

І.О. МАРУШКО

Інститут фізики НАН України  
(Просп. Науки, 46, Київ 03028)

## ДО ТЕОРІЇ СИЛОВИХ СТАЛИХ БАГАТОАТОМНИХ СИСТЕМ У МОДЕЛІ СИЛЬНОГО ЗВ'ЯЗКУ (ЧАСТИНА II)

УДК 539

У роботі в моделі сильного зв'язку наведено наближений вираз для енергії кулонівської взаємодії в твердому тілі. Проаналізовано умову адіабатичного наближення та виконано аналіз квантово-статистичного усереднення першого (статичного) члена розкладу середньої потенціальної енергії по малих зміщеннях ядер. Такий аналіз дозволив визначити електронний внесок у теплове розширення твердого тіла. На основі аналізу внутрішньої енергії та теплових властивостей твердого тіла отримано рівняння стану твердого тіла в гармонічному наближенні. Відповідно знайдено зв'язок теплоємностей  $C_v$  та  $C_p$ , що узгоджується із законом Грюнайзена.

Ключові слова: теорія силових сталих, енергія кулонівської взаємодії, енергія багатоатомної системи, закон Грюнайзена.

### 1. Енергія багатоатомної системи та кулонівська взаємодія в моделі сильного зв'язку

У дусі ідеї сильного зв'язку будемо вважати, що багатоатомна система складається із сукупності атомів, чії валентні електрони знаходяться в основному поблизу "своїх" атомів та, завдяки своїм хвильовим властивостям, здійснюють зв'язок із навколишніми "чужими" атомами. Для простоти будемо вважати усі атоми є однаковими. Атоми без валентних електронів у подальшому будемо йменувати ядрами.

Гамільтоніан системи з  $N$  атомів та  $Z$  електронів ( $Z$  – валентність атома) запишемо в звичному вигляді:

$$\hat{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} - e^2 Z \sum_{i,k} \frac{1}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}_i|} + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} + \frac{e^2 Z^2}{2} \sum_{k \neq l} \frac{1}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|} + \sum_k \frac{P_k^2}{2M}, \quad (1)$$

де  $i, j$  – нумерують електрони,  $k$  та  $l$  нумерують положення ядер,  $m$  та  $M$  – маси,  $p_i$  та  $P_k$  – імпульси електронів та ядер відповідно.

Введемо координати електронів відносно "своїх" ядер:

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{R}_k + \mathbf{r}_{ik},$$

де  $\mathbf{r}_{ik}$  координата електрона в  $k$ -му атомі, а  $i$  – нумерує валентні електрони.

Тоді гамільтоніан набуде такого вигляду:

$$\hat{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} - e^2 Z \sum_{i,k,l} \frac{1}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l - \mathbf{r}_{il}|} + \frac{e^2}{2} \sum_{\substack{i,j,k,l \\ ik \neq jl}} \frac{1}{|\mathbf{R}_k + \mathbf{r}_{ik} - \mathbf{R}_l - \mathbf{r}_{jl}|} + \frac{e^2 Z^2}{2} \sum_{k \neq l} \frac{1}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|} + \sum_k \frac{P_k^2}{2M}. \quad (2)$$

Виокремимо в сумах по  $k$  та  $l$  члени з  $k = l$  і отримаємо

$$\hat{H} = \sum_{i,k} \frac{p_{ik}^2}{2m} - e^2 Z \sum_{i,k} \frac{1}{|\mathbf{r}_{ik}|} + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j, k} \frac{1}{|\mathbf{r}_{ik} - \mathbf{r}_{jk}|} + \sum_k \frac{P_k^2}{2M} - e^2 Z \sum_{i,k \neq l} \frac{1}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l - \mathbf{r}_{il}|} + \frac{e^2}{2} \times \sum_{i,j,k \neq l} \frac{1}{|\mathbf{R}_k + \mathbf{r}_{ik} - \mathbf{R}_l - \mathbf{r}_{jl}|} + \frac{e^2 Z^2}{2} \sum_{k \neq l} \frac{1}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|}. \quad (3)$$

Перші три суми являють суму внутрішніх енергій вільних атомів. Наступні суми представляють відповідно кінетичну енергію ядер та енергію взаємодії електронів та ядер (енергія міжатомної взаємодії). Останню позначимо як  $U(R, r)$ , а в сумі

з кінетичною енергією ядер вона є енергією руху ядер. Таким чином, маємо гамільтоніан системи:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}', \quad (4)$$

