

Г. ЛЕЙБФРИД, В. ЛЮДВИГ

---

ТЕОРИЯ  
АНГАРМОНИЧЕСКИХ  
ЭФФЕКТОВ  
В КРИСТАЛЛАХ

THEORY  
OF ANHARMONIC EFFECTS  
IN CRYSTALS

by

*G. Leibfried*

and

*W. Ludwig*

Institut für Reaktorwerkstoffe  
der Kernforschungsanlage, Jülich

and

Institut für Reaktorwerkstoffe,  
Technische Hochschule, Aachen

SOLID STATE PHYSICS

EDITORS

F. SEITZ AND D. TURNBULL

VOLUME 12

Academic Press Inc.  
New York—London, 1961

Г. ЛЕЙБФРИД, В. ЛЮДВИГ

ТЕОРИЯ  
АНГАРМОНИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ  
В КРИСТАЛЛАХ

*Перевод с английского*

В. Л. ГУРЕВИЧА

*Под редакцией*

В. Л. БОНЧ-БРУЕВИЧА

ИЗДАТЕЛЬСТВО ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ  
Москва, 1963

#### ОТ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Предлагаемая вниманию читателей книга представляет собой перевод большой работы, написанной авторами для 12-го тома известной серии „Физика твердого тела“, выходящей в США под редакцией Ф. Зейтца и Д. Тернбола (Solid State Physics).

Авторы — известные в своей области специалисты, внесшие заметный вклад в динамическую теорию кристаллической решетки.

Предмет книги — ангармонические эффекты в динамике кристаллической решетки — составляет один из важных разделов современной теории твердого тела. Как известно, учет ангармонизма важен как принципиально (в гармоническом приближении, например, равен нулю модуль теплового расширения), так и практически — коль скоро речь идет о решетке в сильно деформированном состоянии. Задачи последнего типа, естественно, возникают, в частности, при изучении сильно сжатого вещества или вещества при достаточно высокой температуре (решетка вблизи температуры плавления). Вместе с тем этот круг вопросов не получил до сих пор достаточно полного систематического и подробного (с математическим аппаратом) освещения в русской монографической литературе, и выпуск настоящей книги поможет в известной мере заполнить этот пробел.

В книге рассматриваются в основном вопросы, связанные с уравнением состояния твердого тела, вычисляются, например, коэффициент теплового расширения решетки, теплоемкость,

дебаевская температура; известное внимание уделяется также распространению звуковых волн с учетом ангармоничности. Авторы умело сочетают рассмотрение сравнительно простых модельных задач, допускающих точное решение, с полуколичественной трактовкой более реалистичных систем. Немалая часть книги основана на оригинальных результатах авторов, что придает ей дополнительный интерес.

Можно надеяться, что книга окажется полезной как для физиков-теоретиков, так и для экспериментаторов, занимающихся исследованием механических, тепловых и прочих свойств твердого тела.

*В. Бонч-Бруевич*

## ВВЕДЕНИЕ

Настоящий обзор посвящен теории ангармонических эффектов в кристаллической решетке. Эта теория представляет собой обобщение обычно используемого гармонического приближения, основные аспекты которого, мы предполагаем, известны читателю. Задача ее состоит в расчете тепловых и калорических характеристик идеального монокристалла и в установлении связи между ними [1, 2]. Ниже мы будем рассматривать лишь идеальные кристаллы, предполагая, что в каждой точке решетки расположен один атом.

Наше рассмотрение, так же как и гармоническая теория, основано на адиабатическом приближении Борна и Опенгеймера [3, 4], в рамках которого каждому ядру можно приписать потенциальную энергию  $\Phi(\mathbf{R}^m)$ . Если известен вид  $\Phi$  как функции координат ядер  $\mathbf{R}^m$ , то в принципе можно рассчитать все характеристики кристалла. Поскольку при достаточно низких температурах смещения атомов из их средних положений малы, можно разложить потенциальную энергию по степеням этих смещений. В гармонической теории все члены выше второго порядка отбрасываются. Ангармоническая теория принимает в расчет также и высшие члены.

Если ограничиться квадратичными членами, то путем соответствующего преобразования координат можно ввести нормальные координаты, описывающие совокупность независимых осцилляторов, соответствующих стоячим или бегущим волнам [1, 2]. Обсудим кратко результаты гармонической теории. Свободная энергия  $F$  есть сумма чисто механической части и части, зависящей от температуры (последняя включает колебания). Она однозначно определяется коэффициентами при членах второго порядка в разложении потенциальной энергии (так называемыми параметрами связи второго порядка). Все термические величины можно получить

из одной лишь механической части, не содержащей температуры. Равновесные положения атомов определяются минимумом потенциальной энергии. Тепловое расширение отсутствует; адиабатические и изотермические модули упругости равны друг другу и не зависят ни от давления, ни от температуры. Между скоростью звука и модулями упругости существует простая связь. Калорические данные (производные от свободной энергии по температуре) получаются из одной только колебательной части свободной энергии. При высоких температурах (выше характеристической температуры Дебая) удельная теплоемкость становится постоянной [5—8]; при низких температурах она пропорциональна  $T^3$  (теория Дебая) [5—9]. Для низких температур характеристическую температуру  $\Theta$  можно вычислить, если известны модули упругости.

Опыт подтверждает теоретические результаты качественно и по порядку величины. Однако при более детальном рассмотрении выступает и заметное различие. Коэффициент теплового расширения кристаллов, конечно, отличен от нуля; адиабатические и изотермические модули упругости также, вообще говоря, не равны друг другу и зависят от температуры и давления. Наконец, удельная теплоемкость при высоких температурах линейно зависит от  $T$ . Все это свидетельствует о том, что гармоническая теория недостаточна для количественного описания свойств кристаллов.

Фактически мы и не в праве ожидать, что гармоническая теория окажется точной, даже при низких температурах. Из-за наличия нулевых колебаний влияние ангармонизма не исчезает и при абсолютном нуле. Особенно большим оно оказывается в случае малых масс, когда нулевые колебания соответственно велики. В результате равновесные положения не совпадают с минимумом потенциальной энергии. Поэтому в теории упругости, которая в гармоническом случае основывается исключительно на классической механике, приходится принимать во внимание квантовые эффекты и термодинамику.

Вопросу о роли ангармонизма в различных случаях и в различных эффектах посвящен ряд работ. Впервые учли ангармонизм Грюнайзен [44] и Ми [10] при выводе уравнения состояния. Они ввели зависящую от температуры постоянную кубической решетки  $a(T)$ . Задание функции  $a(T)$  одно-

значно описывает структуру кубического кристалла в зависимости от температуры. В гармоническом приближении собственные частоты колебаний решетки  $\omega_j$  не зависят от  $a$ . Если же, однако, задаться правильным значением потенциальной энергии, то параметры связи второго порядка, а следовательно, и частоты  $\omega_j$  зависят от  $a$ . Если члены выше второго порядка в разложении потенциальной энергии отброшены, часть ангармонических эффектов все же описывается зависимостью  $\omega_j(a)$ . В этом приближении, называемом *квазигармоническим*<sup>1)</sup>, можно вычислить свободную энергию  $F(a, T)$  как функцию  $a$  и  $T$ . Минимизируя свободную энергию  $F$  как функцию  $a$  при заданной температуре  $T$ , можно определить  $a(T)$  из условия

$$\left(\frac{\partial F}{\partial a}\right)_T = 0$$

и таким путем найти коэффициент теплового расширения. Легко вычислить и сжимаемость кристалла. Эта величина пропорциональна  $(\partial^2 F / \partial a^2)_T$ , причем после дифференцирования нужно положить  $a = a(T)$ . Грюнайзен и Ми сделали также упрощающие предположения относительно спектра колебаний решетки.

