ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

Р4 - 5948

ЛАБОРАТОРИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Н.М.Плакида

СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ АНГАРМОНИЧЕСКОГО КРИСТАЛЛА

1971

P4 - 5948

Н.М.Плакида

СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ АНГАРМОНИЧЕСКОГО КРИСТАЛЛА

Направлено в ТМФ

В недавних работах [1,2] нами на основе метода двухвременных функций Грина [3] была рассмотрена динамика сильно ангармонических кристаллов. В настоящей работе мы рассмотрим вычисление свободной энергии ангармонического кристалла на основе метода неприводимых функций Грина, сформулированного в [2]. Будет показано, что этот метод позволяет весьма просто получить разложение свободной энергии по полному ангармоническому взаимодействию и приводит к тем же результатам, что и метод температурных функций Грина [4] и вариационный подход [5] в теории сильно ангармонических кристаллов.

В первой части работы получено разложение свободной энергии по неприводимым частям корреляционных функций смещений атомов в решетке, исходя из точного представления для свободной энергии в виде интеграла по параметру связи от одночастичной функции Грина [6,1]. Получено также уравнение для неприводимых корреляционных функций, допускающее решение в виде итерационного ряда по ренормированному ангармоническому взаимодействию.

Во второй части работы обсуждается самосогласованный подход при вычислении свободной энергии, основанный на вариационной процедуре [4,5] или использующий связь корреляционных функций и функций Грина [1]. Во втором порядке по ренормированному ангармоническому взаимодействию получено явное выражение для свободной энергии и показана эквивалентность обоих методов.

1. Разложение свободной энергии по неприводимым корреляционным функциям

Рассмотрим ангармонический кристалл, гамильтониан которого запишем в общем виде:

$$H = \sum_{s} \frac{\vec{P}_s^{\,2}}{2M_\kappa} + U(\vec{R}_s), \tag{1}$$

где $\vec{P}_s$ и $\vec{R}_s$ – импульс и координата атома с массой M_κ в узле решетки $s = (\ell, \kappa)$, , положение которого определяется согласно равенству

$$\langle \vec{R}_s \rangle = \vec{x}_s \equiv \vec{x}_{\ell\kappa} = \vec{\ell} + \vec{x}_\kappa, \tag{2}$$

где $\vec{\ell}$ – координата элементарной ячейки и $\vec{x}_\kappa$ – координата атома сорта $\kappa = 1, \dots, r$. Среднее $\langle \dots \rangle$ вычисляется по равновесному состоянию кристалла при температуре $\theta = kT$. Разлагая потенциальную энергию кристалла $U(\vec{R}_s)$ в бесконечный ряд по тепловым смещениям $\vec{u}_s = \vec{R}_s - \vec{x}_s$, представим гамильтониан (1) в виде:

$$H(\lambda) = H_0 + H_1(\lambda), \tag{3}$$

$$H_0 = \sum_{s} \frac{P_s^2}{2M_\kappa} + \frac{1}{2} \sum_{11} \Phi^0_{11} u_1 u_1 + U_0(x_1), \tag{3а}$$

$$H_1(\lambda) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \sum_{1\dots n} \Phi_{1\dots n} u_1 \dots u_n - \frac{\lambda^2}{2} \sum_{11} \Phi^0_{11} u_1 u_1 , \tag{3б}$$

где H_0 – пробный гармонический гамильтониан, матрица силовых постоянных которого Φ^0_{ij} $(i=(s,a),\ a=x,y,z)$ будет определена в дальнейшем. Пробные гармонические частоты ω_{kj} и вектора поляризации $e^a_{kj}(\kappa)$ определяются из уравнения на собственные значения

$$\omega^2_{kj}\, e^a_{kj}(\kappa)=\sum_{\beta\kappa'} e^\beta_{kj}(\kappa')\frac{1}{\sqrt{M_\kappa M_{\kappa'}}}\sum_{\ell'}\Phi^{0\ a\beta}_{\ell\kappa,\ell'\kappa'}\, e^{ik(x_s-x_{s'})}, \tag{4}$$

где $\vec{k}$ –квазиимпульс и $j=1,\dots,3r$ – номер моды нормального колебания. Гамильтониан $H_1(\lambda)$ содержит все вершины ангармонического взаимодействия

$$\Phi_{1\dots n}\equiv\Phi^{a_1\dots a_n}_{s_1\dots s_n}=\nabla^{a_1}_{s_1}\dots\nabla^{a_n}_{s_n}U_0(\vec{x}_s). \tag{5}$$

Параметр λ играет роль формальной константы связи, так что при $\lambda=0$ $H_1(0)=0$, а при $\lambda=1$ гамильтониан (3) совпадает с исходным (1).