де  $\hat{H}_0 = \sum_k \hat{H}_k$  – сума гамільтоніанів вільних атомів, та

$$\hat{H}' = \sum_k \frac{\hat{P}_k^2}{2M} + U(R, r), \quad (5)$$

де

$$U(R, r) = -e^2 Z \sum_{i,k \neq l} \frac{1}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l - \mathbf{r}_{il}|} + \frac{e^2}{2} \times \\ \times \sum_{i,j,k \neq l} \frac{1}{|\mathbf{R}_k + \mathbf{r}_{ik} - \mathbf{R}_l - \mathbf{r}_{jl}|} + \frac{e^2 Z^2}{2} \sum_{k \neq l} \frac{1}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|} \quad (6)$$

є енергією міжатомної взаємодії.

Виконаємо деякі наближені спрощення у виразі для  $U(R, r)$ , враховуючи те, що  $|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l| \neq 0$  і мінімально може дорівнювати відстані між сусідніми атомами, так що  $|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l| > |\mathbf{r}_i|, |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ . Тоді можна знехтувати залежністю від  $i$  та  $j$  в знаменниках та виконати підсумовування по  $i$  та  $j$ .

Отримаємо

$$U(R, r) = -\frac{e^2 Z^2}{2} \sum_{k \neq l} \left( \frac{2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l - \mathbf{r}_i|} - \frac{1}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l + \mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l|} - \frac{1}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|} \right). \quad (7)$$

Проаналізуємо вираз для  $U(R, r)$ . Тут є три кулонівські суми, кожна з яких представляє ряд, що розходиться. Проте, для достатньо великих відстаней, коли  $|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l| \gg |\mathbf{r}_i|, |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  усі три доданки взаємно компенсуються, що й свідчить про обмеженість  $U(R, r)$ . Більше того, можна говорити про відносну малість цієї величини, якщо врахувати теорему про віріал, згідно з якою середнє значення потенціальної енергії в системі частинок, що зв'язані кулонівською взаємодією, кількісно дорівнює подвійній кінетичній енергії.

Оскільки кінетична енергія ядер мала порівняно з кінетичною енергією електронів, то й потенціальна енергія ядер  $U(R, r)$  мала в порівнянні з електронною енергією, тобто  $U(R, r) \ll H_0$ , що й дозволяє використати стандартну теорію збурень.

Маючи це на увазі, розглянемо зміну енергії електронів у атомі при “вмиканні” взаємодії.

Рівняння Шредінгера для системи:

$$(\hat{H}_0 + \hat{H}') \psi(R, r) = E \psi(R, r), \quad (8)$$

де

$$\hat{H}' = \sum_k \frac{\hat{P}_k^2}{2M} + U(R, r) \quad (9)$$

розглядається тепер як мале збурення.

Рівняння Шредінгера незбуреної системи для власних функцій та власних значень буде:

$$\hat{H} \psi_n^0(R, r) = E_n^0 \psi_n^0(R, r). \quad (10)$$

Оскільки гамільтоніан  $\hat{H}_0$  являє суму гамільтоніанів вільних атомів, а хвильова функція – добуток атомних функцій, то  $E_n^0$  є сумою енергій окремих атомів у  $n$ -му стані, тобто  $E_n^0 = \sum_k \varepsilon_{nk}^0$ , що для однакових атомів дорівнює  $N \varepsilon_n^0$ , де  $N$  – число атомів, а  $\varepsilon_n^0$  – енергія окремого атома в  $n$ -му стані.

Якщо в нульовому наближенні для хвильової функції взяти власну функцію  $\psi_n^0(R, r)$  вільних атомів, то в першому наближенні для поправки до енергії будемо мати:

$$E_n^{(1)} = \int \psi_n^{0*}(R, r) U(R, r) \psi_n^0(R, r) d\mathbf{r} = U_{nn}(R). \quad (11)$$

Тут ураховано, що  $\psi_n^0(R, r)$  залежить від  $R$  як від параметра, котрий лише нумерує атоми. Внаслідок чого оператор кінетичної енергії ядер комутиє з  $\psi_n^0(R, r)$ , і може бути винесеним із-під знака інтеграла. А інтегрування виразу  $|\psi_n^0(R, r)|^2$  по  $\mathbf{r}$  дає одиницю, що приводить до такого результату:

$$\sum_k \frac{\hat{P}_k^2}{2M} \int |\psi_n^0(R, r)|^2 d\mathbf{r} = 0. \quad (12)$$