Позже Борн с сотрудниками [11—15] произвели более широкое исследование вопроса о температурной зависимости модулей упругости для случая простой кубической решетки при высоких температурах. При этом также использовалось квазигармоническое приближение. В данном случае частоты  $\omega_j$  зависят от структуры элементарной ячейки, что дает возможность вычислить все упругие характеристики кристалла. Выражения Борна легко обобщаются на случай низких температур и сложных решеток [2, 16]. Стерн [17] предложил метод прямого расчета адиабатических модулей.

Влияние ангармонизма на теплоемкость при высоких температурах впервые исследовали Борн и Броуди [18]. Учет квантовых эффектов и обобщение на случай низких температур оказываются при этом несколько сложнее, чем при расчете модулей упругости. Мы здесь отметим лишь (отло-

<sup>1)</sup> Такого рода прием можно использовать для расчета термических эффектов, однако он привел бы к неверному результату при вычислении удельной теплоемкости.

жив аргументацию до § 5), что квазигармоническое приближение в этом случае непригодно, а при вычислении свободной энергии следует учитывать, кроме членов с колебательной энергией, также и члены, сложным образом зависящие от колебательных частот, температуры и параметров связи высшего порядка. Учет ангармонизма по теории возмущений [2, 19] дает выражение для свободной энергии, с помощью которого можно написать термическое и калорическое уравнения состояния [20]. В итоге для всех физических величин удастся найти выражения, отражающие существенные особенности их истинного поведения. Однако при рассмотрении практически интересных вопросов нередко встречаются математические трудности. Настоящая работа в основном и посвящена изложению и приложениям этой общей теории.

С целью учесть ангармонизм следует пересмотреть динамическую теорию упругости, т. е. вопрос о скорости звука в кристаллах. Методы гармонической теории здесь уже непригодны, поскольку ангармонические члены связывают друг с другом различные нормальные колебания. Так, при распространении звука имеет место наложение механически возбужденных колебаний и тепловых, уже присутствующих в кристалле. Ангармонизм приводит к обмену энергией между теми и другими. В итоге энергия механических звуковых волн расходится на возбуждение тепловых колебаний. Макроскопически это приводит к эффектам затухания, которые не могут быть вычислены из выражения для свободной энергии. Борну и Хутону [21—23] принадлежат несколько попыток определить скорость звука. В гл. VIII мы рассмотрим этот вопрос более детально. Мы придем к выводу, что скорость звука определяется адиабатическими модулями упругости, как это обычно и считается.

Другим ангармоническим эффектом является теплопроводность изоляторов. Его рассматривали Пайерлс [24], Клеменс [25], Лейбфрид [2] и Лейбфрид и Шлеман [26]. Мы не будем заниматься этим вопросом, который рассмотрен в обзоре Клеменса [25].

Гл. II—V посвящены общим вопросам. Они содержат по возможности подробное изложение теории ангармонических эффектов. В гл. II рассмотрены свойства симметрии и инвариантности потенциальной энергии. Как и в гармоническом приближении, термодинамическое рассмотрение про-

изводится путем введения нормальных координат. Общие вопросы термодинамики кристаллов изложены в гл. III. В гл. IV и V выведены термическое и калорическое уравнения состояния для линейной и трехмерной решеток.

В гл. VI и VII обсуждаются и сравниваются с существующими экспериментальными данными результаты, полученные для некоторых частных случаев, таких, как благородные газы в твердом состоянии и ионные кристаллы. Более длинные вычисления вынесены в приложение.

Таким образом, удастся построить теорию кристаллов, которая описывает ряд их существенных особенностей лучше, чем гармоническое приближение. Общая теория, по крайней мере с формальной стороны, оказывается сравнительно простой. Однако количественное сравнение с экспериментом усложняется из-за недостатка сведений относительно потенциальной энергии кристаллической решетки. В кристаллах, где вид потенциальной энергии известен более точно (благородные газы, ионные кристаллы), согласие с экспериментом оказывается удовлетворительным.

ОСНОВЫ ДИНАМИКИ РЕШЕТКИ

§ 1. Разложение потенциальной энергии

а. Математическое описание решетки

Простую решетку (решетку Бравэ) характеризуют обычно тремя некопланарными векторами  $\mathbf{a}_j$ . На этих векторах строится элементарная ячейка решетки. Вся решетка строится путем периодического повторения элементарных ячеек. Если пренебречь поверхностными эффектами, т. е. рассматривать бесконечную решетку, то положения атомов определяются следующим образом:

$$\bar{\mathbf{R}}^m = \bar{\mathbf{A}}\mathbf{m} \quad (\bar{X}_i^m = \sum_j \bar{a}_i^j m_j = \sum_j \bar{A}_{ij} m_j). \quad (1.1a)$$

Здесь  $\bar{\mathbf{A}}$  — матрица, построенная из трех базисных векторов  $\bar{A}_{ij} = \bar{a}_i^j$ , а  $\mathbf{m}$  — вектор с целочисленными компонентами. Объем элементарной ячейки  $\bar{V}_z = |\det \bar{\mathbf{A}}|$ . Черта означает, что речь идет о средних положениях атомов.

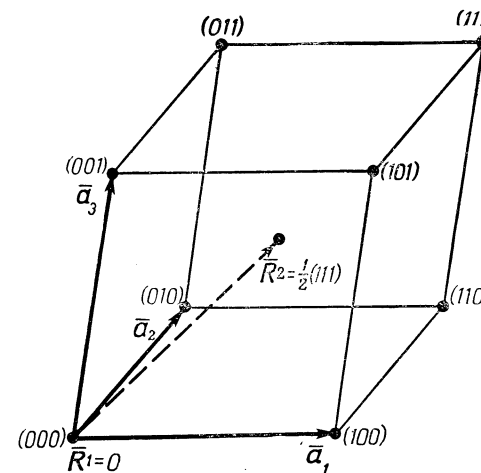
В случае сложных решеток, когда элементарная ячейка содержит, например,  $s$  атомов с координатами  $\bar{\mathbf{R}}^\mu$ ,  $\mu = 1, 2, \dots, s$ , средние координаты атомов в решетке даются выражениями (фиг. 1):

$$\bar{\mathbf{R}}^\mu = \bar{\mathbf{A}}\mathbf{m} + \bar{\mathbf{R}}^\mu. \quad (1.1b)$$

Однако атомы не покоятся в точках идеальной решетки, определяемых формулами (1.1). Это всего лишь средние положения, вблизи которых атомы совершают тепловое движение. Ниже мы будем называть эти точки идеальной решетки средними, или равновесными положениями атомов. Обозначим через  $\mathbf{q}^\mu$  отклонения от средних положений. Тогда истинные положения атомов суть:

$$\mathbf{R}^\mu = \bar{\mathbf{R}}^\mu + \mathbf{q}^\mu = \bar{\mathbf{A}}\mathbf{m} + \bar{\mathbf{R}}^\mu + \mathbf{q}^\mu. \quad (1.2)$$

В § 4 мы вернемся к вопросу об определении равновесных положений  $\bar{\mathbf{R}}^\mu$ . Здесь же мы только отметим, что они не совпадают с положениями  $\tilde{\mathbf{A}}$ , определенными из минимума потенциальной энергии (положения покоя)<sup>1)</sup>. Подобное совпадение имеет место лишь в гармоническом приближении. Мы будем, однако, считать, что влияние ангармонизма мало.