Рассмотрим свободную энергию кристалла, зависящую от λ:

$$F(\lambda)=-\theta\ln Z(\lambda)=-\theta\ln Sp\{\exp(-\frac{H(\lambda)}{\theta})\}, \tag{6}$$

и составим уравнение:

$$\frac{\partial F(\lambda)}{\partial\lambda}=\frac{1}{Z(\lambda)}Sp\{e^{-\frac{H(\lambda)}{\theta}}\frac{\partial H_1(\lambda)}{\partial\lambda}\}\equiv\left\langle\frac{\partial H_1(\lambda)}{\partial\lambda}\right\rangle_\lambda. \tag{7}$$

Выразим правую часть (7) через одночастичную функцию Грина:

$$G_{11'}(t-t')=\langle\langle u_1(t);u_{1'}(t')\rangle\rangle=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}d\omega\, e^{-i\omega(t-t')}G_{11'}(\omega), \tag{8}$$

где мы ввели обычные обозначения (см. /3/). Пользуясь уравнениями движения для оператора смещения $u_1(t)=\exp(iH(\lambda)t)u_1\exp(-iH(\lambda)t)$, получаем следующее уравнение для фурье-компоненты функции Грина (8):

$$\sum_2 (M_1 \omega^2 \delta_{1,2} - \Phi^0_{12}) G_{21'}(\omega) = \delta_{1,1'} + \sum_2 \Pi_{12}(\omega) G_{21'}(\omega), \tag{9}$$

где мы ввели массовый оператор функции Грина:

$$\sum_2 \Pi_{12}(\omega) G_{21'}(\omega) = \sum_{n=2}^{\infty} \frac{\lambda^n}{(n-1)!} \sum_{2\dots n} \Phi_{1\dots n} \langle\langle u_2 \dots u_n | u_{1'} \rangle\rangle_\omega - $$

$$- \lambda^2 \sum_2 \Phi^0_{12} G_{21'}(\omega). \tag{10}$$

Пользуясь далее спектральной теоремой /3/, определяем из уравнений (9), (10) спектральные плотности корреляционных функций, интегрируя которые по частотам, получаем следующее соотношение:

$$\lambda \left\langle \frac{\partial H_1(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda = \sum_s \frac{1}{M_s} \langle P_s^2 \rangle_\lambda - \sum_{12} \Phi^0_{12} \langle u_1 u_2 \rangle_\lambda =$$

$$= \frac{i}{2\pi} \int_C \frac{d\omega}{e^{\frac{\omega}{\theta}} - 1} \sum_{12} \Pi_{12}(\omega) G_{21}(\omega), \tag{11}$$

где контур C состоит из двух прямых линий $(-\infty + i\epsilon, \infty + i\epsilon)$ и $(\infty - i\epsilon, -\infty - i\epsilon)$. Следовательно, для свободной энергии из уравнений (7), (11) получаем

$$F = F_0 + \int_0^1 \frac{d\lambda}{\lambda} \frac{i}{2\pi} \int_C \frac{d\omega}{e^{\frac{\omega}{\theta}} - 1} \sum_{1,2} \Pi_{12}(\omega) G_{21}(\omega) =$$

$$= F_0 - \theta \int_0^1 \frac{d\lambda}{\lambda} \sum_{\omega_n} \sum_{1,2} \Pi_{12}(\omega_n) G_{21}(\omega_n), \tag{12}$$

где второе выражение в (12) получено путем деформации контура C в контур C_1, охватывающий полюса функции $(e^{\omega/\theta}-1)^{-1}$ в точках $\omega_n = 2\pi i\theta n$, $n = \pm 1, \pm 2, \ldots$. Последнее выражение было получено в /6/ методом температурных функций Грина.

Рассмотрим более подробно выражение для массового оператора (10). Соберем в нем вместе члены, соответствующие ренормировке фононов в приближении среднего фононного поля. Для этого введем неприводимые (ir) функции Грина согласно определению /2/:

$$\langle\langle u_1 \ldots u_n | \rangle\rangle^{ir} = \langle\langle u_1 \ldots u_n | \rangle\rangle - \sum_{m=1}^{n-1} C_n^m \langle u_{m+1} \ldots u_n \rangle \{\langle\langle u_1 \ldots u_m | \rangle\rangle^{ir}\}. \quad (13)$$

Подставляя из (13) выражение для полной функции Грина в виде разложения по неприводимым функциям в уравнение (10), получаем следующее представление для массового оператора:

$$\Pi_{12}(\lambda,\omega) = \Pi^{a}_{12}(\lambda) + \Pi^{b}_{12}(\lambda,\omega), \quad (14)$$

где не зависящая от частоты часть массового оператора определяет перенормировку фононов в среднем фононном поле:

$$\Pi^{a}_{12}(\lambda) = \lambda^2 (\tilde{\Phi}_{12}(\lambda) - \Phi^{0}_{12}), \quad (14а)$$

а частотнозависящая часть определяет перенормировку фононов за счёт неупругих процессов их рассеяния и определяется из уравнения

$$\sum_{2} \Pi^{b}_{12}(\lambda,\omega) G_{21'}(\omega) = \sum_{n=3}^{\infty} \frac{\lambda^n}{(n-1)!} \sum_{2\ldots n} \tilde{\Phi}_{12\ldots n}(\lambda) \langle\langle u_2 \ldots u_n | u_{1'} \rangle\rangle^{ir}_{\omega}. \quad (14б)$$

