

М. Р. КОРОТКИНА

**МЕТОД РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ  
КРИСТАЛЛА**

(Представлено академиком Л. И. Седовым 19 VII 1974)

Расчет термодинамических функций кристалла при условии, что равновесное состояние может быть описано каноническим распределением Гиббса, связан с вычислением интеграла состояния (<sup>1-6</sup>). В данной работе предложен метод, с помощью которого можно вычислить интеграл состояния для кристалла с учетом любой степени ангармонизма.

Зададим механическую систему функцией Гамильтона

$$H = \frac{p_i^n p_i^n}{zm} + \Phi_N(\dots R^n \dots), \quad (1)$$

где потенциальная энергия  $\Phi_N$  зависит от координат частиц. Будем рассматривать периодические структуры (<sup>1, 6</sup>). При условии малости смещения частиц из положений равновесия потенциальную энергию можно взять в виде

$$\Phi_N = \Phi_0 + \frac{1}{2!} \overset{\circ}{\Phi}_{JJ_1} v_J v_{J_1} + \frac{1}{3!} \overset{\circ}{\Phi}_{JJ_1 J_2} v_J v_{J_1} v_{J_2},$$

$$J = i^n; \quad i = 1, 2, 3; \quad n = 1, \dots, N. \quad (2)$$

Термодинамически равновесное состояние кристалла будем описывать каноническим распределением Гиббса

$$f_N = Z_N^{-1} \exp\{-\beta_0 H\}, \quad \beta_0 = (kT_0)^{-1},$$

$$Z_N = \int \exp\{-\beta_0 H\} d\Gamma; \quad (3)$$

$$d\Gamma = dv_{J_1} \dots dv_{J_N} dp_{J_1} \dots dp_{J_N}.$$

Интеграл состояния  $Z_N$  зависит от двух термодинамических параметров системы: макроскопической температуры  $T$  и однородной деформации  $\epsilon$ , с помощью которой можно перейти от старого базиса к новому путем преобразования

$$\check{A} = (I + \check{\epsilon}) \check{A}_0, \quad \check{R}_0^n = \check{A}_0 \check{n}, \quad \check{R}^n = \check{R}_0^n + \check{\nu}^n, \quad (4)$$

где  $I$ ,  $\check{A}$  и  $\check{\epsilon}$  — единичная матрица, матрица кристаллографического базиса и матрица тензора деформаций соответственно.

Свободную энергию определим через интеграл состояния (<sup>2, 5</sup>)

$$F = -kT \ln Z_N. \quad (5)$$

Рассмотрим состояние с отличным от нуля макроскопическим параметром  $T_0$ . Введем новые обозначения для силовых констант:

$$\Phi_0 = \beta_0 \Phi_0, \quad \Phi_{JJ_1} = \beta_0 \Phi_{JJ_1}, \quad \Phi_{JJ_1 J_2} = \beta_0 \Phi_{JJ_1 J_2}; \quad (6)$$

тогда получим следующее выражение для интеграла состояния:

$$Z_N = (2\pi m \beta_0^{-1})^{N/2} \exp\{-\Phi_0\} \check{Z}_N; \quad (7)$$

$$\check{Z}_N = \int \exp\left\{-\frac{1}{2!} \check{\Phi}_{JJ_1} v_J v_{J_1} - \frac{1}{3!} \check{\Phi}_{JJ_1 J_2} v_J v_{J_1} v_{J_2}\right\} dQ, \quad (8)$$

$$dQ = dv_{J_1} \dots dv_{J_N}. \quad (9)$$

Легко установить выражения для корреляционных функций по координатам:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \Phi_{J_1 J_1}} \ln Z_N &= -\langle v_J v_{J_1} \rangle, \\ \frac{\partial}{\partial \Phi_{J_1 J_2}} \ln Z_N &= -\frac{1}{2} \langle v_J v_{J_1} v_{J_2} \rangle, \\ Z_N^{-1} \frac{\partial^2}{\partial \Phi_{J_1 J_1} \partial \Phi_{J_2 J_3}} Z_N &= \langle v_J v_{J_1} v_{J_2} v_{J_3} \rangle, \\ Z_N^{-1} \frac{\partial^2}{\partial \Phi_{J_1 J_1} \partial \Phi_{J_2 J_3 J_4}} Z_N &= \frac{1}{2} \langle v_J v_{J_1} v_{J_2} v_{J_3} v_{J_4} \rangle, \end{aligned} \quad (10)$$