Фиг. 1. Элементарная ячейка, построенная на трех базисных векторах,  $\bar{\mathbf{a}}_1, \bar{\mathbf{a}}_2, \bar{\mathbf{a}}_3$ . В данном случае она содержит два атома — в точках  $\bar{\mathbf{R}}^1$  и  $\bar{\mathbf{R}}^2$ .

По-видимому, для не очень высоких температур это предположение справедливо. Таким образом, отклонения  $\bar{\mathbf{A}} - \tilde{\mathbf{A}}$  будут предполагаться малыми.

б. Потенциальная энергия

Если температура и упругие напряжения не очень велики, то смещение атомов из их средних положений мало по сравнению с постоянной решетки. Потенциальную энергию

<sup>1)</sup> Ниже все величины в гармоническом приближении будут отмечаться тильдой ( $\tilde{\phantom{x}}$ ).

конечного кристалла можно разложить по степеням смещений  $q_i^m$ :

$$\Phi(\dots \mathbf{R}^m \dots) = \Phi_0 + \Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 + \Phi_4 + \dots, \quad (1.3a)$$

где

$$\begin{aligned} \Phi_0 &= \Phi(\dots \bar{\mathbf{R}}^m \dots), \quad \Phi_1 = \sum_{m\mu i} \Phi_{i\mu}^m q_i^m, \\ \Phi_2 &= \frac{1}{2!} \sum_{\substack{m\mu i \\ n\nu j}} \Phi_{i\nu j}^{m\mu n} q_i^m q_j^n, \\ \Phi_3 &= \frac{1}{3!} \sum_{\substack{m\mu i \\ n\nu j \\ p\lambda k}} \Phi_{i\lambda k}^{m\mu n p} q_i^m q_j^n q_k^p, \\ \Phi_4 &= \frac{1}{4!} \sum_{\substack{m\mu i \\ n\nu j \\ p\lambda k \\ r\sigma l}} \Phi_{i\sigma l}^{m\mu n p r} q_i^m q_j^n q_k^p q_l^r. \end{aligned} \quad (1.3б)$$

Параметры связи  $n$ -го порядка  $\Phi_{i j \dots}^{m n \dots}$  (тензоры  $n$ -го ранга) представляют собой  $n$ -е производные от потенциальной энергии по смещениям, вычисленные при средних положениях атомов  $\bar{\mathbf{R}}^m$ . В свою очередь эти средние положения играют роль неизвестных параметров, которые мы сможем определить только позже.

Рассмотрим выражение (1.3) для одноатомной линейной цепочки из  $N$  атомов, в которой взаимодействуют лишь ближайшие соседи (этот простейший пример будет подробно исследован в гл. IV). Тогда

$$\begin{aligned} \Phi(\dots X^n \dots) &= \sum_{n=0}^{N-1} \varphi(X^n - X^{n-1}) = \\ &= \sum_{n=0}^{N-1} \varphi(l + q^n - q^{n-1}), \end{aligned} \quad (1.4)$$

где  $\varphi(X^n - X^{n-1})$  — потенциальная энергия взаимодействия между двумя атомами  $X^n$  и  $X^{n-1}$ , а  $l = \bar{X}^n - \bar{X}^{n-1}$  — сред-

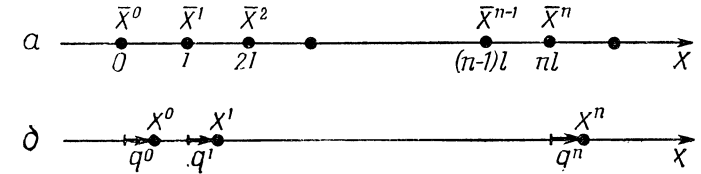
нее расстояние между ними (фиг. 2). Тогда вместо (1.3б) имеем

$$\begin{aligned} \Phi_0 &= N\varphi(l), \quad \Phi_1 = e(l) \sum_{n=0}^{N-1} (q^n - q^{n-1}) = 0, \\ \Phi_2 &= \frac{1}{2!} f \sum_{n=0}^{N-1} (q^n - q^{n-1})^2, \\ \Phi_3 &= \frac{1}{3!} g \sum_{n=0}^{N-1} (q^n - q^{n-1})^3, \\ \Phi_4 &= \frac{1}{4!} h \sum_{n=0}^{N-1} (q^n - q^{n-1})^4, \end{aligned} \quad (1.3в)$$

где

$$e = \varphi^I(l), \quad f = \varphi^{II}(l), \quad g = \varphi^{III}(l), \quad h = \varphi^{IV}(l), \quad (1.5)$$

а  $\varphi^I, \varphi^{II}, \dots$  означают соответственно первую, вторую и т. д. производные от  $\varphi$ .



Фиг. 2. Линейная цепочка.

$a$  — атомы в средних положениях  $\bar{X}^n = nl$ ;  $b$  — атомы смещены из средних положений на расстояние  $q^n$ .

Очевидно, что потенциальную энергию (1.3) для бесконечного кристалла ввести нельзя (она бесконечна). Однако параметры связи  $\Phi_{i j \dots}^{m n \dots}$  существуют и для бесконечного кристалла [2]. Они имеют следующий физический смысл:  $\Phi_{i\mu}^m$  —  $i$ -я компонента силы, действующей на атом  $\mu$ , если все



частицы занимают свои равновесные положения;  $\Phi_{i j}^{m n} q_j^n$  —  $i$ -я компонента силы, действующей на атом  $^m$  при малом смещении  $q_j^n$  атома  $^n$  в направлении  $j$  и т. д.

Для удобства вычислений обычно вводится *объем периодичности*  $V$ , геометрически подобный элементарной ячейке. Он состоит из  $N$  элементарных ячеек и содержит  $sN$  атомов ( $N$  — большое число, а  $s=1$  для простых решеток). Предполагается, что все физические процессы обладают периодичностью, характеризуемой размерами этого объема. Тогда рассматриваемая система обладает конечным числом степеней свободы, равным  $3sN$ , что часто приводит к заметным преимуществам. Дополнительное преимущество состоит в том, что в равновесии система обладает периодической структурой бесконечно протяженного кристалла, чего не было бы в случае кристалла со свободными поверхностями. Параметры связи между атомами, расположенными вблизи поверхностей объема периодичности, заметно отличаются от параметров, соответствующих кристаллу со свободными поверхностями. Однако параметры связи при наличии объема периодичности совпадают с параметрами связи как для бесконечного кристалла, так и для внутренних атомов конечного кристалла. Параметры связи вблизи *свободной* поверхности *отличны* от таковых для внутренних частей кристалла. Однако, поскольку это различие представляет собой лишь поверхностный эффект, при изучении объемных свойств вещества его можно не принимать во внимание.

Пока мы не можем ответить на вопрос, сколько членов ряда (1.3) следует удерживать. Ниже мы увидим, что учет членов до  $\Phi_4$  включительно дает хорошее приближение. Могло бы показаться, что в первом приближении достаточно удерживать члены до  $\Phi_3$ . Однако оказывается, что  $\Phi_3$  и  $\Phi_4$  создают эффекты одного порядка. Аналогично в более высоком приближении следует учитывать одновременно  $\Phi_5$  и  $\Phi_6$ . Вообще говоря, влияние ангармонизма тем сильнее, чем слабее связь атомов в кристалле и чем меньше их массы. Характеристической величиной здесь является отношение энергии связи к энергии нулевых колебаний.