Значення енергії  $E_n$  в системі взаємодійних атомів при цьому буде:

$$E_n = E_n^0 + U_{nn}(R). \quad (13)$$

Зазначимо, що  $U_{nn}(R)$ , являє подвійну суму по векторах, залежить від їхніх різниць, що дозволяє перейти до суми по різницях з відповідним домноженням суми на кількість векторів, тобто на кількість ядер  $N$  (точніше – на  $N - 1$ ). Зазначимо, що потенціал  $U(R, r)$ , завдяки наявності в

ньому координат електронів, подібною властивістю не володіє. Таким чином, можемо записати:  $U_{nn}(R) = \frac{V}{v} U_{nn}^0$ ,  $V = Nv$  – об’єм кристала,  $v$  – об’єм елементарної комірки, а  $U_{nn}^0 = \frac{v}{V} U_{nn}(R)$  і не залежить від об’єму. Тоді  $\frac{\partial U_{nn}(R)}{\partial \mathbf{R}_i} = \frac{V}{v} \frac{\partial U_{nn}^0}{\partial \mathbf{l}_i} \frac{\partial \mathbf{l}_i}{\partial \mathbf{R}_i}$ , де  $\mathbf{l}_i$  – вектор ґратки, що є різницею векторів  $i$ -го вузла та вузла в початку координат.

Отримана поправка до енергії електронів  $U_{nn}$  функціонально залежить від координат ядер. Вона являє собою енергію взаємодії атомів, а її похідні по координатах ядер дають вирази для силових сталих відповідного порядку. Узагальнюючи теорему Геллмана–Фейнмана [2] про диференціювання енергії по координатах атомів, а саме, використовуючи доведену автором [3] теорему про диференціювання енергії системи по координатах атомів у довільному порядку, можемо написати вираз для силових сталих довільного порядку  $m$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^m U_{nn}}{\partial \mathbf{R}_k} &= \int \psi_n^{0*}(R, r) \frac{\partial^m U(R, r)}{\partial \mathbf{R}_k^m} \psi_n^0(R, r) d\mathbf{r} = \\ &= \left( \frac{\partial^m U(R, r)}{\partial \mathbf{R}_k^m} \right)_{nn}, \end{aligned} \quad (14)$$

що з урахуванням статистичного усереднення набуває вигляду

$$\frac{\partial^m \bar{U}_{nn}}{\partial \mathbf{R}_k} = \left( \frac{\partial^m \bar{U}(R, r)}{\partial \mathbf{R}_k^m} \right)_{nn}. \quad (15)$$

## 2. Енергія руху ядер та адіабатичне наближення

Розглянемо точне рівняння Шредингера для багатоатомної системи:

$$(\hat{H}_0 + \hat{H}') \psi(R, r) = E \psi(R, r). \quad (16)$$

Шуканий розв’язок  $\psi(R, r)$  розкладемо за власними функціями оператора  $\hat{H}_0$ , тобто

$$\psi(R, r) = \sum_n a_n(R) \psi_n^0(R, r). \quad (17)$$

Оскільки

$$\int |\psi_n^0(R, r)|^2 d\mathbf{r} d\mathbf{R} = 1,$$

то

$$\int d\mathbf{R} \sum_n |a_n(R)|^2 = 1$$

і

$$a_n(R) = \int \psi_n^{0*} t(R, r) \psi(R, r) d\mathbf{r}.$$

Підставимо розклад (17) у рівняння Шредингера:

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 \sum_n a_n(R) \psi_n^0(R, r) + \hat{H}' \sum_n a_n(R) \psi_n^0(R, r) = \\ = E \sum_n a_n(R) \psi_n^0(R, r). \end{aligned} \quad (18)$$

Домножимо на  $\psi_n^{0*}(R, r)$  та проінтегруємо по  $\mathbf{r}$ .