Для определения интеграла состояния  $Z_N$  воспользуемся уравнениями для моментов. Для этого уравнения движения

$$m \ddot{v}_J = -\Phi_{J J_1} v_{J_1} - 1/2 \Phi_{J J_1 J_2} v_{J_1} v_{J_2} \quad (11)$$

умножим на смещения и на скорости, затем возьмем операцию осреднения; тогда получим систему зацепляющихся уравнений для моментов

$$\begin{aligned} m \langle v_J \rangle^* &= -\Phi_{J J_1} \langle v_{J_1} \rangle - 1/2 \Phi_{J J_1 J_2} \langle v_{J_1} v_{J_2} \rangle, \\ m \langle v_J v_{J_1} \rangle^* &= m \langle v_J \dot{v}_{J_1} \rangle + m \langle \dot{v}_J v_{J_1} \rangle, \\ m \langle v_J \dot{v}_{J_1} \rangle^* &= m \langle \dot{v}_J \dot{v}_{J_1} \rangle - \Phi_{J J_2} \langle v_J v_{J_2} \rangle - 1/2 \Phi_{J J_2 J_3} \langle v_{J_2} v_{J_3} v_J \rangle, \end{aligned} \quad (12)$$

Если операция осреднения проведена по распределению (3), тогда система (12) перейдет в систему

$$\begin{aligned} 0 &= -\Phi_{J J_1} \langle v_{J_1} \rangle - 1/2 \Phi_{J J_1 J_2} \langle v_{J_1} v_{J_2} \rangle, \\ 1/2 \delta_{J J_1} &= \Phi_{J J_2} \langle v_J v_{J_2} \rangle + 1/2 \Phi_{J J_2 J_3} \langle v_{J_2} v_{J_3} v_J \rangle, \end{aligned} \quad (13)$$

Благодаря свойству силовых констант (1)

$$\Phi_{ij}^{nn_1} = \Phi_{ij}^{n-n_1}, \quad \Phi_{ijj_2}^{nn_1 n_2} = -\Phi_{ijj_2}^{nn_2 n_1}, \quad (14)$$

можно установить равенства

$$\langle v_i^{n_1} v_j^{n_2} \rangle = \varphi_{ij}(n_1 - n_2), \quad (15)$$

при учете которых первое уравнение системы (13) примет вид

$$0 = \Phi_{J J_1} \langle v_{J_1} \rangle,$$

т. е. в стационарном состоянии имеет место однородная деформация

$$\langle v_i^n \rangle = A_{ij} n_j.$$

Второе уравнение системы (13) с учетом определения (10) примет вид

$$-\frac{1}{2} \delta_{J J_1} Z_N = \frac{\partial Z_N}{\partial \Phi_{J_1 J_2}} \Phi_{J_2 J} + \frac{\partial Z_N}{\partial \Phi_{J_1 J_2 J_3}} \Phi_{J_2 J_3 J}. \quad (16)$$

Если ввести многомерные, в данном случае кубические, матрицы (7), тогда решение уравнения (16) будет иметь вид

$$Z_N = |\Phi_{J_2 J_3 J} + A_{J_2 J_3 J_1} \Phi_{J_1 J}|^{-1/2}. \quad (17)$$

Для определения  $A_{J_2 J_3 J_1}$  имеем два условия:

- 1)  $|A_{J_2 J_3 J_1} \Phi_{J_1 J}|^{-1/2} = |\Phi_{J_2 J}|^{-1/2}$ ,
- 2)  $\frac{\partial Z_N}{\partial A_{J_1 J_3 J_4} \Phi_{J_4 J_2}} A_{J_2 J_3 J_5} \Phi_{J_5 J} = \frac{\partial Z_N}{\partial \Phi_{J_1 J_2}} \Phi_{J_2 J}$ .