## § 2. Свойства параметров связи

Если известна потенциальная энергия  $\Phi(\mathbf{R}_\mu^m)$ , то параметры связи можно вычислить. Практически это удается сделать лишь в немногих случаях, когда потенциальная энергия известна достаточно хорошо. В других случаях пытаются получить общие выражения через произвольные параметры связи. Иногда можно использовать упрощающие предположения, например предположение о том, что взаимодействуют только ближайшие соседи; это предположение заметно уменьшает число параметров связи. Эти независимые параметры связи можно затем определить путем сравнения теории с экспериментом. Существует целый ряд соотношений между параметрами связи, вытекающих из свойств инвариантности и симметрии и не зависящих от предположений относительно вида потенциальной энергии. Эти соотношения, в частности, определяют число независимых параметров связи, которое важно знать при построении самосогласованной теории с произвольными параметрами связи.

### а. Перестановка индексов

Параметры связи инвариантны относительно перестановки индексов  $^m$ ,  $^n$  и т. д.

$$\Phi_{i j}^{m n} = \Phi_{j i}^{n m}, \quad \Phi_{i j k}^{m n p} = \Phi_{i k j}^{m p n} = \Phi_{k i j}^{p m n} = \dots \quad (2.1)$$

Для конечной решетки, где параметры связи определяются производными от потенциальной энергии, это свойство очевидно. Оно имеет место и для бесконечной решетки, поскольку в разложение (1.3) входят только члены, симметричные относительно перестановок.

### б. Инвариантность потенциальной энергии относительно трансляций, поворотов и отражений

Потенциальная энергия  $\Phi$  есть скаляр. Она инвариантна относительно любой трансляции, поворота или отражения. Иными словами, функция  $\Phi$  должна зависеть только от разностей координат атомов. Физически эта инвариантность означает, что  $\Phi$  представляет собой энергию взаимодействия

атомов друг с другом, а не с фиксированными внешними силами <sup>1)</sup>.

Под действием преобразования  $D$ , состоящего из произвольного поворота  $\Omega$  (с инверсией или без инверсии) и трансляции  $T$  вектор  $R_\mu^m$  переходит в

$$DR_\mu^m = \Omega R_\mu^m + T, \quad (2.2a)$$

или, в компонентах,

$$(DR_\mu^m)_i = \sum_j \Omega_{ij} X_j^m + T_i, \quad (2.2b)$$

где  $T$  — вектор трансляции, а  $\Omega_{ij}$  — матрица, соответствующая повороту и отражению;  $\Omega$  может быть чистым поворотом, чистым преобразованием инверсии или комбинацией того и другого.

Математическое выражение инвариантности потенциальной энергии  $\Phi$  относительно операции  $D$  имеет вид

$$D\Phi(\dots R_\mu^m \dots) = \Phi(\dots DR_\mu^m \dots) = \Phi(\dots R_\mu^m \dots). \quad (2.3)$$

Поскольку  $\Phi$  — скаляр, параметры связи  $\Phi_{j_1 \dots j_n}^{m_1 \dots m_n}$  при поворотах кристалла (или системы координат) преобразуются как компоненты тензора  $n$ -го ранга:

$$\Omega \Phi \left\{ \begin{matrix} m_1 \dots m_n \\ j_1 \dots j_n \end{matrix} \right\} = \sum_{j'_1 \dots j'_n} \Omega_{j_1 j'_1} \dots \Omega_{j_n j'_n} \Phi \left\{ \begin{matrix} m_1 \dots m_n \\ j'_1 \dots j'_n \end{matrix} \right\}. \quad (2.4)$$

С другой стороны, можно произвести поворот кристалла <sup>2)</sup>, задав смещения в виде

$$q_i^m = \sum_k (\Omega_{ik} - \delta_{ik}) \bar{X}_k^m, \quad (2.5)$$

причем

$$\Omega \bar{R}_\mu^m = \bar{R}_\mu^m + (\Omega - 1) \bar{R}_\mu^m = \bar{R}_\mu^m + q_\mu^m.$$

<sup>1)</sup> Однако в случае всестороннего однородного сжатия инвариантность сохраняется.

<sup>2)</sup> В формуле (2.2b) имелся в виду поворот относительно начала координат. Чтобы получить поворот относительно произвольной точки, следует дополнительно произвести операцию трансляции.

Здесь в качестве исходных положений атомов взяты их средние положения, поскольку именно относительно них определяются параметры связи. Последние находятся путем дифференцирования потенциальной энергии

$$\begin{aligned} \Phi \left\{ \begin{matrix} m_1 \dots m_n \\ j_1 \dots j_n \end{matrix} \right\} (\dots \bar{R}_\mu^m + q_\mu^m \dots) &= \\ &= \Phi \left\{ \begin{matrix} m_1 \dots m_n \\ j_1 \dots j_n \end{matrix} \right\} (\dots \bar{R}_\mu^m \dots) + \\ &+ \sum_{\substack{m_{n+1} \\ j_{n+1}}} \Phi \left\{ \begin{matrix} m_1 \dots m_{n+1} \\ j_1 \dots j_{n+1} \end{matrix} \right\} q_{j_{n+1}}^{m_{n+1}} + \dots \end{aligned} \quad (2.6)$$

Точками справа здесь обозначены члены, содержащие высшие степени  $q$ . Формула (2.6), если в нее подставить выражение (2.5) для  $q$ , должна совпасть с (2.4).

Для установления общих соотношений достаточно рассмотреть повороты на бесконечно малый угол, когда  $\Omega = 1 + \omega$ , где  $\omega$  — бесконечно малая антисимметричная матрица:

$$\Omega_{ik} = \delta_{ik} + \omega_{ik}, \quad \omega_{ik} = -\omega_{ki}. \quad (2.7)$$

Тогда, сохраняя в равенствах (2.4) и (2.6) только члены, линейные по  $\omega$ , и сравнивая эти выражения, находим:

$$\begin{aligned} \sum_{\lambda=1}^n \sum_{j_\lambda} \omega_{j_\lambda j'_\lambda} \Phi \left\{ \begin{matrix} m_1 \dots m_\lambda \dots m_n \\ j_1 \dots j'_\lambda \dots j_n \end{matrix} \right\} &= \\ &= \sum_{\substack{m_{n+1} \\ j_{n+1}}} \Phi \left\{ \begin{matrix} m_1 \dots m_{n+1} \\ j_1 \dots j_{n+1} \end{matrix} \right\} \omega_{j_{n+1} j'} \bar{X}_j^{m_{n+1}}. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Этому соотношению можно придать следующий вид:

$$\begin{aligned} \sum_{j j'} \omega_{j j'} \left\{ \sum_{\substack{m_{n+1} \\ j_{n+1}}} \Phi \left\{ \begin{matrix} m_1 \dots m_n m_{n+1} \\ j_1 \dots j_n j'_{n+1} \end{matrix} \right\} \bar{X}_{j_{n+1}}^{m_{n+1}} + \right. \\ \left. + \sum_{\lambda=1}^n \sum_{j'_\lambda} \Phi \left\{ \begin{matrix} m_1 \dots m_\lambda \dots m_n \\ j_1 \dots j'_\lambda \dots j_n \end{matrix} \right\} \delta_{j j'_\lambda} \delta_{j' j'_\lambda} \right\} &= 0. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Поскольку  $\omega$  — произвольная антисимметричная матрица, выражение в скобках должно быть симметрично относительно перестановки  $j$  и  $j'$ . Таким образом, условие инвариантности относительно вращения приводит к связи между параметрами  $n$ -го и  $(n+1)$ -го порядка.

