Phys. stat. sol., 1969
т. 33, N1, с. 103-112
23/X-68

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

Р4 - 4032

ЛАБОРАТОРИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Н.М.Плакида, Т.Шиклош

ТЕОРИЯ АНГАРМОНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ.

I. Общее рассмотрение

1968

Р4 - 4032

Н.М.Плакида, Т.Шиклош

ТЕОРИЯ АНГАРМОНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ.

I. Общее рассмотрение

Направлено в "Physica status solidi"

1. Введение

Обычно динамическая теория кристаллической решетки строится на основе гармонического приближения, а ангармонические члены в разложении потенциальной энергии кристалла рассматриваются как малое возмущение[1]. Подобный подход не может быть осуществлен в целом ряде случаев: вблизи точек фазового перехода, например, плавления, для квантовых кристаллов с большой энергией нулевых колебаний, для лёгкой слабосвязанной примеси и в других подобных случаях, когда ангармонические эффекты не малы.

В связи с этим в ряде работ[2]–[8] предложено обобщение динамической теории кристаллической решетки, позволяющее рассматривать свойства сильно ангармонических кристаллов. В одной из первых работ[2] М.Борном предложен метод самосогласованного определения частот колебаний решетки с учётом первых ангармонических членов в разложении потенциальной энергии кристалла. В дальнейшем этот метод был использован в работах[3] для изучения динамики квантовых кристаллов при нулевой температуре. В последнее время этот подход получил дальнейшее развитие и обоснование /см., например, /4/–/8/ /. В работе /8/ нами был предложен метод самосогласованного определения частот колебаний решетки и их затухания при учёте ангармонических членов высших порядков, где, однако, в качестве нулевого приближения использовалось гармоническое приближение.

Целью настоящей работы является развитие приближенного метода для изучения свойств сильно ангармонических кристаллов, не использующего в качестве нулевого гармоническое приближение. В данной статье мы сформулируем общий метод получения самосогласованной системы уравнений для произвольного ангармонического кристалла. В следующих статьях будут рассмотрены некоторые определенные модели кристаллов. В разделе 2 вводится гамильтониан ангармонической решетки с учётом действия внешних сил в удобных для дальнейшего обозначениях. В разделе 3 находится приближенное уравнение для однофононной функции Грина, определяющей частоты колебаний решетки и их затуханий. В разделе 4 получено выражение для свободной энергии через однофононную функцию Грина и найдено приближенное выражение для внутренней энергии кристалла.

2. Гамильтониан системы

Рассмотрим простую кристаллическую решетку из N атомов с массой M. Гамильтониан системы запишем в виде

$$\mathcal{H} = H + H_1 = \sum_{\ell} \frac{\vec{P}_{\ell}^{2}}{2M} + U(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) + H_1 , \tag{1}$$

где $\vec{P}_{\ell}$, $\vec{R}_{\ell}$ – операторы импульса и координаты атома в узле ℓ. Действие внешних сил, деформирующих решетку кристалла, описывается гамильтонианом

$$H_1 = -\sum_{\ell a} F_\ell^a R_\ell^a. \tag{2}$$

Введем операторы смещений атомов u_ℓ^a из положений равновесия ℓ_a, согласно определению

$$R_\ell^a = \langle R_\ell^a \rangle + u_\ell^a = \ell_a + u_\ell^a , \tag{3}$$

где статистическое среднее берется по равновесному состоянию системы с гамильтонианом (1):

$$\langle \ldots \rangle = Sp\,(e^{-\frac{\mathcal{H}}{\theta}} \ldots)/Sp\,(e^{-\frac{\mathcal{H}}{\theta}}). \tag{4}$$

Равновесные положения атомов ℓ_a определяются из условий равновесия кристалла при заданных внешних силах F_ℓ^a /1/, согласно которым средняя сила, действующая на атом в положении равновесия, равна нулю. Проще всего это условие можно получить, если рассмотреть усредненное уравнение движения для гейзенберговского оператора $P_\ell^a(t)$:

$$i\frac{\partial}{\partial t} \langle i\, P_\ell^a(t) \rangle = \langle [\, iP_\ell^a, \mathcal{H}\,] \rangle = \langle \frac{\partial U}{\partial R_\ell^a} \rangle - F_\ell^a = 0. \tag{5}$$