Отримаємо

$$\begin{aligned} \sum_n a_n E_n^0 \delta_{nn'} + \sum_n a_n \int \psi_n^{0*}(R, r) \hat{H}' \psi_n^0(R, r) d\mathbf{r} = \\ = E \sum_n a_n \delta_{nn'}, \end{aligned} \quad (19)$$

або

$$\begin{aligned} \sum_n a_n \int \psi_n^{0*}(R, r) \sum_k \frac{\hat{P}_k^2}{2M} \psi_n^0(R, r) d\mathbf{r} + \sum_n a_n \times \\ \times \int \psi_n^{0*}(R, r) U(R, r) \psi_n^0(R, r) d\mathbf{r} = \\ = (E - E_n^0) a_n. \end{aligned} \quad (20)$$

Враховуючи комутуваність кінетичної енергії з  $\psi_n^0(R, r)$ , отримуємо

$$\sum_k \frac{\hat{P}_k^2}{2M} a_n + \sum_{n'} a_{n'} U_{nn'}(R) = (E - E_n^0) a_n, \quad (21)$$

або

$$\begin{aligned} \sum_k \frac{\hat{P}_k^2}{2M} a_n + U_{nn}(R) a_n + \sum_{n' \neq n} U_{nn'}(R) a_n = \\ = (E - E_n^0) a_n. \end{aligned} \quad (22)$$

Якщо знехтувати в цьому рівнянні недиагональними елементами  $U_{nn'}(R)$ , то отримаємо рівняння для  $a_n(R)$  у вигляді

$$\left( \sum_k \frac{\hat{P}_k^2}{2M} + U_{nn}(R) \right) a_n = \varepsilon_n a_n, \quad (23)$$

де

$$\varepsilon_n = E - E_n^0. \quad (24)$$

Отримане рівняння для  $a_n(R)$  є рівнянням Шредингера для хвильової функції ядерної підсистеми:

$$\hat{H}_R a_n = \varepsilon_n a_n, \quad (25)$$

де

$$\hat{H}_R = \sum_k \frac{\hat{P}_k^2}{2M} + U_{nn}(R). \quad (26)$$

Зауважимо, що розділення функцій, які описують стани електронної та ядерної підсистем ( $\hat{H}^0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0$  і  $\hat{H}_R a_n = \varepsilon_n a_n$ ) здійснилося за умови малої величини недіагональних матричних елементів енергії взаємодії на хвильових функціях вільних атомів.

Недіагональність матриці  $U_{nn'}$  зв'язана з неортогональністю атомних хвильових функцій на різних атомах. Якщо під адіабатичним наближенням розуміти такий роздільний опис станів електронної та ядерної підсистем, то в моделі сильно зв'язку воно виконується за умови  $U_{nn'} \ll U_{nn}$ . Незалежність опису електронної та ядерної підсистем навіть при виконанні умови адіабатичності являється, однак, відносною. А саме, потенціальна енергія руху ядер є усередненою потенціальною енергією системи по електронному стану, а хвильова функція стану ядерної підсистеми залежить від квантового стану електронної підсистеми. Зазвичай це має бути основний стан електронної підсистеми, якщо в системі немає значних збурень, що здатні викликати електронні переходи.

Зауважимо, що вперше теорію адіабатичного наближення розробив М. Борн [1]. Проте, при використанні теорії збурень було зроблено певну некоректність, яка полягає в тому, що в ролі малого збурення було прийнято кінетичну енергію ядер, а не потенціальну енергію взаємодії, хоча остання, згідно з теоремою про віріал, має той самий порядок малості, що і кінетична енергія.

Внаслідок цього було отримано занадто жорсткий і малоправдоподібний критерій адіабатичності у вигляді гармонічного наближення для руху ядерної підсистеми, тобто адіабатичність слідування електронів за рухом ядер виявилася залежною від характеру руху ядер, а не від квантового стану цього руху.

Спроби знайти більш прийнятні критерії адіабатичного наближення викладені в підручниках з квантової механіки (Л.И. Глауберман, А.С. Давидов) і спираються вони на умову некомутативності оператора кінетичної енергії ядер та хвильової функції електронної підсистеми, що залежить від координат ядер не функціонально, а параметрично. Цю умову ми вважаємо хибною, тим

паче, що вона вступає в протиріччя з теоремою Геллмана–Фейнмана про диференціювання енергії багатоатомної системи по координатах атомів [2].

Подальший аналіз рівняння Шредінгера для ядерної підсистеми виконуємо стандартним способом. Розкладаємо  $U_{nn}(R)$  по малих зміщеннях ядер від положень рівноваги:

$$U_{nn}(R) = U_{nn}(R_0) + \sum_k \frac{\partial U_{nn}(R_0)}{\partial \mathbf{R}_k} \mathbf{u}_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \frac{\partial^2 U_{nn}(R_0)}{\partial \mathbf{R}_k \partial \mathbf{R}_l} \mathbf{u}_k \mathbf{u}_l + \dots, \quad (27)$$

де через  $R_0$  позначена рівноважна конфігурація ядер, для якої і обчислюються усі сталі розкладу.