При увеличении температуры в разложении (2) нужно учитывать ангармонические члены следующего порядка: при нулевой температуре нужно учитывать нулевой член разложения  $\Phi_0$ , при увеличении температуры — гармонический член и так далее. Из определения (10) и разложения (2) легко видеть, что вторая и третья корреляционные функции линейно зависят от температуры, четвертая и пятая корреляционные функции пропорциональны квадрату температуры и так далее. Если в разложении потенциальной энергии  $\Phi_N$  сохранить следующий член разложения, тогда легко вывести формулы, аналогичные (10), из которых можно показать, что в этом приближении вторые, третьи и четвертые корреляции пропорциональны температуре; пятые, шестые, седьмые и восьмые корреляции пропорциональны второй степени температуры и так далее.

На состояние с температурой  $T_0$  наложим однородную макроскопическую деформацию  $\epsilon$ , тогда новое состояние определяется макроскопическими параметрами  $T, \epsilon$ . Пусть  $\epsilon$  и  $\theta$  являются малыми величинами  $T = T_0 + \theta$ .

Для этого состояния свободную энергию можно построить в виде ряда (6) по степеням  $\epsilon$  и  $\theta$

$$F(\check{T}, \epsilon) = F_0 + F_T \theta + F_{ij} \epsilon_{ij} + \frac{1}{2} F_{Tij} \theta \epsilon_{ij} + \frac{1}{2} F_{TT} \theta^2 + \frac{1}{2} F_{ijkl} \epsilon_{ij} \epsilon_{kl} + \dots \quad (18)$$

Для коэффициентов разложения (18) имеем следующие выражения через интеграл состояния (3):

$$\begin{aligned} F_0 &= F(T_0), \\ F_{ij} &= -k T_0 Z_N^{-1} Z_{Nij}, \\ F_{ijkl} &= k T_0 Z_N^{-1} Z_{Nijkl} - k T_0 Z_N^{-2} Z_{Nijkl}^2, \\ F_T &= -k \ln Z_N - k T_0 Z_N^{-1} Z_{NT}, \\ F_{Tij} &= -k Z_N^{-1} Z_{Nij} + k T_0 Z_N^{-2} Z_{NT} - k T_0 Z_N^{-1} Z_{NTij}, \\ F_{TT} &= -2k Z_N^{-1} Z_{NT} + k T_0 Z_N^{-2} Z_{NT}^2 - k T_0 Z_N^{-1} Z_{NTT} \end{aligned} \quad (19)$$

Для определения производных от интеграла состояния по макроскопическим параметрам  $T, \epsilon$  воспользуемся теоремой о вироале (2, 8). Введем новые переменные путем канонического преобразования

$$q_i^n = e_{ij} Q_j^n, \quad \check{e} = I + \check{\epsilon}, \quad p_i^n = \mathcal{E}_{ij} P_j^n, \quad \check{\mathcal{E}} \check{e} = I. \quad (20)$$