Его можно записать в более удобном виде, воспользовавшись выражением для работы внешних сил $-\delta \langle H_1 \rangle$ при малой однородной деформации кристалла $u_{a\beta}$, смещающей атомы из положений равновесия на $\delta \ell_a = \sum_\beta u_{a\beta} \ell_\beta$. Согласно определению,

$$-\delta \langle H_1 \rangle = V \sum_{a\beta} \sigma_{a\beta} u_{a\beta} = \sum_{\ell a} F_\ell^a \delta \ell_a = \sum_{\ell a\beta} F_\ell^a u_{a\beta} \ell_\beta .$$

где $\sigma_{\alpha\beta}$ –тензор натяжений. Из этого выражения с учетом (5) следует

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{V}\sum_{\ell} F^{\alpha}_{\ell}\,\ell_{\beta} = \frac{1}{V}\sum_{\ell} < \frac{\partial U}{\partial R^{\alpha}_{\ell}} > \ell_{\beta} \;, \tag{6}$$

где V –объем системы. Для изотропного давления P получаем

$$P = -\frac{1}{3}\sum_{\alpha}\sigma_{\alpha\alpha} = -\frac{1}{3V}\sum_{\ell\alpha} < \frac{\partial U}{\partial R^{\alpha}_{\ell}} > \ell_{\alpha} \;. \tag{7}$$

Уравнение (6) или (7) определяет равновесные параметры решетки.

Разложим потенциальную энергию кристалла в ряд по смещениям u^{α}_{ℓ}, согласно определению (3)

$$U(\vec R_1,\ldots,\vec R_N) = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\sum_{\ell_1..\ell_n}(\vec u_1\vec\nabla_1)\ldots(\vec u_n\vec\nabla_n)U_0(\vec\ell_1..\vec\ell_N), \tag{8}$$

где для сокращения записи в дальнейшем мы будем пользоваться обозначением

$$(\vec u_1\vec\nabla_1)\ldots(\vec u_n\vec\nabla_n)U_0(\vec\ell_1..\vec\ell_n) = \sum_{\alpha_1..\alpha_n} u^{\alpha_1}_{\ell_1}\ldots u^{\alpha_n}_{\ell_n}\left\{\frac{\partial}{\partial\ell_{1\alpha_1}}\ldots\frac{\partial}{\partial\ell_{n\alpha_n}}U_0(\vec\ell_1\ldots\vec\ell_N)\right\}.$$

Перейдем к фурье-представлению для операторов импульса и смещения

$$P^{\alpha}_{\ell} = -i\sqrt{\frac{M}{N}}\sum_{kj}\sqrt{\frac{\omega_{kj}}{2}}\,e^{i\vec k\vec\ell}\,e^{\alpha}_{\vec k j}\,B_{\vec k j} \tag{9}$$

$$u^{\alpha}_{\ell} = \frac{1}{\sqrt{MN}}\sum_{kj}\frac{1}{\sqrt{2\omega_{kj}}}\,e^{i\vec k\vec\ell}\,e^{\alpha}_{\vec k j}\,A_{\vec k j} \;, \tag{10}$$

где векторы поляризации образуют полный и ортонормированный базис

$$\sum_j e^{\alpha *}_{\vec{k}_j} e^{\beta}_{\vec{k}_j} = \delta_{\alpha\beta} , \qquad \sum_\alpha e^{\alpha *}_{\vec{k}_{j'}} e^{\alpha}_{\vec{k}_j} = \delta_{jj'} \tag{11}$$

Векторы $\vec{e}_{\vec{k}j}$ и частоты ω_{kj} будут определены в дальнейшем самосогласованным образом. Операторы A_{kj} и B_{kj} имеют следующие свойства:

$$A_{\vec{k}j} = A^{+}_{-\vec{k}j} , \qquad B_{\vec{k}j} = -B^{+}_{-\vec{k}j}$$

$$[B_{\vec{k}j}, A_{\vec{k}'j'}] = 2\Delta(\vec{k} + \vec{k}')\delta_{jj'} \tag{12}$$

и могут быть выражены через обычные операторы рождения и уничтожения фононов /8/. Гамильтониан системы в представлении (9), (10) принимает вид

$$H = T + U = \frac{1}{4}\sum_k \omega_k B^{+}_k B_k + U_0(\vec{\ell}_1 \dots \vec{\ell}_N) +$$

$$+ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{k_1..k_n} V_n(k_1 \dots k_n) A_{k_1} .. A_{k_n} , \tag{13}$$