У гармонічному наближенні з урахуванням перетворення на нуль першої похідної потенціальної енергії по координатах атомів у рівноважній конфігурації маємо

$$U_{nn}(R) = U_{nn}(R_0) + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \frac{\partial^2 U_{nn}(R_0)}{\partial \mathbf{R}_k \partial \mathbf{R}_l} \mathbf{u}_k \mathbf{u}_l, \quad (28)$$

що дозволяє записати рівняння для  $a_n(R)$  у гармонічному наближенні, позначивши  $a_n(R)$  як  $a_n^0(R)$  в такому вигляді:

$$\left( \sum_k \frac{\hat{P}_k^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \frac{\partial^2 U_{nn}(R_0)}{\partial \mathbf{R}_k \partial \mathbf{R}_l} \mathbf{u}_k \mathbf{u}_l \right) a_n^0(R) = \varepsilon_n a_n^0(R), \quad (29)$$

де

$$\varepsilon_{n1} = \varepsilon_n - U_{nn}(R_0). \quad (30)$$

Отримане рівняння являє собою відоме рівняння для хвильової функції багатоатомної системи в стані коливального руху. Після переходу до нормальних коливань гамільтоніан перетворюється в суму гамільтоніанів незалежних гармонічних осциляторів.

Позначивши гамільтоніан гармонічного наближення через  $\hat{H}_R^0$ , запишемо рівняння для гармонічного осцилятора:

$$\hat{H}_R^0 a_{n\nu}^0 = \varepsilon_{n\nu} a_{n\nu}^0, \quad (31)$$

де  $\nu$  – квантове число осцилятора, тоді

$$\varepsilon_{n1} = \sum_{\nu} \varepsilon_{n\nu} = \varepsilon_n - U_{nn}(R_0) = E - E_n^0 - U_{nn}(R_0). \quad (32)$$

Відповідно

$$E = E_n^0 + U_{nn}(R_0) + \sum_{\nu} \varepsilon_{n\nu}. \quad (33)$$

Динаміка твердого тіла в гармонічному наближенні вивчена достатньоно ґрунтовно, що дозволило визначити внесок коливань ґратки в термодинамічні величини та в деякі теплові властивості кристалів [4], зокрема теплоємність при сталому об'ємі  $C_v$ . Проте той факт, що потенціальна енергія руху ядер являється усередненим по електронному стану значенням оператора потенціальної енергії системи  $U_{nn}(R_0)$  в рівноважній конфігурації нам здається недооціненим. Строго кажучи, як всяка спостережувана фізична величина, вона має бути усереднена не тільки квантово-механічно, а й статистично. А термін "рівноважна конфігурація" має відноситись до теплової рівноваги. Тоді стає очевидним, що й сама рівноважна конфігурація з причини теплового розширення залежить від температури. В динаміці ґратки, що будується на розкладанні потенціальної енергії по малих зміщеннях атомів, усередненій по електронному стану (таке усереднення невідворотно при розділенні електронного та коливального станів), статична енергія  $U_{nn}(R_0)$  не відіграє суттєвої ролі і статистичне усереднення виконується тільки над коливальною енергією. За нашими міркуваннями, статистичне усереднення статичної частини потенціальної енергії має розкрити її температурну залежність відповідальну, зокрема, за теплове розширення твердого тіла та, можливо, за електронний внесок у теплоємність кристала.

### 3. Аналіз теплових властивостей твердих тіл

Під тепловими властивостями будемо розуміти, перш за все, теплоємність та коефіцієнт теплового розширення. Термодинамічно ці властивості вивчені досить ґрунтовно в рамках можливостей термодинаміки. Проте кількісний розрахунок цих властивостей відноситься до сфери квантово-статистичної теорії.

Розрахунок цих властивостей пов'язаний з обчисленнями енергії системи та її похідних по координатах ядер. Такі розрахунки стають принципово можливими як у зв'язку з можливістю узагальнення теореми Геллмана-Фейнмана про диференціювання енергії багатоатомної системи по ко-

ординатах атомів без диференціювання хвильових функцій, так і в зв'язку зі спрощеннями виразу для енергії взаємодії  $U(R, r)$ .