Ренормированные вершины в (14а) (14б) определяются в виде /2/

$$\tilde{\Phi}_{1\ldots n}(\lambda) = \nabla_1 \ldots \nabla_n \langle U(x_l + \lambda u_l) \rangle_\lambda = \nabla_1 \ldots \nabla_n \langle \exp(\lambda \sum_l u_l \nabla_l) \rangle_\lambda U_0(x_l). \quad (15)$$

Подставляя (14) в (12) и интегрируя по контуру C, получаем следующее выражение для свободной энергии:

$$F = F_0 + F_a + F_b \ , \tag{16}$$

где пробная гармоническая свободная энергия имеет обычный вид

$$F_0 = \theta \sum_{kj} \ln \left(2\, \mathrm{sh} \frac{\omega_{kj}}{2\theta}\right) + U_0(x_l), \tag{16а}$$

а ангармонические поправки определяются в виде

$$F_a = \int_0^1 \frac{d\lambda}{\lambda} \sum_{12} \Pi^a_{12}(\lambda) \langle u_1 u_2 \rangle_\lambda = \int_0^1 d\lambda\ \lambda \sum_{12} \langle u_1 u_2 \rangle_\lambda (\tilde{\Phi}_{12}(\lambda) - \Phi^0_{12}), \tag{16б}$$

$$F_b = \int_0^1 \frac{d\lambda}{\lambda} \frac{i}{2\pi} \int_C \frac{d\omega}{e^{\frac{\omega}{\theta}} - 1} \sum_{12} \Pi^b_{12}(\lambda, \omega) G_{21}(\omega) =$$

$$= \int_0^1 d\lambda \sum_{n=3}^{\infty} \frac{\lambda^{n-1}}{(n-1)!} \sum_{1\ldots n} \tilde{\Phi}_{1\ldots n}(\lambda) \langle u_1 \ldots u_n \rangle^{ir}_\lambda \ . \tag{16в}$$

Неприводимая корреляционная функция в (16в) определяется согласно (13) следующим образом:

$$\langle u_1 \ldots u_n \rangle^{ir} = \langle u_1 \ldots u_n \rangle - \sum_{m=1}^{n-2} C^m_{n-1} \langle u_{m+2} \ldots u_n \rangle \{ \langle u_1 \ldots u_{m+1} \rangle^{ir} \}, \tag{17}$$

откуда следует, что она не может быть сведена к функциям более низкого порядка путем расцеплений, т.е. определяет неприводимую часть корреляций смещений n атомов.

Поскольку ренормированные вершины (15) определяются производными от средней потенциальной энергии, получим также разложение последней по неприводимым корреляционным функциям. Рассмотрим для этого уравнение

$$\frac{\partial}{\partial a} <\exp(a\lambda \sum_l u_l \nabla_l)>_\lambda U_0(x_l) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a^{n-1}\lambda^n}{(n-1)!} \sum_{1\dots n} <u_1 \dots u_n>_\lambda \nabla_1 \dots \nabla_n U_0(x_l) =$$

$$= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a^{n-1}\lambda^n}{(n-1)!} \sum_{1\dots n} <u_1 \dots u_n>_\lambda^{ir} <\exp(a\lambda \sum_l u_l \nabla_l)>_\lambda U_0(x_l),$$

где мы ввели новый параметр a и провели разложение по неприводимым корреляционным функциям (17). Интегрируя это уравнение по a, получаем требуемое представление:

$$<\exp(\lambda \sum_l u_l \nabla_l)>_\lambda U_0(x_l) = \exp\{ \sum_{n=3}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \sum_{1\dots n} <u_1 \dots u_n>_\lambda^{ir} \nabla_1 \dots \nabla_n \} \times$$
$$\times \exp(\frac{\lambda^2}{2} \sum_{12} <u_1 u_2>_\lambda \nabla_1 \nabla_2) U_0(x_l), \qquad (18)$$

где первая экспонента содержит неприводимые корреляционные функции с $n \geq 3$, которые отличны от нуля лишь при $\lambda \neq 0$, то есть при учете ангармонических членов взаимодействия. Предполагая малость показателя этой экспоненты, (18) можно представить в виде разложения

$$<U(x_l + \lambda u_l)>_\lambda = <\exp(\lambda \sum_l u_l \nabla_l)>_\lambda U_0(x_l) = \tilde{U}_\lambda(x_l) +$$

$$+ \sum_{n=3}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \sum_{1\dots n} <u_1 \dots u_n>_\lambda^{ir} \nabla_1 \dots \nabla_n \tilde{U}(x_l) + \frac{1}{2} \{ \sum_{n=3}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \sum_{1\dots n} <n_1 \dots u_n>_\lambda^{ir} \nabla_1 \dots \nabla_n \}^2 \tilde{U}_\lambda(x_l), \qquad (19)$$