где $k = (\vec{k}, j)$

$$V_n(k_1 ... k_n) = \sum_{\ell_1..\ell_n} e^{i\vec{k}_1\vec{\ell}_1 + .. + i\vec{k}_n\vec{\ell}_n} \frac{(\vec{e}_{k_1} \vec{\nabla}_1)}{\sqrt{2MN\omega_{k_1}}} \cdots \frac{(\vec{e}_{k_n} \vec{\nabla}_n)}{\sqrt{2MN\omega_{k_n}}} U_0(\vec{\ell}_1 \dots \vec{\ell}_N) . \tag{14}$$

Эта форма записи гамильтониана наиболее удобна для дальнейшего обсуждения.

3. Функции Грина

Для изучения равновесных свойств ангармонического кристалла воспользуемся методом двухвременных термодинамических функций Грина [9]. Рассмотрим однофононную функцию Грина следующего вида [8,10]:

$$G_{kk'}(t-t') = \langle\langle A_{\vec{k}j}(t);\ A^{+}_{\vec{k}j'}(t')\rangle\rangle =$$

$$= -i\vartheta(t-t')\langle [A_{\vec{k}j}(t),\ A^{+}_{\vec{k}j'}(t')]\rangle , \qquad (15)$$

где $A_k(t) = e^{i\mathcal{H}t} A_k\, e^{-i\mathcal{H}t}$, $(\hbar = 1)$ – гейзенберговский оператор A_k. Среднее статистическое вычисляется согласно (4). В определении функции Грина (15) учитывается трансляционная инвариантность системы, согласно которой $\vec{k} = \vec{k}'$. Фурье-представление по времени функции Грина (15) запишем в виде

$$G_{kk'}(t-t') = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} G_{kk'}(\omega)\, e^{-i\omega(t-t')}\, d\omega . \qquad (16)$$

Чтобы получить уравнение движения для функции Грина (15), дважды продифференцируем ее по времени t и воспользуемся уравнениями движения для гейзенберговских операторов $A_k(t)$, $B_k(t)$. В результате получаем

$$-\frac{\partial^2}{\partial t^2} G_{kk'}(t-t') = 2\omega_k \delta_{jj'}\, \delta(t-t') +$$

$$+ 2\omega_k \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{k_1..k_n} V_{n+1}(-k, k_1 .. k_n) \langle\langle A_{k_1} \dots A_{k_n};\ A^{+}_{k'}(t')\rangle\rangle . \qquad (17)$$

Заметим, что H_1 не дает вклада в явном виде в уравнение (17). Чтобы решить уравнение (17), необходимо воспользоваться приближением, т.к. n -число фононов может быть сколь угодно велико. Разложим многофононную функцию Грина в правой части уравнения по функциям Грина более низкого порядка. При этом, следуя /8/, ограничимся здесь рассмотрением лишь однофононных и двухфононных функций Грина:

$$\langle\langle A_{k_1} \dots A_{k_n} ; A^+_{k'}(t') \rangle\rangle \approx \sum_{i=1}^{n} \langle\langle A_{k_i} ; A^+_{k'}(t') \rangle\rangle \langle \prod_{j \neq i}^{n} A_{k_j} \rangle + \tag{18}$$

$$+ \sum_{i<j}^{n} \langle\langle A_{k_i} A_{k_j} ; A^+_{k'}(t') \rangle\rangle \langle \prod_{\ell \neq i,j}^{n} A_{k_\ell} \rangle .$$

В этом приближении фурье-представление уравнения (17) принимает вид

$$\omega^2 G_{kk'}(\omega) = 2\omega_k \delta_{jj'} + 2\omega_k \sum_{k_1} \tilde{\tilde{V}}_2(-k, k_1) G_{k_1 k'}(\omega) + \tag{19}$$

$$+ \omega_k \sum_{pp'} \tilde{\tilde{V}}_3(-k, p, p') \langle\langle A_p A_{p'} | A^+_{k'} \rangle\rangle_\omega ,$$