В качестве примера выпишем в явном виде эти соотношения для  $n=0, 1$  и  $2$ :

$$n=0: \quad \sum_{\mu} \Phi_{j'}^m \bar{X}_{j'}^m = \sum_{\mu} \Phi_j^m \bar{X}_j^m, \quad (2.9a)$$

$$n=1: \quad \sum_{\nu} \Phi_{i j'}^{m n} \bar{X}_{j'}^{\nu n} + \Phi_{j'}^m \delta_{ij} = \\ = \sum_{\nu} \Phi_{j' j}^{m n} \bar{X}_j^{\nu n} + \Phi_j^m \delta_{ij'}. \quad (2.9b)$$

$$n=2: \quad \sum_{\alpha} \Phi_{i k j'}^{m n p} \bar{X}_j^{\alpha p} + \Phi_{j' k}^{m n} \delta_{ij} + \Phi_{i j'}^{m n} \delta_{kj} = \\ = \sum_{\alpha} \Phi_{i k j}^{m n p} \bar{X}_{j'}^{\alpha p} + \Phi_{j k}^{m n} \delta_{ij'} + \Phi_{i j}^{m n} \delta_{kj'}. \quad (2.9b)$$

Эти соотношения указывают, что параметры связи различного порядка нельзя выбрать независимым образом. В случае самосогласованной чисто гармонической теории ( $\Phi_1 = \Phi_3 = \Phi_4 = 0$ ) параметры связи второго порядка должны удовлетворять приведенным выше соотношениям для  $n=1$  и  $n=2$  (ср. пример на стр. 34).

Таким же путем можно рассмотреть и трансляцию на бесконечно малый вектор, которая должна оставлять инвариантными параметры связи любого порядка. В результате операции бесконечно малой трансляции  $T$  на вектор  $t$  все атомы должны испытать смещение, равное  $t$ .

Отсюда

$$\sum_{j_{n+1}} \Phi_{j_1 \dots j_{n+1}}^{m_1 \dots m_{n+1}} t_{j_{n+1}} = 0 \quad (2.10)$$

или, в силу произвольности  $t_j$ ,

$$\sum_{j_1 \dots j_{n+1}} \Phi_{j_1 \dots j_{n+1}}^{m_1 \dots m_{n+1}} = 0 \quad (2.11)$$

для всех  $n$ .

В частности, для

$$n=0: \quad \sum_{m, \mu} \Phi_{i'}^m = 0, \quad (2.11a)$$

$$n=1: \quad \sum_{n, \nu} \Phi_{i' j}^{m n} = 0, \quad (2.11b)$$

$$n=2: \quad \sum_{p, \alpha} \Phi_{i' j k}^{m n p} = 0. \quad (2.11b)$$

### в. Преобразования симметрии решетки<sup>1)</sup>

Среди рассмотренных в предыдущем пункте операций  $D$ , оставляющих функцию  $\Phi$  инвариантной, имеется множество преобразований симметрии  $S$ , которые переводят решетку в самое себя. В результате такого преобразования положение атома  $\bar{R}_{\mu}^m$  переводится в эквивалентное положение  $\bar{R}_{\mu'}^{m'}$

$$S \bar{R}_{\mu}^m = \Omega \bar{R}_{\mu'}^{m'} + T = \bar{R}_{\mu'}^{m'}, \quad \bar{X}_{i'}^{m'} = \sum_k \Omega_{ik} \bar{X}_{\mu}^m + T_i, \quad (2.12)$$

где вектор  $\bar{R}_{\mu'}^{m'}$  связан с  $\bar{R}_{\mu}^m$  преобразованием  $S$  (например, для  $\mu = \mu'$   $S \bar{A} m = \bar{A} m'$ ). Если  $\bar{R}_{\mu}^m$  пробегает все эквивалентные положения атомов, то одновременно то же самое делает и вектор  $\bar{R}_{\mu'}^{m'}$ .

Инвариантность  $\Phi$ , согласно (2.3), означает, что

$$\Phi(\dots S \bar{R}_{\mu}^m \dots) = \Phi(\dots \bar{R}_{\mu'}^{m'} \dots), \quad (2.13a)$$

или

$$\Phi(\dots \bar{R}_{\mu'}^{m'} + \Omega q_{\mu}^m \dots) = \Phi(\dots \bar{R}_{\mu}^m + q_{\mu}^m \dots). \quad (2.13b)$$

Обе стороны (2.13b) можно разложить по степеням смещений  $q_{\mu}^m$  или  $\Omega q_{\mu}^m$  соответственно. Поскольку атомные

<sup>1)</sup> Рассмотренные выше соотношения применимы к произвольной системе точечных масс, в то время как преобразования симметрии применимы только к системе, образующей периодическую решетку.

положения, фигурирующие в правой и в левой частях равенства, эквивалентны, члены одного и того же порядка в левой части, выраженные через штрихованные параметры связи, и в правой части, выраженные через нештрихованные параметры связи, должны совпадать:

$$\sum_{j'_1 \dots j'_n} \Phi \left\{ \begin{matrix} m_1 \dots m_n \\ \mu'_1 \dots \mu'_n \\ j'_1 \dots j'_n \end{matrix} \right\} \Omega_{j'_1 j'_1} \dots \Omega_{j'_n j'_n} = \Phi \left\{ \begin{matrix} m_1 \dots m_n \\ \mu_1 \dots \mu_n \\ j_1 \dots j_n \end{matrix} \right\}. \quad (2.14)$$

Здесь, как и выше, векторы  $\mu'$  и  $\mu$  связаны преобразованием  $S$ .

### г. Трансляции как преобразования симметрии

Преобразование симметрии, характерное для всех решеток, есть трансляция решетки на вектор, кратный основным векторам ( $\Omega = 1$ ,  $T = Ah$ , где  $h$  — вектор решетки;  $m' = m + h$ ,  $\mu' = \mu$ ). В этом случае

$$\Phi \left\{ \begin{matrix} m_1+h \dots m_n+h \\ \mu_1 \dots \mu_n \\ j_1 \dots j_n \end{matrix} \right\} = \Phi \left\{ \begin{matrix} m_1 \dots m_n \\ \mu_1 \dots \mu_n \\ j_1 \dots j_n \end{matrix} \right\}. \quad (2.15)$$

Для  $n = 1$  при любом  $h$

$$\Phi_i^m = \Phi_i^{m+h},$$

в частности, при  $h = -m$

$$\Phi_i^m = \Phi_i^0. \quad (2.15a)$$

Следовательно, параметры связи первого порядка не зависят от  $m$ . Для  $n = 2$

$$\Phi_i^m \nu_j^n = \Phi_i^{m+h} \nu_j^{n+h} \quad \text{при произвольном } h$$

и

$$\Phi_i^m \nu_j^n = \begin{cases} \Phi_i^{m-n} \nu_j^0 & \text{при } h = -n, \\ \Phi_i^0 \nu_j^{n-m} & \text{при } h = -m. \end{cases} \quad (2.15b)$$

Параметры связи второго порядка зависят только от разностей  $m - n$  или  $n - m$ .

Точно так же и члены более высокого порядка, очевидно, могут зависеть лишь от разностей вида  $m_1 - m_2$  и т. д.