где мы ввели среднюю потенциальную энергию в псевдогармоническом, или ренормированном гармоническом приближении:

$$\tilde{U}_\lambda(x_l) = \exp(\frac{\lambda^2}{2} \sum_{12} <u_1 u_2>_\lambda \nabla_1 \nabla_2) U_0(x_l). \qquad (20)$$

Подставляя теперь разложение (19) в выражение для ренормированных вершин (15), для свободной энергии (16) получаем следующее разложение по неприводимым корреляционным функциям высших порядков $n \geq 3$, эквивалентное комулянтному разложению в работе /4/:

$$F_a = \int_0^1 d\lambda \quad \lambda \quad \sum_{12} \langle u_1 u_2 \rangle_\lambda (\nabla_1 \nabla_2 \tilde{U}_\lambda (x_l) - \Phi^0_{12}) +$$

$$+ \int_0^1 d\lambda \quad \lambda \sum_{12} \langle u_1 u_2 \rangle_\lambda \nabla_1 \nabla_2 \{ \sum_{n=3}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \sum_{1 \ldots n} \langle u_1 \ldots u_n \rangle_\lambda^{lr} \nabla_1 \ldots \nabla_n \tilde{U}_\lambda (x_l) + \ldots \}, \tag{21}$$

$$F_b = \int_0^1 d\lambda \quad \sum_{n=3}^{\infty} \frac{\lambda^{n-1}}{(n-1)!} \sum_{1 \ldots n} \langle u_1 \ldots u_n \rangle_\lambda^{lr} \nabla_1 \ldots \nabla_n \{ \tilde{U}_\lambda (x_l) +$$

$$+ \sum_{n=3}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \sum_{1 \ldots n} \langle u_1 \ldots u_n \rangle_\lambda^{lr} \nabla_1 \ldots \nabla_n \tilde{U}_\lambda (x_l) + \ldots \}. \tag{22}$$

Рассмотрим далее уравнение для неприводимых корреляционных функций высших порядков $n \geq 3$ и покажем, что они также могут быть представлены в виде разложения по ренормированному ангармоническому взаимодействию. Воспользуемся для этого уравнением для функции Грина

$$G^{lr}_{2 \ldots n, 1'}(t - t') = \langle\langle u_2(t) \ldots u_n(t); u_{1'}(t') \rangle\rangle^{lr}, \tag{23}$$

которая определяет корреляционную функцию согласно соотношению[3]:

$$\langle u_1 \ldots u_n \rangle^{lr} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{e^{\frac{\omega}{\theta}} - 1} [-2 Im \, G^{lr}_{2 \ldots n, 1} (\omega + i\epsilon)] . \tag{24}$$

Дифференцируя функцию Грина (23) по времени t', получаем следующее уравнение (ср. с[7]):

$$\sum_{2'} \{ M_{1'} \omega^2 \delta_{1', 2'} - \Phi^0_{1', 2'} - \Pi^a_{1' 2'}(\lambda) \} G^{lr}_{2 \ldots n, 2'}(\omega) =$$

$$= \sum_{n'=3}^{\infty} \frac{\lambda^{n'}}{(n'-1)!} \sum_{2' \ldots n'} \tilde{\tilde{\Phi}}_{1' 2' \ldots n'}(\lambda) \langle\langle u_2 \ldots u_n | u_{2'} \ldots u_{n'} \rangle\rangle^{lr}_\omega , \tag{25}$$

где мы учли определение (13), согласно которому неоднородный член в уравнении для неприводимой функции Грина обращается в нуль:

$$\langle [u_2 \ldots u_n , iP_{1'}] \rangle^{lr} = 0 .$$

В правой части (25) мы ввели неприводимую функцию Грина как по левым операторам, так и по правым, зависящим от времени t'. Чтобы решить уравнение (25), введем нулевую функцию Грина в приближении среднего фононного поля [1] согласно уравнению

$$\sum_2 \{ M_1 \omega^2 \delta_{1,2} - \Phi^0_{12} - \Pi^c_{12}(\lambda) \} G^0_{21'}(\omega) = \delta_{1,1'} . \tag{26}$$

Умножая уравнение (25) слева на G^0, получаем решение в виде

$$G^{Ir}_{2\ldots n, I'}(\omega) = \sum_{n'=3}^{\infty} \frac{\lambda}{(n'-1)!} \sum_{1'\ldots n} G^0_{1'1'}(\omega)\, \tilde{\tilde{\Phi}}_{1'2'\ldots n'}(\lambda) \times$$

$$\times \langle\langle u_2 \ldots u_n \,|\, u_{2'} \ldots u_{n'} \rangle\rangle^{Ir}_{\omega} . \tag{27}$$

Пользуясь (24) для неприводимой корреляционной функции, получаем:

$$\langle u_1 \ldots u_n \rangle^{Ir}_{\lambda} = 2\, Im \int_0^{\infty} dt \sum_{n'=3}^{\infty} \frac{\lambda^{n'}}{(n'-1)!} \sum_{1'\ldots n'} \langle u_1(t)\, u_{1'} \rangle^0_{\lambda} \times$$

$$\times \langle u_2(t) \ldots u_n(t) \,|\, u_{2'} \ldots u_{n'} \rangle^{Ir}_{\lambda} \nabla_{1'} \ldots \nabla_{n'} \langle U(x_{l'} + \lambda u_{l'}) \rangle , \tag{28}$$