где функции $\tilde{\tilde{V}}_2$ и $\tilde{\tilde{V}}_3$ с учетом определения (14) можно представить в виде

$$\tilde{\tilde{V}}_2(-k, k') = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{k_1 \dots k_n} V_{n+2}(-k, k', k_1 \dots k_n) \langle A_{k_1} \dots A_{k_n} \rangle =$$

$$= \frac{\Delta(\vec{k} - \vec{k}')}{MN} \sum_{\ell m} \frac{e^{i\vec{k}(\vec{\ell} - \vec{m})}}{\sqrt{2\omega_k 2\omega_{k'}}} (\vec{e}_k \vec{\nabla}_\ell)(\vec{e}_{k'} \vec{\nabla}_m) \langle U \rangle \tag{20}$$

$$\tilde{\tilde{V}}_3(k, p, p') = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{k_1 \dots k_n} V_{n+3}(k, p, p', k_1 \dots k_n) \langle A_{k_1} \dots A_{k_n} \rangle =$$

$$= \frac{\Delta(\vec{k} + \vec{p} + \vec{p}')}{(MN)^{3/2}} \sum_{\ell m t} e^{i\vec{k}\vec{\ell} + i\vec{p}\vec{m} + i\vec{p}'\vec{t}} \frac{(\vec{e}_k \vec{\nabla}_\ell)(\vec{e}_p \vec{\nabla}_m)(\vec{e}_{p'} \vec{\nabla}_t)}{(2\omega_k 2\omega_p 2\omega_{p'})^{1/2}} \langle U \rangle , \tag{21}$$

$$\langle U \rangle \equiv \langle U(\vec{R}_1 \ldots \vec{R}_n) \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{k_1 \ldots k_n} V_n(k_1 \ldots k_n) \langle A_{k_1} \ldots A_{k_n} \rangle \qquad (22)$$

– средняя равновесная потенциальная энергия кристалла (8).

Как видно, член с $\tilde{\tilde{V}}_2$ в уравнении (19) определяет энергию фононов в псевдогармоническом приближении /8/, которое эквивалентно приближению самосогласованного поля для фононов, предложенному в /7/. Член с $\tilde{\tilde{V}}_3$ в уравнении (19) описывает затухание фононных возбуждений в приближении самосогласованного поля, вызванное трехфононными процессами. Процессы распада более высокого порядка: четырех-пятифононные и т.д., были опущены в разложении (18), т.к. они должны давать меньший вклад по сравнению с процессами низшего порядка – трехфононными процессами.

Определим теперь частоты нормальных колебаний ω_{kj} и вектора $\vec{e}_{kj}$ в псевдогармоническом приближении /8/ при помощи уравнения

$$\omega^2_{kj} \; e^{\alpha}_{kj} = \frac{1}{MN} \sum_{\ell m \beta} e^{\beta}_{kj} \; e^{i\vec{k}(\vec{\ell}-\vec{m})} \langle \nabla^{\alpha}_{\ell} \nabla^{\beta}_{m} U \rangle . \qquad (23)$$

Тогда

$$2\omega_k \tilde{\tilde{V}}_2(-k, k') = \omega^2_k \, \delta_{kk'} , \qquad (24)$$

так что уравнение (19) принимает простой вид (ср. с /8/):

$$(\omega^2 - \omega^2_k) G_{kk'}(\omega) = 2\omega_k \delta_{kk'} + \omega_k \sum_{pp'} \tilde{\tilde{V}}_3(-k, p, p') G^{(1)}_{pp', k'}(\omega) . \qquad (25)$$

Здесь мы ввели двухфононную функцию Грина

$$G^{(1)}_{pp',k'}(t-t') = \langle\langle A_p(t) A_{p'}(t);\ A^+_{k'}(t') \rangle\rangle . \qquad (26a)$$

Рассмотрим уравнение для этой функции Грина, а также связанных с ней функций Грина

$$G^{(2)}_{pp',k'}(t-t') = \langle\langle B_p(t) A_{p'}(t);\ A^+_{k'}(t') \rangle\rangle , \qquad (26в)$$

$$G^{(3)}_{pp',k'}(t-t') = \langle\langle B_p(t) B_{p'}(t);\ A^+_{k'}(t') \rangle\rangle . \qquad (26c)$$

Дифференцируя функции Грина (25) по времени, получаем систему уравнений, где в правых частях, как и в уравнении (17), стоят многофононные функции Грина. Разложим их подобно (18):

$$\langle\langle C_p A_{k_1} \dots A_{k_n};\ A^+_{k'} \rangle\rangle \approx \sum_{i=1}^{n} \langle\langle C_p A_{k_i};\ A^+_{k'} \rangle\rangle \langle \prod_{j\neq i}^{n} A_{k_j} \rangle +$$
$$+ \sum_{i=1}^{n} \langle\langle A_{k_i};\ A^+_{k'} \rangle\rangle \sum_{j\neq i}^{n} \langle C_p A_{k_j} \rangle \langle \prod_{\ell\neq i,j}^{n} A_{k_\ell} \rangle , \qquad (27)$$