### д. Метод рассмотрения соотношений инвариантности и симметрии

Чтобы определить число независимых параметров связи  $\Phi_{j_1 \dots j_n}^{\mu_1 \dots \mu_n}$ , поступают следующим образом. Во-первых, нужно найти все преобразования симметрии, относительно которых множество  $\mu_1 \dots \mu_n$  инвариантно. Эта процедура, рассмотренная более подробно в § 2, п. е, устанавливает соотношения между различными  $j_1 \dots j_n$  компонентами тензора параметров связи с заданными  $\mu_1 \dots \mu_n$ . Такие соотношения уменьшают число независимых параметров связи. Преобразования симметрии, переводящие точки  $\mu_1 \dots \mu_n$  в эквивалентные точки  $\mu'_1 \dots \mu'_n$ , образуют соответствующие параметры связи. Поэтому достаточно рассмотреть только одно из эквивалентных множеств  $\mu_1 \dots \mu_n \dots \mu'_1 \dots \mu'_n$ . Соотношения (2.9) и (2.11) устанавливают дополнительные связи между параметрами.

Следует подчеркнуть, что если функция  $\Phi$  известна, то все приведенные здесь условия являются тривиальными. Мы все же рассмотрели их по двум причинам.

Во-первых, поскольку о потенциальной энергии известно очень мало, часто приходится иметь дело с параметрами связи в общем виде. В физически самосогласованной теории параметры связи должны удовлетворять соотношениям инвариантности и симметрии.

Во-вторых, многие выражения с помощью этих соотношений можно заметно упростить, причем подобные упрощения не всегда очевидны, даже при известной функции  $\Phi$ .

### е. Пример — простая кубическая решетка

Рассмотрим полученные соотношения для случая решеток самой высокой симметрии — примитивных кубических (простой кубической, объемноцентрированной кубической и гранецентрированной кубической<sup>1)</sup>). Помимо трансляций, у них

<sup>1)</sup> Все эти решетки — примитивные. Поэтому не возникает необходимости пользоваться индексами  $\mu, \nu, \dots$ .

существует 48 преобразований симметрии  $\Omega$ :

$$\Omega \mathbf{R} = \mathbf{R}', \quad \{X'_1, X'_2, X'_3\} = \{\pm X_i, \pm X_k, \pm X_l\},$$

$$i \neq k \neq l \neq i, \quad i, k, l = 1, 2, 3.$$

Здесь оси координат параллельны осям куба, а начало координат расположено либо в одном из углов куба, либо в его центре, либо в центре его грани.

У всех простых решеток параметры связи первого порядка равны нулю<sup>1)</sup>, поскольку каждый атом представляет собой центр симметрии. Для этих решеток преобразование инверсии  $I$  (с одним из атомов в качестве центра инверсии) является преобразованием симметрии. Тогда, полагая  $\mathbf{m}' = I\mathbf{m} = -\mathbf{m}$ , имеем

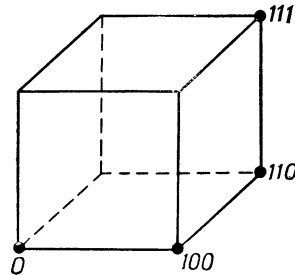
$$\Phi_i^{-\mathbf{m}} = -\Phi_i^{\mathbf{m}}. \quad (2.16a)$$

Поскольку, в силу (2.15а), параметр  $\Phi_i^{\mathbf{m}} = \Phi_i^0$  не зависит от  $\mathbf{m}$ ,

$$\Phi_i^{\mathbf{m}} = 0 \quad (2.16б)$$

для всех  $\mathbf{m}$  и  $i$ .

Далее мы рассмотрим лишь простую кубическую решетку,



Фиг. 3. Положения соседних атомов в простой кубической решетке.

поскольку все результаты немедленно переносятся и на два остальных типа решеток.

Из формулы (2.15б) следует, что среди параметров связи второго порядка достаточно рассмотреть лишь члены вида  $\Phi_{ik}^{0\mathbf{h}}$  [2, 27]. Вдобавок мы ограничимся рассмотрением ближайших соседей атома, расположенного в начале координат ( $\mathbf{h} = 100, 110, 111$ ; ср. фиг. 3).

Чтобы определить число различных параметров связи, нужно рассмотреть все преобразования симметрии решетки, которые оставляют совокупность  $0\mathbf{h}$  инвариантной. Каждое преобразование симметрии бесконечной решетки можно пред-

<sup>1)</sup> Используя те же самые соображения, легко показать, что параметры связи первого порядка обращаются в нуль также и для сложных решеток, каждый атом которых является центром симметрии. Примером могут служить щелочно-галогидные соединения.

ставить как комбинацию трансляции  $\mathbf{T}_m = \bar{\mathbf{A}}\mathbf{m}$  на вектор решетки  $\bar{\mathbf{A}}\mathbf{m}$  и последующего поворота  $\Omega$  (ср. § 2, п. в). Пара точек  $0\mathbf{h}$  преобразуется в самое себя, если

$$\Omega \bar{\mathbf{A}}\mathbf{h} + \bar{\mathbf{A}}\mathbf{m} = \bar{\mathbf{A}}\mathbf{h},$$

$$\Omega 0 + \bar{\mathbf{A}}\mathbf{m} = 0,$$

или

$$\Omega \bar{\mathbf{A}}\mathbf{h} + \bar{\mathbf{A}}\mathbf{m} = 0,$$

$$\Omega 0 + \bar{\mathbf{A}}\mathbf{m} = \bar{\mathbf{A}}\mathbf{h}.$$

В первом случае это означает, что

$$\mathbf{m} = 0, \quad \Omega \bar{\mathbf{A}}\mathbf{h} = \bar{\mathbf{A}}\mathbf{h},$$

а во втором, что

$$\mathbf{m} = \mathbf{h}, \quad \Omega \bar{\mathbf{A}}\mathbf{h} = -\bar{\mathbf{A}}\mathbf{h}.$$

Следовательно, пара точек  $0\mathbf{h}$  остается неизменной, либо 1) если при повороте или отражении  $\bar{\mathbf{A}}\mathbf{h}$  преобразуется в себя, либо 2) в случае инверсии с трансляцией.

Во втором случае последовательность точек меняется на  $\mathbf{h}0$  ( $\Phi_{ik}^{0\mathbf{h}} = \Phi_{ik}^{\mathbf{h}0}$ ). Однако, в силу (2.1), можно переставлять пары  $i$  и  $k$ . Отсюда немедленно следует, что

$$\Phi_{ik}^{0\mathbf{h}} = \Phi_{ik}^{\mathbf{h}0} = \Phi_{ki}^{0\mathbf{h}},$$

или

$$\Phi_{ik}^{\mathbf{m}\mathbf{n}} = \Phi_{ik}^{\mathbf{n}\mathbf{m}} = \Phi_{ki}^{\mathbf{m}\mathbf{n}}. \quad (2.16в)$$

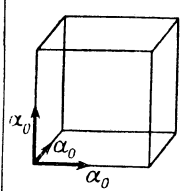
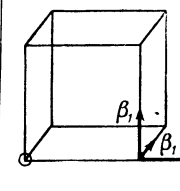
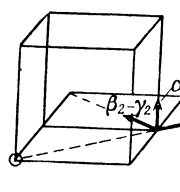
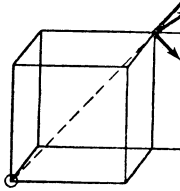
Вектор  $\mathbf{h} = 100$  остается инвариантным только относительно преобразований

$$\{X', Y', Z'\} = \left\{ X, \begin{array}{cc} \pm Y & \pm Z \\ \pm Z & \pm Y \end{array} \right\}.$$

Тогда из равенства (2.14) следует, что все недиагональные элементы равны нулю, а  $\Phi_{yy}^{0\mathbf{h}} = \Phi_{zz}^{0\mathbf{h}}$ . Получившаяся в итоге матрица выписана во второй строке табл. 1. Она содержит 2 независимых параметра,  $\alpha_1$  и  $\beta_1$ . Таким же путем строятся матрицы и для других значений  $\mathbf{h}$ . Они приведены в табл. 1. Параметры связи для эквивалентных значений  $\mathbf{h}$  (например, для  $\mathbf{h} = -100$ ) получаются с помощью преобразования