где мы воспользовались спектральными представлениями [3] для функций Грина в (27) и перешли к временным неприводимым корреляционным функциям. Последние не могут быть упрощены спариванием операторов, относящихся к одному моменту времени. Отметим, что в правую часть (28) вошло ренормированное ангармоническое взаимодействие $n' > 3$, которое, в свою очередь, согласно (19) определяется разложением по неприводимым корреляционным функциям. В результате (28) принимает вид интегрального уравнения, решение которого может быть получено в виде итерационного ряда.

Разложение (19) для средней потенциальной энергии позволяет также получить выражение для внутренней энергии ангармонического кристалла в виде [1]

$$E = \langle H \rangle_{\lambda=1} = \sum_s \frac{P_s^2}{2M_K} + \langle \exp \sum_l u_l \nabla_l \rangle\, U_0(x_l) =$$

$$= \sum_s \frac{P_s^2}{2M_K} + \approx{U}(x_l) + \sum_{n=3}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{1..n} \langle u_1 \ldots u_n \rangle^{ir} \nabla_1 \ldots \nabla_n \approx{U}(x_l) + \ldots \tag{29}$$

Таким образом, учитывая (19), (28), свободную энергию (21), (22) и внутреннюю энергию (29) представляем в виде разложений по ренормированному ангармоническому взаимодействию, которые, следуя /2/, мы можем схематически представить в графическом виде, как показано на рис. 1 (смысл отдельных графических элементов приведен на рис. 2).

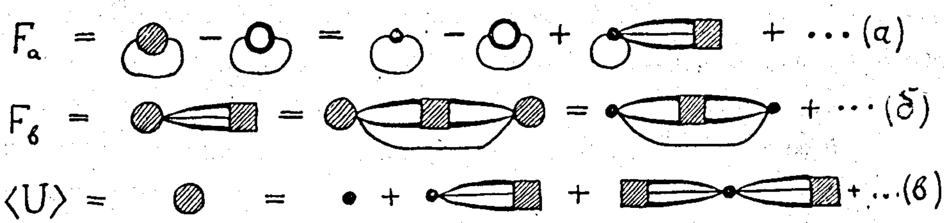

Рис. 1

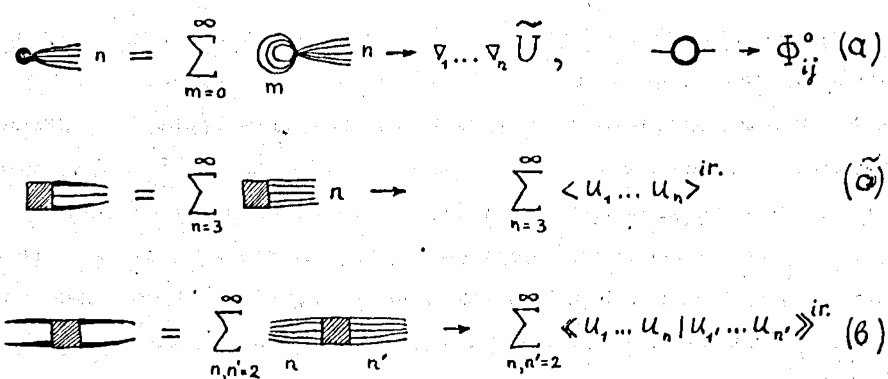

Рис. 2

Сравнение разложения для свободной энергии (21), (22), представленного на рис. 1а), б) с разложением в работе [4] показывает эквивалентность результатов, полученных методом уравнений движения для двухвременных функций Грина и методами диаграммной техники.

2. Самосогласованное вычисление свободной энергии

В обычной теории возмущения в качестве нулевого приближения выбирается гармоническое, то есть $\Phi^0_{ll} = \Phi_{ll}$ в (3), так что в этом случае разложение для свободной энергии (21), (22) является разложением по ангармоническому взаимодействию, первые члены которого хорошо изучены (см., например, [8]). Однако в случае сильно ангармонических кристаллов подобное разложение плохо сходится либо вовсе лишено смысла, если гармонические частоты, определяемые матрицей Φ_{ll}, являются чисто мнимыми [5]. Поэтому в качестве нулевого следует выбирать приближение, уже учитывающее существенный ангармонизм колебаний атомов. В работах [4,5,9] был предложен самосогласованный подход для определения пробной матрицы Φ^0_{ll}, основанный на вариационном принципе для свободной энергии. В настоящей работе мы рассмотрим самосогласованный метод вычисления свободной энергии, основанный на определении частот пробных фононов и корреляционных функций по функциям Грина [1]. Применим этот метод к вычислению первых членов разложения (21), (22), которые мы определим в явном виде, производя интегрирование по λ.