где в последнем члене мы провели дополнительное разложение для корреляционной функции,содержащей оператор C_p , который равен A_p или B_p . Приближение (27) позволяет вычислить массовый оператор $\Pi_k(\omega)$ однофононной функции Грина (15) в низшем порядке по числу взаимодействующих фононов, энергия которых, однако, благодаря первому члену в разложении (27), не учтенному в /8/, определяется в псевдогармоническом приближении (23).

Приближение (27) с учетом трансляционной инвариантности системы и определений (20), (21), (24) приводит к следующей системе уравнений для фурье-компонент функций Грина (26):

$$\omega G^{(1)}_{pp',k'}(\omega) = \omega_p G^{(2)}_{pp',k'}(\omega) + \omega_{p'} G^{(2)}_{p'p,k'}(\omega),$$

$$\omega G^{(2)}_{pp',k'}(\omega) = \omega_{p'} G^{(3)}_{pp',k'}(\omega) + \omega_p G^{(1)}_{pp',k'}(\omega) +$$

$$+ \langle A^{+}_{p} A_{p} \rangle 2 \sum_{p_1} \tilde{\tilde{V}}_3(-p,-p',p_1) G_{p_1 k'}(\omega), \tag{28}$$

$$\omega G^{(3)}_{pp',k'}(\omega) = \omega_p G^{(2)}_{p'p,k'}(\omega) + \omega_{p'} G^{(2)}_{pp',k'}(\omega) +$$

$$+ (\langle A^{+}_{p} B_{p'} \rangle + \langle B_p A^{+}_{p} \rangle) 2 \sum_{p_1} \tilde{\tilde{V}}_3(-p,-p',p_1) G_{p_1 k'}(\omega).$$

Эта система уравнений имеет тот же вид, что и в /8/ (**однако** ω_p **здесь** псевдогармонические частоты (23), а не гармонические), и поэтому решение ее для функции Грина (26а) может быть записано в том же виде, что и в /8/:

$$G^{(1)}_{pp',k'}(\omega) = 2F(p,p',\omega) \sum_{p_1} \tilde{\tilde{V}}_3(-p,-p',p_1) G_{p_1 k'}(\omega), \tag{29}$$

где

$$F(p,p',\omega) = \frac{N_p + N_{p'}}{2} \frac{\omega_p + \omega_{p'}}{\omega^2 - (\omega_p + \omega_{p'})^2} - \frac{N_p - N_{p'}}{2} \frac{\omega_p - \omega_{p'}}{\omega^2 - (\omega_p - \omega_{p'})^2} +$$

$$+ \frac{\tilde{\tilde{N}}_p + \tilde{\tilde{N}}_{p'} + 2}{2} \left(\frac{\omega}{\omega^2 - (\omega_p + \omega_{p'})^2} - \frac{\omega}{\omega^2 - (\omega_p - \omega_{p'})^2} \right) \tag{30}$$

и $\quad N_p = \langle A_p^+ A_p \rangle, \qquad \tilde{N}_p = \langle A^+_p B_p \rangle.$

Подставляя (29) в (25), для однофононной функции Грина получаем выражение

$$G_{kk}(\omega) \equiv G_{\vec{k}j}(\omega) = \frac{2\,\omega_{\vec{k}j}}{\omega^2 - \omega^2_{\vec{k}j} - 2\,\omega_{\vec{k}j}\,\Pi_{\vec{k}j}(\omega)}, \tag{31}$$

где массовый оператор

$$\Pi_k(\omega) = \sum_{pp'} |\,\tilde{V}_3(-k, p, p')\,|^2\, F(p, p', \omega). \tag{32}$$

Полюса функции Грина (31) определяют спектр элементарных возбуждений системы – энергию фононов:

$$\epsilon_{\vec{k}j} = \omega_{\vec{k}j} + \mathrm{Re}\,\Pi_{\vec{k}j}(\epsilon_{\vec{k}j}). \tag{33}$$