Таблица 1

Параметры связи второго порядка  $\Phi_{ij}^{0h}$

h	$\Phi_{ij}^{0h}$	Число независимых параметров		
000	$\alpha_0 \ 0 \ 0$ $0 \ \alpha_0 \ 0$ $0 \ 0 \ \alpha_0$	1		$001$ $010$ $100$
100	$\alpha_1 \ 0 \ 0$ $0 \ \beta_1 \ 0$ $0 \ 0 \ \beta_1$	2		$001$ $010$ $100$
110	$\beta_2 \ \gamma_2 \ 0$ $\gamma_2 \ \beta_2 \ 0$ $0 \ 0 \ \alpha_2$	3		$001$ $\bar{1}10$ $110$
111	$\alpha_3 \ \gamma_3 \ \gamma_3$ $\gamma_3 \ \alpha_3 \ \gamma_3$ $\gamma_3 \ \gamma_3 \ \alpha_3$	2		$111$ $\bar{1}\bar{2}\bar{1}$ $10\bar{1}$

Примечание. На фигурах приведены собственные векторы и собственные значения матриц.

симметрии  $S$ , которое связывает эквивалентные точки (например, в случае инверсии  $\Phi_i^{0-h} = \Phi_{ik}^{0h}$ ).

Величина  $\Phi_{ik}^{00}$  инвариантна относительно всех преобразований симметрии группы куба. Следовательно,

$$\Phi_{ik}^{00} = \alpha_0 \delta_{ik}.$$

Однако вследствие соотношения (2.11б) параметр  $\alpha_0$  нельзя выбрать независимым образом, так как должно выполняться равенство

$$\sum_h \Phi_{ik}^{0h} = 0.$$

В случае кубической симметрии условие (2.9б) выполняется автоматически, и параметры третьего и второго порядков связаны соотношением (2.9в).

Таким образом, согласно модели со взаимодействующими ближайшими соседями, в случае простой кубической решетки имеются два независимых параметра,  $\alpha_1$  и  $\beta_1$ , в случае объемноцентрированной решетки<sup>1)</sup> — также два параметра,  $\alpha_3$  и  $\gamma_3$ , а в случае гранецентрированной решетки — три параметра,  $\alpha_2$ ,  $\beta_2$  и  $\gamma_2$ .

Параметры связи третьего порядка представляют собой тензоры третьего ранга. Опять-таки достаточно исследовать параметры вида  $\Phi_{ijk}^{0h_1 h_2}$ . Результаты для модели со взаимодействием только между ближайшими соседями приведены в табл. 2.

Соотношения, которым должны удовлетворять параметры связи третьего порядка, получаются таким же путем, как и для параметров второго порядка. Например, для величин вида  $\Phi_{ijk}^{00h}$  существуют также возможности:

$$\begin{aligned} \Omega \bar{A}h + \bar{A}m &= \bar{A}h, & \Omega \bar{A}h + \bar{A}m &= 0, & \Omega \bar{A}h + \bar{A}m &= 0, \\ \bar{A}m &= 0, & \bar{A}m &= \bar{A}h, & \bar{A}m &= 0, \\ \bar{A}m &= 0, & \bar{A}m &= 0, & \bar{A}m &= \bar{A}h. \end{aligned}$$

Фактически реализоваться может только первая из них. В данном случае ( $m=0$ ) соотношения между параметрами

<sup>1)</sup> Параметры связи для ближайших соседей в объемноцентрированной и гранецентрированной решетках имеют такой же вид, как и в простой кубической решетке для  $h=111$  или  $h=110$ .

Таблица 2

Параметры связи третьего порядка  $\Phi_{ljk}^{0h_1h_2}$

$h_1$	$h_2$	$\Phi_{xjk}^{0h_1h_2}$			$\Phi_{yjk}^{0h_1h_2}$			$\Phi_{zjk}^{0h_1h_2}$			Число независимых параметров
000	000	0			0			0			
000	100	$\alpha'_1$	0	0	0	$\beta'_1$	0	0	0	$\beta'_1$	
		0	$\beta'_1$	0	$\gamma'_1$	0	0	0	0	0	
000	110	0	0	$\beta'_1$	0	0	0	$\gamma'_1$	0	0	
		$\alpha'_2$	$\delta'_2$	0	$\beta'_2$	$\beta'_2$	0	0	0	$\gamma'_2$	
		$\beta'_2$	$\beta'_2$	0	$\delta'_2$	$\alpha'_2$	0	0	0	$\gamma'_2$	
101	110	0	0	$\gamma'_2$	0	0	$\gamma'_2$	$\epsilon'_2$	$\epsilon'_2$	0	
		$\alpha'_3$	$\beta'_3$	$\gamma'_3$	$\zeta'_3$	$-\gamma'_3$	$\eta'_3$	$\zeta'_3$	$\delta'_3$	$-\zeta'_3$	
		$\gamma'_3$	$-\beta'_3$	$\delta'_3$	$-\zeta'_3$	$-\alpha'_3$	$\zeta'_3$	$\eta'_3$	$\gamma'_3$	$\zeta'_3$	
000	111	$\beta'_3$	$\epsilon'_3$	$-\beta'_3$	$\delta'_3$	$\beta'_3$	$\gamma'_3$	$-\gamma'_3$	$\beta'_3$	$-\alpha'_3$	
		$\alpha'_4$	$\gamma'_4$	$\gamma'_4$	$\beta'_4$	$\beta'_4$	$\delta'_4$	$\beta'_4$	$\delta'_4$	$\beta'_4$	
		$\beta'_4$	$\beta'_4$	$\delta'_4$	$\gamma'_4$	$\alpha'_4$	$\gamma'_4$	$\delta'_4$	$\beta'_4$	$\beta'_4$	
000	111	$\beta'_4$	$\delta'_4$	$\beta'_4$	$\delta'_4$	$\beta'_4$	$\beta'_4$	$\gamma'_4$	$\gamma'_4$	$\alpha'_4$	

получаются из рассмотрения только таких поворотов или отражений, относительно которых вектор  $\mathbf{h}$  инвариантен.

В результате в *модельной теории*, где взаимодействуют лишь ближайшие соседи (т. е. точки  $\mathbf{h}_1$  и  $\mathbf{h}_2$  являются ближайшими к точке 0 и друг к другу), для простой кубической решетки<sup>1)</sup> имеются 3 независимых параметра:  $\alpha'_1$ ,  $\beta'_1$ ,  $\gamma'_1$ ;

<sup>1)</sup> Для описания взаимодействия ближайших соседей нужны параметры  $\Phi^{000}$ ,  $\Phi^{00100}$ ,  $\Phi^{0100100}$ . Первый параметр связи обращается в нуль для всех простых решеток. Второй приведен в табл. 2, а третий связан со вторым посредством трансляции и преобразования инверсии. В табл. 2 фигурируют только неэквивалентные точки. То же самое относится и к другим решеткам.