В первом порядке по ренормированному ангармоническому взаимодействию достаточно учесть только первый член в (21), так как неприводимые корреляционные функции с $n \geq 3$ в остальных членах дают поправки более высокого порядка. Полагая в парных корреляционных функциях $\lambda = 0$, получаем:

$$\Delta F_1 = \int_0^1 d\lambda\, \lambda \sum_{ll} \langle u_l\, u_l \rangle_0 \{\nabla_l \nabla_l \exp(\frac{\lambda^2}{2} \sum_{12} \langle u_1 u_2 \rangle_0 \nabla_1 \nabla_2) U_0(x_l) - \Phi^0_{ll}\} =$$

$$= \{\exp(\frac{1}{2} \sum_{ll} \langle u_l\, u_l \rangle_0 \nabla_l \nabla_l) - 1\}\, U_0(x_l) - \frac{1}{2} \sum_{ll} \Phi^0_{ll} \langle u_l\, u_l \rangle_0 . \tag{30}$$

Выберем теперь пробную матрицу Φ^0_{ll} таким образом, чтобы в рассматриваемом приближении массовый оператор функции Грина в (9) обращался в нуль при $\lambda = 1$. Учитывая (14а) и пренебрегая в первом порядке вкладом (14б), для функции Грина (9) получаем:

$$G^{(1)}_{ll}(\omega) = (\omega^2 M_l\, \delta_{l,l} - \Phi^0_{ll})^{-1}, \tag{31}$$

$$\Phi^0_{ll} = \tilde{\tilde{\Phi}}^{(1)}_{ll} = \nabla_l \nabla_l \tilde{\tilde{U}}(x_l) = \nabla_l \nabla_l \{\exp(\frac{1}{2} \sum \langle u_1 u_2 \rangle \nabla_1 \nabla_2)\} U_0(x_l). \tag{31а}$$

Функция Грина (31), (31а) описывает распространение незатухающих фононов в псевдогармоническом, или ренормированном гармоническом приближении [1]. Корреляционные функции в (30) легко вычисляются согласно спектральной теореме [3] по функции Грина (31) и имеют с учетом (4), (31а) следующий вид:

$$\langle u^{\alpha}_{s}\, u^{\beta}_{s'} \rangle_0 = \frac{1}{N} \sum \frac{e^{\alpha}_{kl}(\kappa)\, e^{*\beta}_{kl}(\kappa')}{\sqrt{M_\kappa M_{\kappa'}}\; 2\omega_{kl}}\, e^{ik(\vec{x}_s - \vec{x}_{s'})} (1 + 2n_{kl}), \tag{32}$$

где $n_{kl} = (e^{\omega_{kl}/\theta} - 1)^{-1}$. Частота фононов ω_{kl} и вектора поляризации $e^{\alpha}_{kl}(\kappa)$ определяются при самосогласованном решении системы уравнений (4), (31а), (32). Таким образом, свободная энергия в первом порядке по ренормированному ангармоническому взаимодействию имеет вид

$$F = \sum_{kl} \{\theta \ln(2\, \mathrm{sh} \frac{\omega_{kl}}{2\theta}) - \frac{\omega_{kl}}{4} \mathrm{cth} \frac{\omega_{kl}}{2\theta}\} + \tilde{\tilde{U}}(x_l). \tag{33}$$

Нетрудно проверить, что свободная энергия (33) стационарна к вариации по Φ^0_{ll} (31а), или, эквивалентно, по $\langle u_l u_l \rangle_0$, то есть предложенный метод эквивалентен вариационному подходу в работах [4,5,9]. Однако в (33) учитывается вклад только четных ангармонизмов, и поэтому значение свободной энергии оказывается сильно завышенным: согласно вариационному принципу Боголюбова, выражение (33) дает верхнюю границу для свободной энергии ангармонического кристалла.

Для учета членов второго порядка, которые содержат вклады также и нечетных ангармонизмов, необходимо рассмотреть второй член разложения для F_a в (21) и первый член разложения для F_b в (22). При этом двухвременную неприводимую корреляционную функцию в (28) можно вычислить при $\lambda = 0$:

$$\langle u_1(t) \ldots u_n(t) \; u_{1'} \ldots u_{n'} \rangle^{lr}_{\lambda=0} = \delta_{n,n'} \, n! \prod_{l=1}^{n} \langle u_l(t) u_{l'} \rangle_0 \; . \tag{34}$$