Мнимая часть массового оператора определяет затухание фононов:

$$\Gamma_{\vec{k}j}(\epsilon_{\vec{k}j}) = -\,\mathrm{Im}\,\Pi_{\vec{k}j}(\epsilon_{\vec{k}j} + i\delta), \qquad \delta = 0^+. \tag{34}$$

Парные корреляционные функции определяются при помощи спектральной теоремы /9/; если затухание $\Gamma_k \ll \epsilon_k$, интегрирование спектральной плотности приближенно выполняется и мы получаем:

$$\bar{N}_k = \langle A_k^{+} A_k \rangle = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{e^{\frac{\omega}{\theta}} - 1} \left[-\operatorname{Im} G_k (\omega + i\delta) \right] \approx \frac{\omega_k}{\epsilon_k} \operatorname{cth} \frac{\epsilon_k}{2\theta} \tag{35}$$

$$\begin{aligned} \bar{\bar{N}}_k = \langle A_k^{+} B_k \rangle &= \frac{1}{\omega_k} \left[i \frac{\partial}{\partial t} \langle A_k^{+} A_k(t) \rangle \right]_{t=0} = \\ &= \frac{1}{\pi \omega_k} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega\, d\omega}{e^{\frac{\omega}{\theta}} - 1} \left[-\operatorname{Im} G_k (\omega + i\delta) \right] = -1 . \end{aligned} \tag{36}$$

Чтобы получить замкнутую систему уравнений, необходимо еще найти выражение для средней потенциальной энергии системы (22), производные от которой определяют функции $\tilde{V}_2$ (20) и $\tilde{V}_3$ (21). Рассмотрим для этого связь между однофононной функцией Грина (15), свободной энергией и внутренней энергией кристалла.

4. Свободная и внутренняя энергия ангармонического кристалла

Покажем прежде всего, что свободная энергия кристалла может быть точно выражена в виде интеграла по константе взаимодействия фононов от однофононной функции Грина /11/. Для этого введем формально в гамильтониан решетки (13) параметр λ :

$$H(\lambda) = H_{ph} + H_1(\lambda) = \frac{1}{4} \sum_k \omega_k (B_k^{+} B_k + A_k^{+} A_k) + U_0 + H_1(\lambda) \tag{37a}$$

$$H_1(\lambda) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \sum_{k_1 \ldots k_n} V_n (k_1 \ldots k_n) A_{k_1} \ldots A_{k_n} - \frac{\lambda^2}{4} \sum_k \omega_k A_k^{+} A_k . \tag{37в}$$

Определим свободную энергию

$$F(\lambda) = -\theta \ln Z(\lambda), \qquad Z(\lambda) = \mathrm{Sp}\left\{ \exp\left(-\frac{H(\lambda)}{\theta}\right)\right\} \tag{38}$$

и найдем производную

$$\frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda} = \frac{1}{Z(\lambda)} \mathrm{Sp}\left\{ e^{-\frac{H(\lambda)}{\theta}} \frac{\partial H_1(\lambda)}{\partial \lambda} \right\} = \left< \frac{\partial H_1(\lambda)}{\partial \lambda} \right>_\lambda . \tag{39}$$

Рассмотрим теперь тождество

$$i \frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{2} \sum_k \left< A_k^+(t) B_k(t) \right>_\lambda =$$

$$= \frac{1}{2} \sum_k \left\{ -\omega_k \left< B_k^+ B_k \right>_\lambda + \left< A_k^+ [B_k, \mathcal{H}] \right>_\lambda \right\} = 0$$

откуда, учитывая уравнения движения для гамильтониана (37), получаем соотношение

$$\frac{1}{2} \sum_k \omega_k \left\{ \left< B_k^+ B_k \right>_\lambda - \left< A_k^+ A_k \right>_\lambda \right\} = \lambda \left< \frac{\partial H_1(\lambda)}{\partial \lambda} \right>_\lambda . \tag{40}$$

Левая часть этого соотношения может быть выражена через однофононную функцию Грина согласно спектральной теореме. Подставляя (40) в (39) и интегрируя по константе λ , получаем

$$F - F_{ph} = \int_0^1 \frac{d\lambda}{\lambda} \frac{1}{2} \sum_k \omega_k \left\{ \left< B_k^+ B_k \right>_\lambda - \left< A_k^+ A_k \right>_\lambda \right\} =$$

$$= \int_0^1 \frac{d\lambda}{\lambda} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{e^{\frac{\omega}{\theta}} - 1} \sum_k \frac{\omega^2 - \omega_k^2}{\omega_k} \left[-\mathrm{Im}\, G_k(\lambda, \omega + i\delta) \right], \tag{41}$$

