = \frac{4e}{\gamma_0} \frac{T_0}{M l^2} \approx 1,3 \cdot 10^2 \frac{T_0}{M l^2}, \quad (3.23)$$

что соответствует соотношению Линдемана, связывающему дебаевскую частоту и температуру плавления (см. /8/). При этом критическая темпе-

ратура оказывается в 3 - 4 раза выше температуры плавления. В связи с этим отметим, что неустойчивость решетки выше критической температуры означает абсолютную неустойчивость динамической системы; плавление же наступает раньше, когда энергетически выгоднее оказывается неупорядоченная фаза. Для определения этой температуры, однако, необходимо вычислить свободную энергию неупорядоченной фазы, что представляется в настоящее время весьма трудной задачей. Итак, полученное значение критической температуры можно считать верхней границей температуры плавления.

3.4. Низкие температуры: $T \ll \omega_L$. Выполняя приближенное интегрирование в (3.13) так же, как и в гармоническом приближении (см./10/), получаем

$$\epsilon(T \ll \omega_L) \approx \epsilon_0 \alpha \left(1 + \frac{1}{\alpha^4} \eta \right), \quad \eta = \frac{3\pi^4}{5} \frac{T^4}{\omega_D^4}, \quad (3.24)$$

где $\epsilon_0 \approx 1,02 \omega_L$ - энергия нулевых колебаний на атом и $\omega_D \approx 1,05 \omega_L$ - дебаевская энергия в гармоническом приближении (см./10/). В результате уравнение (3.13) для $y = a^2 \frac{u^2(\ell)}{u^2}$ с учётом (3.11) в линейном приближении по $p \ll 1, \eta \ll 1$ принимает вид

$$\lambda y = \frac{y}{\alpha^2} \left(1 - \frac{1}{2} p e^y + \eta e^{2y} \right), \quad (3.25)$$

где $\lambda = zD / \epsilon_0$ - безразмерный параметр связи атомов в решетке. Действительное решение этого уравнения существует лишь при $\lambda > \lambda_0$ и $T < T_0$, где критические параметры

$$\lambda_0 = \frac{\alpha}{2} \left(1 - \frac{1}{2} \alpha^2 p \right) \quad (3.26)$$

$$T_0 = \frac{\omega_D}{e} \left[\frac{10}{3\pi^4 e} (\lambda - \lambda_0) \right]^{1/4} \approx \frac{\omega_D}{\pi e} (\lambda - \lambda_0)^{1/4}, \quad (3.27)$$

Вблизи критической температуры решение для y в пренебрежении членами $(T_0 - T)^{3/2}$ имеет вид

$$y = 2 \left\{ 1 + e^2 p - \frac{T^4}{T_0^4} \frac{8}{e} (\lambda - \lambda_0) - 2(1 + 2e^2 p - 24 \frac{\lambda - \lambda_0}{e}) \sqrt{\frac{\lambda - \lambda_0}{e} \left(1 - \frac{T^4}{T_0^4} \right)} \right\}. \quad (3.28)$$

Частота колебаний (3.4) при $T \lesssim T_0$ имеет вид:

$$\epsilon_{\vec{k}j}^2 \approx \frac{\omega_{\vec{k}j}^2}{e^2} \left\{ 1 - 2e p + 4 \sqrt{\frac{\lambda - \lambda_0}{e} \left(1 - \frac{T^4}{T_0^4} \right)} \right\}, \quad (3.29)$$

т.е. при $T > T_0$ или $\lambda < \lambda_0$ становится комплексной, как и в случае высоких температур. Таким образом, если перенормированная энергия нулевых колебаний $\epsilon_0 / 4e$ становится больше энергии связи на атом в самосогласованном поле $zD / 2e^2$, решетка становится неустойчивой и при нулевой температуре: λ_0 - минимальное значение параметра связи для устойчивой решетки. Подобные же результаты были ранее получены для одномерной решетки/7/.

Поведение термодинамических величин в случае низких температур такое же, как и в случае высоких температур. Среднее расстояние между атомами ℓ (3.9) и внутренняя энергия (3.12)

$$\frac{1}{N} E \approx \frac{\epsilon_0}{4e} \left\{ 1 - \frac{8}{e} (\lambda - \lambda_0) \left[\left(1 - \frac{T^4}{T_0^4} \right) + 8 \sqrt{\frac{\lambda - \lambda_0}{e} \left(1 - \frac{T^4}{T_0^4} \right)} \right] \right\} \quad (3.30)$$

при $T \leq T_0$ и $\lambda \geq \lambda_0$ остаются конечными. Коэффициент линейного расширения

$$\alpha_T = \frac{k}{l_0} \frac{\partial l_0}{\partial T} = \frac{3k}{al} \cdot 4 \frac{T^3}{T_0^4} \sqrt{\frac{\lambda - \lambda_0}{e(1 - T^4/T_0^4)}} \quad (3.31)$$

и теплоемкость при постоянном давлении

$$c_P = k \left(\frac{T}{\omega_D/e} \right)^3 \frac{12\pi^4}{5} \left(1 + 4 \sqrt{\frac{\lambda - \lambda_0}{e(1 - T^4/T_0^4)}} \right) \quad (3.32)$$