Запишемо енергію руху ядер у гармонічному наближенні:

$$E_1 = U_{nn}(R_0) + \sum_{\nu} \varepsilon_{\nu}. \quad (34)$$

Тут та в подальшому індекс електронного стану  $n$  при  $\varepsilon_{\nu}$  будемо опускаати.

Оскільки спостережуваними величинами в будь-якій системі являються квантово-механічно та статистично усереднені оператори цих величин, то необхідно виконати також статистичне усереднення величини  $E_1$ , яке ми умовно позначимо рискою над символом величини:

$$\bar{E}_1 = \bar{U}_{nn}(R_0(T)) + \sum_{\nu} \bar{\varepsilon}_{\nu}(T). \quad (35)$$

Внаслідок такого усереднення середні значення величин отримують залежність від температури  $T$ . При цьому  $\bar{\varepsilon}_{\nu}(T)$  залежить від температури явно, а  $\bar{U}_{nn}(R_0(T))$  – неявно. Позначимо  $\sum_{\nu} \bar{\varepsilon}_{\nu}(T)$  через  $E_k$  і зауважимо, що це добре відома енергія коливального руху ядер, що є тепловою енергією тіла, яка в значній, проте не в повній, мірі визначає його теплові властивості. Пропорціональну залежність цієї енергії від об'єму кристала можна виявити при підсумовуванні по  $\nu = j, \mathbf{k}$ , де  $j$  – номер гілки нормального коливання,  $\mathbf{k}$  – його хвильовий вектор, густина станів по якому пропорціональна об'єму кристала. Тому можемо записати:  $E_k = VE_k^0$ , де  $E_k^0$  не залежить від об'єму. Таким чином, енергія ядерної підсистеми  $\bar{E}_1$  виявилася такою, що складається з теплової енергії та енергії взаємодії ядер у певній конфігурації. Цю статичну енергію можна вважати механічною, хоча це розходиться з думкою, правда, не доведеною [5], що внутрішню енергію кристала неможливо поділяти на теплову і механічну. На наш погляд, саме ця складова енергії визначає усі механічні властивості твердого тіла, а її температурна залежність визначає температурну залежність механічних характеристик твердого тіла, таких як, наприклад, модулі пружності та інше. В подальшому для спрощення позначень покладемо  $\bar{E}_1 = E$ .

Застережемо, що статистичне усереднення повної енергії кристала  $E_1$  по канонічному розподілу Гіббса не є можливим у зв'язку з від'ємним її

значенням, що характерно для систем зв'язаних частинок. У той самий час можливе часткове усереднення додатної її частини, якою є коливальна енергія [4]. Така можливість закладена в структурі канонічного розподілу Гіббса, яка допускає його факторизацію за різними типами енергії. Від'ємність енергії  $\bar{E}_1$  витікає із теореми про віріал, згідно з якою  $\bar{E}_1 = -K$ , де  $K$  – середня кінетична енергія частинок.

З іншого боку,  $E_k = 2K$ , і відповідно,  $K = 1/2 \sum_{\nu} \bar{\varepsilon}_{\nu}$ .

Усереднення  $U_{nn}(R)$  все ж можливе хоча б формально, якщо використати мікроканонічний розподіл Гіббса, вважаючи тверде тіло замкнутою системою, що, на наш погляд, не є занадто жорстким припущенням. У замкнутій системі енергія зберігається, що відображається в дельтавидному розподілі Гіббса, яке має вигляд  $\delta(U_{nn}(R) - U_{nn}(R, T))$  [6]. Нормуючий множник тут відсутній з міркувань детермінованості координат атомів у ґратці і відповідної детермінованості енергії взаємодії, з якої вилучено недетерміновану частину у вигляді теплової енергії. Таким чином, маємо

$$\bar{U}_{nn} = \int U_{nn}(R) \delta(U_{nn}(R) - U_{nn}(R, T)) dR = U_{nn}(T). \quad (36)$$

Далі, зробимо припущення, на наш погляд, не позбавлене правдоподібності, що в зв'язку з залежністю  $U_{nn}(R)$  лише від векторів ґратки, статистичне усереднення призведе до появи температурної залежності тільки векторів ґратки. При цьому в зв'язку з тим, що, зазвичай, симетрія кристала зберігається в досить широкому інтервалі температур, температурна зміна векторів ґратки зведеться до відповідної зміни їх довжин.