где $F_{ph} = \theta \sum_k \ln 2\,\mathrm{sh}(\omega_k / 2\theta)$ –свободная энергия в псевдогармоническом приближении $(\lambda = 0)$. При помощи теории возмущения для функции Грина может быть найдено приближенное выражение для свободной энергии. Однако для практических применений эта формула неудобна ввиду сложной зависимости функции Грина от параметра λ . Поэтому мы приведем ниже приближенное вычисление средней потенциальной энергии (22), необходимой для вычисления силовых постоянных (20) и (21) самосогласованным образом.

Рассмотрим приближенное уравнение

$$\frac{\partial}{\partial\lambda} < U(\lambda) > = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^{n-1}}{(n-1)!} \sum_{k_1 .. k_n} V_n(k_1 \dots k_n) < A_{k_1} \dots A_{k_n} > \approx$$

$$\approx \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^{n-1}}{(n-1)!} \sum_{k_1 .. k_n} V_n(k_1 \dots k_n) \{ < A_{k_3} \dots A_{k_n} > (n-1) < A_{k_1} A_{k_2} > + \tag{42}$$

$$+ < A_{k_4} \dots A_{k_n} > \frac{(n-1)(n-2)}{2} < A_{k_1} A_{k_2} A_{k_3} > \} =$$

$$= \lambda \sum_{\ell m} < (\vec{u}_\ell \vec{\nabla}_\ell)(\vec{u}_m \vec{\nabla}_m) >< U(\lambda) > + \frac{\lambda^2}{2} \sum_{\ell m t} < (\vec{u}_\ell \vec{\nabla}_\ell)(\vec{u}_m \vec{\nabla}_m)(\vec{u}_t \vec{\nabla}_t) >< U(\lambda) >,$$

где мы воспользовались для многофононной корреляционной функции тем же приближением, что и в разложении многофононной функции Грина в (18), а также учли определения (20), (21). Пользуясь определениями (14) и (22), интегрируем это уравнение по λ . В результате получаем

$$< U > = \exp \{ \frac{1}{2} \sum_{\ell m} < (\vec{u}_\ell \vec{\nabla}_\ell)(\vec{u}_m \vec{\nabla}_m) > \} \cdot$$

$$\cdot \exp \{ \frac{1}{6} \sum_{\ell m t} < (\vec{u}_\ell \vec{\nabla}_\ell)(\vec{u}_m \vec{\nabla}_m)(\vec{u}_t \vec{\nabla}_t) > \} U_0(\vec{\ell}_1 \dots \vec{\ell}_N) = \tag{43}$$

$$= \{ 1 + \frac{1}{6} \sum_{\ell m t} < (\vec{u}_\ell \vec{\nabla}_\ell)(\vec{u}_m \vec{\nabla}_m)(\vec{u}_t \vec{\nabla}_t) > \} \tilde{U}(\vec{\ell}_1 \dots \vec{\ell}_N),$$

где мы разложили вторую экспоненту в ряд и ввели

$$\tilde{U}(\vec{\ell}_1 .. \vec{\ell}_N) = \exp\{\frac{1}{2}\sum_{\ell m} <(\vec{u}_\ell \vec{\nabla}_\ell)(\vec{u}_m \vec{\nabla}_m)>\} U_0(\vec{\ell}_1 .. \vec{\ell}_N) \qquad (44)$$

– среднюю потенциальную энергию в псевдогармоническом приближении.

В дальнейшем для определения силовых постоянных $\tilde{V}_2$ (20) и $\tilde{V}_3$ (21) мы будем пользоваться выражением (44), рассматривая второй член в (43) как малую поправку к средней потенциальной энергии кристалла. Его легко вычислить, если воспользоваться соотношением (40) при $\lambda = 1$ и учесть разложение (42):

$$\frac{1}{2}\sum_{\ell m t} <(\vec{u}_\ell \vec{\nabla}_\ell)(\vec{u}_m \vec{\nabla}_m)(\vec{u}_t \vec{\nabla}_t)><U> \approx \left[<\frac{\partial H_1(\lambda)}{\partial\lambda}>_\lambda\right]_{\lambda=1} =$$

$$= \frac{1}{2}\sum_k \omega_k \{<B_k^+ B_k> - <A_k^+ A_k>\} = \qquad (45)$$

$$= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{e^{\frac{\omega}{\theta}}-1} \sum_k \frac{\omega^2 - \omega_k^2}{\omega_k}\left[-\operatorname{Im} G_k(\omega + i\delta)\right] \approx \sum_k \frac{\epsilon_k^2 - \omega_k^2}{2\epsilon_k} \operatorname{cth}\frac{\epsilon_k}{2\theta}.$$