В результате поправка второго порядка может быть представлена в виде

$$\Delta F_2 = \int_0^1 d\lambda \; \Big\{ \sum_{n=3}^{\infty} \frac{\lambda^{n-1}}{(n-1)!} \sum_{1\ldots n} \langle u_1 \ldots u_n \rangle^{lr}_{\lambda} \nabla_1 \ldots \nabla_n \tilde{U}_\lambda(x_l) +$$

$$+ \lambda \sum_{ll'} \langle u_l u_{l'} \rangle \nabla_l \nabla_{l'} \sum_{n=3}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \sum_{1\ldots n} \langle u_1 \ldots u_n \rangle^{lr}_{\lambda} \nabla_1 \ldots \nabla_n \tilde{U}_\lambda(x_l) \Big\} =$$

$$= 2\,\mathrm{Im} \int_0^{\infty} dt \int_0^1 d\lambda \; \Big\{ \frac{1}{2} \Big[\frac{\partial}{\partial\lambda} \epsilon_3 \big(\lambda^2 \sum_{ll'} \langle u_l(t) u_{l'} \rangle_0 \nabla_l \nabla_{l'}\big) \Big] \tilde{U}_\lambda(x_l) \tilde{U}_\lambda(x'_l) + \tag{35}$$

$$+ \epsilon_3 \big(\lambda^2 \sum_{ll'} \langle u_l(t) u_{l'} \rangle_0 \nabla_l \nabla_{l'}\big) \tilde{U}_\lambda(x'_l) \Big[\frac{\partial}{\partial\lambda} \tilde{U}_\lambda(x_l) \Big] \Big\} =$$

$$= \mathrm{Im} \int_0^{\infty} dt \; \epsilon_3 \big(\sum_{ll'} \langle u_l(t) u_{l'} \rangle_0 \nabla_l \nabla_{l'} \big) \tilde{U}(x_l) \tilde{U}(x'_l) =$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{n=3}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{1\ldots n} \langle u_1 \ldots u_n \rangle^{lr} \nabla_1 \ldots \nabla_n \tilde{U}(x_l) \, ;$$

где операторы ∇_l и $\nabla_{l'}$ действуют соответственно на функции $\tilde{U}(x_l)$ и $\tilde{U}(x'_l)$ и введена функция $\epsilon_n(y) = \sum_{m=n}^{\infty} \frac{1}{m!} y^m$.

Вычислим теперь функцию Грина в (9) с учетом членов второго порядка в массовом операторе (14) при $\lambda = 1$:

$$G^{(2)}_{ll}(\omega) = \{\omega^2 M_l \delta_{l,l} - \tilde{\Phi}^{(2)}_{ll} - \Pi^b_{ll}(\omega)\}^{-1}, \tag{36}$$

где ренормированная в среднем поле гармоническая матрица с учётом членов второго порядка в (14а), согласно (15), (19), (35) имеет вид

$$\tilde{\Phi}^{(2)}_{ll} = \nabla_l \nabla_l \{\tilde{U}(x_l) + \Delta U_2(x_l)\}, \quad \Delta U_2(x_l) = 2\Delta F_2, \tag{36а}$$

а частотнозависящая часть массового оператора (14б) согласно (27) в приближении (34) во втором порядке может быть записана в виде (ср. с [7])

$$\Pi^b_{ll'}(\omega) \approx \sum_{n,n'=2}^{\infty} \frac{1}{n!\,n'!} \sum_{(n,n')} \tilde{\Phi}_{l1\ldots n} \tilde{\Phi}_{l'1'\ldots n'} \langle\langle u_1 \ldots u_n | u_{1'} \ldots u_{n'} \rangle\rangle^{ir}_{\omega} \approx \tag{36б}$$

$$\approx \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\omega - \omega'} \left(e^{\frac{\omega'}{\theta}} - 1\right) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{2\pi} e^{-i\omega t} \epsilon_2\left(\sum_{ll'} \langle u_l(t) u_{l'} \rangle \nabla_l \nabla_{l'}\right) \nabla_l \tilde{U}(x_l) \nabla_{l'} \tilde{U}(x'_l).$$

Как видно при учете членов второго порядка, описывающих неупругое рассеяние фононов, для того чтобы обратить в нуль массовый оператор в (9) при $\lambda = 1$ и записать функцию Грина (36) в виде, подобном (31), пробную гармоническую матрицу необходимо выбрать в виде

$$\Phi^0_{ll}(\omega) = \tilde{\Phi}^{(2)}_{ll} + \Pi^b_{ll}(\omega). \tag{37}$$

Частотная зависимость пробной матрицы может быть получена, если в гамильтониане (3а) ввести член с явной временной зависимостью в виде

$u_l(t_l)\Phi^0_{ll}(t_l-t_2)u_l(t_2)$,как это было предложено в [4,5]. Однако в рассматриваемом методе этот член можно явно не вводить в пробный гамильтониан, а частоты фононов и корреляционные функции определять по функции Грина. Так, во втором порядке для приближенного определения энергии фононов ω_{kl} и их затухания Γ_{kl} получаем из (36) следующие уравнения:

$$e^{\alpha}_{kl}(\kappa)\omega^2_{kl} = \sum_{s'\beta} \frac{e^{\beta}_{kl}(\kappa')}{\sqrt{M_\kappa M_{\kappa'}}} e^{i\vec{k}(\vec{x}_s-\vec{x}_{s'})}(\tilde{\Phi}^{(2)\alpha\beta}_{\ell\kappa,\ell'\kappa'} + Re\,\Pi^{\alpha\beta}_{ss'}(\omega_{kl})), \quad (38а)$$

$$2\omega_{kl}\Gamma_{kl} = \frac{1}{N}\sum_{ss'} \frac{\overset{*}{e}{}^{\alpha}_{kl}(\kappa)e^{\beta}_{kl}(\kappa')}{\sqrt{M_\kappa M_{\kappa'}}} e^{i\vec{k}(\vec{x}_s-\vec{x}_{s'})}[-Im\,\Pi^{\alpha\beta}_{ss'}(\omega_{kl}+i\epsilon)], \quad (38б)$$