неограниченно возрастают при $T \rightarrow T_c$. Относительное смещение атомов в критической точке также мало:

$$\sqrt{\gamma_0} = \frac{\sqrt{u_0^2}}{l_0} = \frac{\sqrt{y_0}}{al_0} = \frac{\sqrt{2}}{a\tau_0 + 3} = \frac{1}{4} \quad (3.33)$$

Соотношение типа Линдемана в предельном случае низких температур $T_0 \ll \omega_D$ имеет вид

$$\omega_D = \frac{4e}{3\gamma_0} \frac{1}{Ml^2} \left[1 + \frac{2\pi^4}{e} \left(\frac{T_0}{\omega_D/e} \right)^4 \right] \quad (3.34)$$

Как и в случае высоких температур, оно определяет верхний предел температуры плавления для "квантовых кристаллов" с большой энергией нулевых колебаний.

4. Обсуждение

Как было показано выше, неустойчивость решетки возникает, когда энергия тепловых колебаний атомов становится больше энергии связи атомов в самосогласованном поле. При вычислении критических параметров, определяющих область устойчивости решетки, были использованы различные приближения: псевдогармоническое приближение для функций Грина, приближение парных сил и взаимодействия ближайших соседей и др., поэтому значения параметров являются только оценочными. Однако явление неустойчивости ангармонической решетки не зависит от конкретных приближений и качественно его можно пояснить следующим образом. Рассмотрим тождество

$$\frac{\partial}{\partial t} \sum_{\ell} \langle u_{\ell}^{\alpha} p_{\ell}^{\alpha} \rangle = 0,$$

откуда, пользуясь уравнениями движения (2.11), получаем равенство:

$$2\bar{K} = \sum_{\ell} \langle u_{\ell}^{\alpha} p_{\ell}^{\alpha} \rangle = \sum_{\ell} \langle u_{\ell}^{\alpha} \frac{\partial U}{\partial R_{\ell}^{\alpha}} \rangle = \sum_{\ell, m} \bar{\Phi}_{\ell m}^{\alpha\beta} \langle u_{\ell}^{\alpha} u_{m}^{\beta} \rangle. \quad (4.1)$$

Это условие равенства средней кинетической \bar{K} и потенциальной энергии колебаний кристалла обеспечивает финитность движения атомов решетки вблизи положений равновесия. В гармоническом приближении, когда $\Phi_{nm}^{\alpha\beta}$ — постоянная, не зависящая от температуры, уравнение (4.1) всегда имеет решение. При учёте ангармонических членов в разложении потенциальной энергии $\bar{\Phi}_{nm}^{\alpha\beta}$ становится функцией температуры, уменьшающейся с ее ростом, и при некоторой температуре T_0 правая часть (4.1) достигает максимально возможного значения. Выше этой температуры средняя кинетическая энергия превышает среднюю потенциальную, так что движение атомов становится нелокализованным и система теряет устойчивость. В более сложных случаях, например, для решетки с базисом, возможна потеря устойчивости для определенных оптических ветвей коллек-

тивных возбуждений/11/. Рассмотрение этих возможностей, а также учёт затухания фононов будет проведено в следующих работах.

В заключение мне бы хотелось отметить, что тема этой работы была предложена С.В.Тябликовым и многократно с ним обсуждалась. Мне бы хотелось также поблагодарить Т.Шиклоша за обсуждения.

Л и т е р а т у р а

1. M. Born, *Festschrift Acad. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl.*, 1, 1951.
2. D.J. Hooton, *Phil. Mag.* (7), 46, 422, 433, 1955.
Phil. Mag. (8) 3, 49, 1958.
3. H. Horner, *Zs. f. Phys.*, 205, 72, 1967.
4. W. Götze, *Phys. Rev.*, 156, 951, 1967.
5. N. S. Gillis, N.R. Werthamer, T.R. Kohler, *Phys. Rev.*, 165, 951, 1968.
6. Н.М. Плакида, Т.Шиклош. Препринт ОИЯИ Р4-3449, Дубна, 1967.
Acta Phys. Hung. (в печати).
7. Н.М. Плакида, Т.Шиклош. Препринт ОИЯИ Р4-3706, Дубна, 1968;
Phys. Lett. 26 A, 342, 1968.
8. Г. Лейбфрид. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. ФМ, М-Л, 1963.
9. Н.Н. Боголюбов, С.В. Тябликов. ДАН СССР 126, 53, 1959. Д.Н. Зубарев.
УФН, 71, 71, 1960.
10. A.A. Maradudin, P.A. Flinn, R.A. Coldwell-Horsfall, *Ann. Phys.*, (N.Y.)
15, 337, 360, 1961; P.A. Flinn, A.A. Maradudin, *Ann. Phys.*, (N.Y.)
22, 223, 1963.
11. N. Boccara, G. Sarma, *Physics* 1, 219, 1965.

Рукопись поступила в издательский отдел

17 июня 1968 года.