Внутренняя энергия в приближении (43), (45) может быть выражена через однофононную функцию Грина (31):

$$E = <H> \approx \tilde{U}(\vec{\ell}_1 ... \vec{\ell}_N) +$$

$$+ \frac{1}{4\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{e^{\frac{\omega}{\theta}}-1} \sum_k \left(\frac{\omega^2}{\omega_k} + \frac{2}{3}\frac{\omega^2 - \omega_k^2}{\omega_k}\right)\left[-\operatorname{Im} G_k(\omega + i\delta)\right] \approx \qquad (46)$$

$$\approx \tilde{U}(\vec{\ell}_1 ... \vec{\ell}_N) + \frac{1}{12}\sum_k \frac{5\epsilon_k^2 - 2\omega_k^2}{\epsilon_k} \operatorname{cth}\frac{\epsilon_k}{2\theta}.$$

Полученное приближенное выражение для внутренней энергии удобно для определения термодинамических характеристик ангармонического кристалла.

Уравнение состояния ангармонического кристалла, согласно (6) или (7), выражается через производную от средней потенциальной энергии, для которой также можно пользоваться псевдогармоническим приближением (44), как и для определения силовых постоянных $\tilde{V}_2$ и $\tilde{V}_3$. В этом приближении функция $\tilde{V}_2$ (20) определяется всеми четными членами, а $\tilde{V}_3$ (21) и уравнение (6) или (7) – всеми нечетными членами в разложении (8) потенциальной энергии ангармонического кристалла.

5. Выводы

Развитая в этой работе теория позволяет исследовать свойства сильно ангармонических кристаллов в широком интервале температуры и внешнего давления. В частности, полученная самосогласованная система уравнений может быть использована для нахождения области устойчивости ангармонического кристалла. Предварительные результаты такого исследования, использующего лишь псевдогармоническое приближение, были опубликованы в работах /12,13/. Очевидно, что в случае малого ангармонизма развитая теория сводится к обычной теории возмущений. Заметим также, что принятая нами техника двухвременных функций Грина оказывается весьма простой и эффективной в получении основных результатов по сравнению с другими методами /4-7/.

В следующих работах развитая здесь теория будет применена к некоторым конкретным системам.

В заключение нам бы хотелось отметить, что тема этого исследования была предложена проф. С.В.Тябликовым и многократно и плодотворно с ним обсуждалась. Нам хотелось бы также поблагодарить Г.Конвента за обсуждения.

Литература

1. Г.Лейбфрид, В.Людовиг. Теория ангармонических эффектов в кристаллах, ИЛ, Москва, 1963.
2. M.Born. Festschrift Acad. Wiss. Götingen, Math. Phys. Kl. 1 (1951).
3. D.J.Hooton. Phil. Mag. (7) 46, 422, 433 (1955); Phil.Mag. (8) 3, 49 (1958).
4. J.Ranninger. Phys. Rev., 140, A2031 (1965).
5. H.Horner. Zs. f. Phys., 205, 72 (1967).
6. W.Götze. Phys. Rev., 158, 951 (1967).
7. N.S.Gillis, N.R.Werthamer, T.R.Koehler. Phys. Rev., 165, 951 (1968).
8. Н.М.Плакида, Т.Шиклош. Препринт ОИЯИ Р4-3449, Дубна 1967.
9. Н.Н.Боголюбов, С.В.Тябликов. ДАН СССР 126, 53 (1959), Д.Н.Зубарев. УФН, 71, 71 (1960).
10. K.N.Pathak. Phys. Rev., 139, A1569 (1965).
11. L.J.Sham. Phys. Rev., 139, A1189 (1965).
12. Н.М.Плакида, Т.Шиклош. Phys. Lett., 26A, 342 (1968).
13. Н.М.Плакида. Препринт ОИЯИ Р4-3930, Дубна 1968.

Рукопись поступила в издательский отдел
9 августа 1968 года.