С учетом определения (3) и преобразования (20) получим искомые выражения

$$\begin{aligned} Z_N^{-1} Z_{Nij} &= Z_N^{-1} Z_{N, e=I} = \beta_0 \left\langle \frac{p_i^n p_j^n}{m} \right\rangle - \beta_0 \left\langle \frac{\partial \Phi_N}{\partial q_i^n} q_j^n \right\rangle = 0, \\ Z_N^{-1} Z_{Nijkl} &= -\beta_0 \left\langle \frac{p_i^n p_l^n}{m} \delta_{jk} + \frac{p_j^n p_l^n}{m} \delta_{ih} \right\rangle - \beta_0 \left\langle \frac{\partial^2 \Phi_N}{\partial q_i^n \partial q_k^m} q_j^n q_l^m \right\rangle + \\ &+ \beta_0^2 \left\langle \left( \frac{\partial \Phi_N}{\partial q_i^n} q_j^n - \frac{p_i^n p_j^n}{m} \right) \left( \frac{\partial \Phi_N}{\partial q_k^n} q_l^n - \frac{p_k^n p_l^n}{m} \right) \right\rangle, \\ Z_N^{-1} Z_{NT} &= k \beta_0^2 \langle H \rangle, \\ Z_N^{-1} Z_{NTT} &= -2k^2 \beta_0^3 \langle H \rangle + k^2 \beta_0^4 \langle H^2 \rangle, \\ Z_N^{-1} Z_{NTij} &= k \beta_0^2 \left\langle \frac{\partial \Phi_N}{\partial q_i^n} q_j^n - \frac{p_i^n p_j^n}{m} \right\rangle - k^2 \beta_0^3 \left\langle \left( \frac{\partial \Phi_N}{\partial q_i^n} q_j^n - \frac{p_i^n p_j^n}{m} \right) H \right\rangle \end{aligned}$$

Из второго уравнения системы (13) следуют равенства

$$\left\langle \frac{\partial \Phi_N}{\partial q_i^n} q_j^n - \frac{P_i^n P_j^n}{m} \right\rangle = 0.$$

Таким образом могут быть восстановлены все коэффициенты ряда разложения (18). Обычным путем могут быть получены все основные термодинамические равенства (6):

макроскопическое напряжение

$$\sigma_{ij} = \left( \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{ij}} F \right)_0 = 1/2 F_{Tij} \theta + F_{ijkl} \varepsilon_{kl},$$

тепловое расширение

$$\varepsilon_{ij}^T = -1/2 F_{Tkl} F_{ijkl}^{-1} \theta,$$

коэффициент теплового расширения

$$\alpha_{ij} = \frac{\partial}{\partial \theta} \varepsilon_{ij}^T = -1/2 F_{Tkl} F_{ijkl}^{-1};$$

теплоемкость при постоянном объеме

$$c_V = -TF_{TT};$$

теплоемкость при постоянном давлении

$$c_P = c_V - 1/2 TF_{Tij} \alpha_{ij};$$

энтропия

$$S = S_0 - F_{Tt} \theta - 1/2 F_{Tij} \varepsilon_{ij}, \quad S_0 = -F_T;$$

внутренняя энергия

$$U = U_0 + 1/2 F_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} - 1/8 F_{TT}^{-1} F_{Tij} F_{Tkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl}, \quad U_0 = F_0 - TS_0;$$

изотермические модули упругости

$$C_{ijkl}^u = F_{ijkl};$$

адиабатические модули упругости

$$C_{ijkl}^a = F_{ijkl} - 1/4 F_{TT}^{-1} F_{Tij} F_{Tkl}.$$

Итак, при учете любой степени ангармонизма можно построить свободную энергию (5) для макроскопического состояния с параметрами  $T_0$  и  $\varepsilon = 0$ . Интеграл состояния при этом можно выразить через многомерные матрицы (17). Для состояния, заданного макроскопическими параметрами температуры и деформации, свободную энергию можно построить в виде ряда (18). Коэффициенты этого ряда однозначно определяются корреляционными функциями, которые удовлетворяют системе уравнений (13).

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
10 VI 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. Лейбфрид, Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. М., 1961. <sup>2</sup> Р. Айзеншиц, Статистическая теория необратимых процессов, ИЛ, 1963. <sup>3</sup> Д. Рюэль, Статистическая механика, М., 1971. <sup>4</sup> Г. Темперли, Дж. Роулинсон, Дж. Раибрук, Физика простых жидкостей, М., 1971. <sup>5</sup> Дж. Уленбек, Дж. Форд, Лекции по статистической механике, М., 1965. <sup>6</sup> Г. Лейбфрид, В. Людвиг, Теория ангармонических эффектов в кристаллах, ИЛ, 1963. <sup>7</sup> Н. П. Соколов, Введение в теорию многомерных матриц, Киев, 1972. <sup>8</sup> Д. Н. Зубарев, Неравновесная статистическая термодинамика, «Наука», 1971.