Корреляционные функции определяются по функциям Грина (36) в этом же приближении в виде

$$<u^{\alpha}_s(t)\,u^{\beta}_{s'}> = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{d\omega}{e^{\frac{\omega}{\theta}}-1}e^{i\omega t}[-Im\,G^{\alpha\beta}_{ss'}(\omega+i\epsilon)] \approx$$

$$\approx \frac{1}{N}\sum_{kl}\frac{e^{\alpha}_{kl}(\kappa)\,\overset{*}{e}{}^{\beta}_{kl}(\kappa')}{\sqrt{M_\kappa M_{\kappa'}}\,2\omega_{kl}} e^{i\vec{k}(\vec{x}_s-\vec{x}_{s'})}\{(1+n_{kl})e^{-i\omega_{kl}t}+n_{kl}e^{i\omega_{kl}t}\}e^{-\Gamma_{kl}|t|}. \quad (39)$$

Таким образом, во втором порядке по ренормированному ангармоническому взаимодействию свободная энергия имеет вид

$$F_2 = \sum_{kl}\{\theta\,\ln(2\,sh\frac{\omega_{kl}}{2\theta}) - \frac{\omega_{kl}}{4}cth\frac{\omega_{kl}}{2\theta}\} + \tilde{U}(x_l) + \Delta F_2\,, \quad (40)$$

где частоты фононов ω_{kl} и корреляционные функции в $\tilde{U}(x_l)$ (20) и ΔF_2 (35) определяются согласно (38), (39). Выражение (40) эквивалентно полученным в работах [4,5]; его диаграммная интерпретация приведена на рис. 3а. На рис. 3б приведено схематическое диаграммное изображение

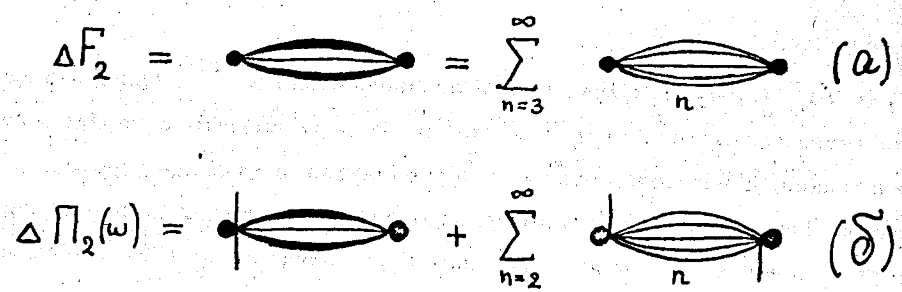

Рис. 3

для поправки к массовому оператору второго порядка. Численные оценки для некоторых конкретных моделей полученных выражений приводятся в /10-12/.

В заключение мне бы хотелось поблагодарить Д.Н. Зубарева и Ю.А. Церковникова за полезные обсуждения.

Л и т е р а т у р а

1. Н.М. Плакида, Т. Шиклош. phys. stat. sol., 33, 103 (1969).
2. Н.М. Плакида. ТМФ, 5, 147 (1970).
3. Д.Н. Зубарев. УФН, 71, 71 (1960).
4. Ph.H. Choquard, The Anharmonic Crystal, Benjamin, New York, 1967.
5. N.R. Werthamer. Am. J. Phys., 37, 763 (1969); Phys.Rev., B1,572 (1970).
6. L.J. Sham. Phys. Rev., 139, A 1189 (1965); R.C. Shukla, E.R. Muller. phys. stat. sol., 43, 413 (1971).
7. Ю.А. Церковников. ДАН СССР, 143, 832 (1962); C. Mavroyannis, K.N. Pathak. Phys. Rev., 182, 872 (1969).
8. R.A. Cowley. Adv. Phys., 12, 421 (1963); Rep. Progr. Phys., 31, 123 (1968).
9. N.S. Gillis, N.R. Werthamer, T.R. Koehler. Phys. Rev., 165, 951(1958).
10. V.V. Goldman, G.K. Horton, M.L. Klein, J. Low. Temp. Phys., 1, 391 (1969), M.L. Klein, V.V. Goldman, G.K. Horton. J. Phys. Chem. Sol., 31, 2441 (1970).

11. Н.М. Плакида, Т. Шиклош. phys. stat. sol., 39, 171 (1970).
12. H.R. Glyde. Canad. J. Phys., 49, 761 (1971).

Рукопись поступила в издательский отдел
22 июля 1971 года.