Запишемо

$$\bar{U}_{nn} = U_{nn}(R(T)) = \frac{V}{v} U_{nn}^0(R(T)). \quad (37)$$

Відповідно

$$E = (U_{nn}^{01}(R(T)) + E_k^0)V, \quad (38)$$

де

$$U_{nn}^{01} = \frac{1}{v} U_{nn}^0. \quad (39)$$

В свою чергу, згідно з [5]:

$$\frac{\partial E}{\partial V} = -P. \quad (40)$$

Тоді маємо

$$U_{nn}^{01}(R(T)) + E_k^0 = -P \quad (41)$$

і

$$E = -PV. \quad (42)$$

Відповідно можна записати співвідношення:

$$PV = \frac{1}{2} \sum_{\nu} \bar{\varepsilon}_{\nu}, \quad (43)$$

яке можна розглядати як рівняння стану кристала в гармонічному наближенні. За високих температур ( $\hbar\omega_{\nu} \ll kT$ ) воно переходить у відомий класичний вираз:

$$PV = \frac{3}{2} NkT. \quad (44)$$

Оскільки

$$C_p = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P, \quad (45)$$

то

$$C_p = -P \frac{\partial V}{\partial T}. \quad (46)$$

З іншого боку,

$$C_p = \frac{\partial}{\partial T} \left( \sum_{\nu} \bar{\varepsilon}_{\nu} \right) + \frac{d\bar{U}_{nn}}{dT}. \quad (47)$$

У свою чергу,

$$\frac{d\bar{U}_{nn}}{dT} = \sum_k \frac{\partial \bar{U}_{nn}}{\partial \mathbf{R}_k} \frac{d\mathbf{R}_k}{dT}. \quad (48)$$

Оскільки при тепловому розширенні кристал, як правило, зберігає свою симетрію в широкому інтервалі температур, то будемо вважати, що вектор  $d\mathbf{R}_k$  збігається за напрямком з вектором  $\mathbf{R}_k$ .

Домножимо та поділимо на  $\mathbf{R}_k$  вираз під знаком суми. Отримаємо

$$\frac{d\bar{U}_{nn}}{dT} = \sum_k \frac{\partial \bar{U}_{nn}}{\partial \mathbf{R}_k} \frac{\mathbf{R}_k}{R_k} \frac{dR_k}{dT}. \quad (49)$$

Можна показати, що відношення  $\frac{1}{R_k} \frac{dR_k}{dT}$  для кубічного кристала не залежить від  $k$  і являє собою коефіцієнт теплового лінійного розширення, який будемо позначати як  $\alpha_1$  на відміну від  $\alpha$ , яким позначимо коефіцієнт об'ємного теплового розширення.

Зауважимо, що коефіцієнт  $\alpha_1$  зв'язаний зі статичною (електронною) частиною потенціальної енергії і його більш точно слід називати електронним внеском у теплове розширення, маючи на увазі можливий фононний внесок, розрахунок якого вимагає виходу за рамки гармонічного наближення.

Маємо

$$\frac{d\bar{U}_{nn}}{dT} = \alpha_1 \sum_k \frac{\partial \bar{U}_{nn}}{\partial \mathbf{R}_k} \mathbf{R}_k. \quad (50)$$

Введемо позначення:

$$A_{nn} = \sum_k \frac{\partial \bar{U}_{nn}}{\partial \mathbf{R}_k} \mathbf{R}_k. \quad (51)$$

Тоді запишемо:

$$\frac{d\bar{U}_{nn}}{dT} = \alpha_1 A_{nn}. \quad (52)$$

Відповідно для теплоємності:

$$C_p = \frac{\partial}{\partial T} \left( \sum_\nu \bar{\varepsilon}_\nu \right) + \alpha_1 A_{nn} \quad (53)$$

і

$$C_v = -V \frac{\partial P}{\partial T} = V \frac{\partial}{\partial T} (U_{nn}^{01} + E_k^0) = \frac{\partial E_k}{\partial T} = \sum_\nu \frac{\partial \bar{\varepsilon}_\nu}{\partial T}. \quad (54)$$

Останнє узгоджується з [4]. Тут враховано, що  $U_{nn}^{01}$  не залежить явно від температури.

Тоді маємо

$$C_p = C_v + \alpha_1 A_{nn}. \quad (55)$$

Або

$$C_p - C_v = \alpha_1 A_{nn}. \quad (56)$$

Оскільки  $A_{nn}$  не залежить явно від температури, то відношення  $\frac{C_p - C_v}{\alpha_1} = A_{nn}$ , виражаючи закон Грюнаїзена, дозволяє визначити коефіцієнт лінійного теплового розширення:

$$\alpha_1 = \frac{C_p - C_v}{A_{nn}}. \quad (57)$$

За визначенням для кубічного кристала  $\alpha_1 = \frac{dR}{RdT}$ . Знайдемо залежність вектора ґратки від температури:

$$R(T) = R(0) \ell^{\alpha_1 T}, \quad (58)$$

де  $R(0)$  – вектор ґратки при абсолютному нулі. Оскільки  $\alpha_1 T \ll 1$  у всьому реальному діапазоні температур, то можна покласти:

$$R(T) = R(0) (1 + \alpha_1 T). \quad (59)$$

#### 4. Висновок

Зазвичай [4] при побудові динаміки ґратки оперують якоюсь абстрактною потенціальною енергією, як деякою функцією координат ядер, та її похідними по координатах ядер, взагалі не маючи на увазі можливість їх обчислення. Як показано в цій роботі, в дійсності при описуванні динаміки ядер в рівняннях динаміки фігурують середні квантово-механічні значення потенціальної енергії та її похідних, що є наслідком розділення рухів електронної та ядерної підсистем. Таке розділення виконується в адіабатичному наближенні, критерієм якого виявилася умова малості недиагональних матричних елементів енергії взаємодії порівняно з діагональними ( $U_{nn'} \ll U_{nn}$ ). Крім того, при розкладанні потенціальної енергії за малими зміщеннями ядер від положень рівноваги необхідно мати на увазі, що мова йде про розкладання потенціальної енергії, що усереднена ще й статистично, що тягне за собою температурну залежність не тільки коливальної, а й статичної енергії  $U_{nn}$ , що визначає теплове розширення, температурне зміщення положення рівноваги та температурну залежність силових сталей.

У цій роботі створені необхідні передумови для обчислення як середньої потенціальної енергії  $U_{nn}$  (з використанням  $U(R, r)$ ), так і її похідних по координатах ядер (силових сталей) довільного порядку.

Основною метою роботи було виразити усі досліджувані характеристики твердого тіла через квантово-статистично усереднену енергію взаємодії  $\bar{U}_{nn}(R)$  та її похідні.

1. М. Борн, К. Кунь, *Динамическая теория кристаллических решеток* (Иностранная литература, 1958).
2. R.P. Feynman, Phys. Rev. **56**, 340 (1939).
3. І.О. Марушко, УФЖ (подано до друку).
4. А. Марадудин и др., *Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении* (Мир, Москва, 1965).
5. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Статистическая физика* (Наука, Москва, 1964).
6. Я.П. Терлецкий, *Статистическая физика* (Высшая школа, Москва, 1966).

Одержано 14.03.14

*И. А. Марушко*

К ТЕОРИИ СИЛОВЫХ  
СТАБИЛЬНЫХ МНОГОАТОМНЫХ СИСТЕМ  
В МОДЕЛИ СИЛЬНОЙ СВЯЗИ (ЧАСТЬ II)

Резюме

В работе в модели сильной связи представлено приближенное выражение для энергии кулоновского взаимодействия в твердом теле. Проанализированы условия адиабатического приближения и выполнен анализ квантово-статистически усредненного первого (статического) члена разложения средней потенциальной энергии по малым смещениям ядер. Такой анализ позволил определить электронный вклад в тепловое расширение твердого тела. На основе анализа внутренней энергии и тепловых свойств твердого тела получено уравнение состояния твердого тела в гармоническом приближении. Соответственно найдена связь теплоемкостей  $C_v$  и  $C_p$ , согласующаяся с законом Грюнайзена.

*I. O. Marushko*

TO THE THEORY OF FORCE  
CONSTANTS FOR MULTIATOMIC SYSTEMS  
IN THE TIGHT-BINDING MODEL (PART II)

Summary

An approximate expression for the Coulomb interaction energy in solids has been obtained in the framework of the tight-binding model. The condition of adiabatic approximation and the procedure of quantum statistical averaging for the first (static) term in the expansion of the average potential energy in small nuclear shifts are analyzed, which allowed the electron contribution to the thermal expansion of solids to be calculated. An equation of state for a solid is obtained in the harmonic approximation by analyzing the internal energy and the thermal properties of the solid. A relationship between the specific heats  $C_v$  and  $C_p$ , which agrees with the Grüneisen law, is found.