гранцентрированной кубической решетки — 12 параметров:  $\alpha'_2$ ,  $\beta'_2$ ,  $\gamma'_2$ ,  $\delta'_2$ ,  $\epsilon'_2$ ,  $\alpha'_3$ ,  $\beta'_3$ ,  $\gamma'_3$ ,  $\delta'_3$ ,  $\epsilon'_3$ ,  $\zeta'_3$ ,  $\eta'_3$ ; для объемноцентрированной кубической решетки — 4 параметра:  $\alpha'_4$ ,  $\beta'_4$ ,  $\gamma'_4$ ,  $\delta'_4$ . Вдобавок условие (2.11в), получившееся из рассмотрения трансляций, приводит в данном случае к следующим соотношениям:

для простой кубической решетки

$$\beta'_1 = \gamma'_1$$

(остается лишь 2 независимых параметра);

для гранцентрированной кубической решетки

$$\beta'_2 = \delta'_2 + 2(\beta'_3 - \zeta'_3),$$

$$\gamma'_2 = \epsilon'_2 + 2(\beta'_3 - \gamma'_3)$$

(10 независимых параметров);

для объемноцентрированной кубической решетки

$$\beta'_4 = \gamma'_4$$

(3 независимых параметра).

Условие (2.9в), получившееся из рассмотрения поворотов, связывает параметры связи второго и третьего порядка. Если обозначить расстояние между ближайшими соседями через  $l$ , то из этого условия, в частности, вытекают следующие соотношения:

для простой кубической решетки

$$\beta'_1 = \frac{1}{l}(\beta_1 - \alpha_1)$$

(остается 1 независимый параметр);

для гранцентрированной кубической решетки

$$\beta'_2 - \alpha'_2 - 2\alpha'_3 - 2\gamma'_3 = \frac{2\sqrt{2}}{l} \gamma_2,$$

$$\epsilon'_2 + 2\beta'_3 - 2\gamma'_3 + 2\zeta'_3 = \frac{\sqrt{2}}{l} (\alpha_2 - \beta_2),$$

$$-\gamma'_2 + 2\beta'_3 - 2\delta'_3 - 2\eta'_3 = \frac{\sqrt{2}}{l} \gamma_3$$

(7 независимых параметров);

для объемноцентрированной решетки

$$\beta'_4 - \alpha'_4 = \frac{2\sqrt{3}}{l} \gamma_3$$

$$\delta'_4 - \alpha'_4 = \frac{3\sqrt{3}}{l} \gamma_3$$

(1 независимый параметр).

Параметры связи четвертого порядка — тензоры четвертого ранга, следовательно, они имеют еще более сложный вид. В табл. 3 приведены примеры параметров специального вида  $\Phi_{ijkl}^{00hh}$ . Только они понадобятся нам впоследствии.

Таблица 3

Параметры связи четвертого порядка  $\Phi_{ijkl}^{00hh}$ 

		h=000 (2 независимых параметра)						h=100 (6 независимых параметров)							
ij	kl	xx	yy	zz	yz	xz	xy								
xx		$\alpha''_0$	$\beta''_0$	$\beta''_0$				$\alpha''_1$	$\delta''_1$	$\delta''_1$					
yy		$\beta''_0$	$\alpha''_0$	$\beta''_0$				$\delta''_1$	$\beta''_1$	$\gamma''_1$					
zz		$\beta''_0$	$\beta''_0$	$\alpha''_0$				$\delta''_1$	$\gamma''_1$	$\beta''_1$					
yz					$\beta''_0$						$\epsilon''_1$				
xz						$\beta''_0$						$\zeta''_1$			
xy							$\beta''_0$						$\zeta''_1$		
		h=110 (9 независимых параметров)						h=111 (6 независимых параметров)							
		$\beta''_2$	$\gamma''_2$	$\delta''_2$			$\eta''_2$	$\alpha''_3$	$\beta''_3$	$\beta''_3$	$\epsilon''_3$	$\zeta''_3$	$\zeta''_3$	$\zeta''_3$	$\zeta''_3$
		$\gamma''_2$	$\beta''_2$	$\delta''_2$			$\eta''_2$	$\beta''_3$	$\alpha''_3$	$\beta''_3$	$\zeta''_3$	$\epsilon''_3$	$\epsilon''_3$	$\zeta''_3$	$\zeta''_3$
		$\delta''_2$	$\delta''_2$	$\alpha''_2$			$\delta''_2$	$\beta''_3$	$\beta''_3$	$\alpha''_3$	$\zeta''_3$	$\zeta''_3$	$\zeta''_3$	$\epsilon''_3$	$\epsilon''_3$
					$\zeta''_2$	$x''_2$		$\epsilon''_3$	$\zeta''_3$	$\zeta''_3$	$\zeta''_3$	$\gamma''_3$	$\delta''_3$	$\delta''_3$	$\delta''_3$
					$x''_2$	$\zeta''_2$		$\zeta''_3$	$\epsilon''_3$	$\zeta''_3$	$\zeta''_3$	$\delta''_3$	$\gamma''_3$	$\delta''_3$	$\delta''_3$
		$\eta''_2$	$\eta''_2$	$\delta''_2$			$\epsilon''_2$	$\zeta''_3$	$\zeta''_3$	$\epsilon''_3$	$\delta''_3$	$\delta''_3$	$\delta''_3$	$\gamma''_3$	$\gamma''_3$

Поскольку решетка инвариантна относительно преобразования инверсии, мы получаем с учетом (2.11) и (2.3)

$$\Phi_{ijkl}^{00hh} = \Phi_{ij \ k \ l}^{00-h-h} = \Phi_{ijkl}^{hh00} = \Phi_{klij}^{00hh}. \quad (2.17)$$

По отношению к индексам  $ijkl$  эти параметры обладают такой же симметрией, как и упругие постоянные: индексы  $i, j$  и  $k, l$ , а также пары  $ij$  и  $kl$  можно переставлять. Таким образом, структура табл. 3 соответствует структуре таблицы упругих постоянных в обозначениях Фохта [1, 2]. Разумеется, эти параметры должны удовлетворять еще условиям (2.9) и (2.11) для трансляций и поворотов. Поскольку, однако, они понадобятся нам только позже, при рассмотрении случая *центральных сил*, мы не будем сейчас углубляться в эти соотношения.

### ж. Центральные силы

В случае центральных сил полная потенциальная энергия равна

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{m, n} \varphi(|\mathbf{R}^m - \mathbf{R}^n|), \quad (2.18)$$

где  $\varphi(|\mathbf{R}^m - \mathbf{R}^n|)$  — потенциальная энергия взаимодействия атомов  $\mathbf{m}$  и  $\mathbf{n}$ . Для простоты мы здесь суммируем по *всем* значениям  $\mathbf{m}$  и  $\mathbf{n}$ , полагая члены  $\varphi(0)$ ,  $\varphi^I(0)$ ,  $\varphi^{II}(0)$  и т. д. равными нулю. В этом случае выведенные выше соотношения существенно упрощаются. У  $\Phi_{ij}^{mn}$  оказывается возможным переставлять верхние *или* нижние индексы. Очевидно, параметры связи, перечисленные в табл. 1—3, сводятся для всех трех решеток, в которых взаимодействуют только ближайшие соседи, к *одному* независимому параметру в каждом случае. Если у них больше двух различных верхних индексов ( $\mathbf{m}, \mathbf{n} \dots$ ), то они обращаются в нуль, поскольку

$$\Phi_{ij \dots}^{mn \dots} = \frac{\partial^{(v)} \varphi(|\mathbf{R}^m - \mathbf{R}^n|)}{\partial X_i^m \partial X_j^n \dots}$$

Полагая  $\mathbf{R}^h = \mathbf{R}$  и вводя оператор  $O = (1/R) d/dR$ , получаем



следующие выражения для параметров связи ( $\mathbf{h} \neq 0$ ):

$$\begin{aligned}\Phi_i^0 &= - \sum_{\mathbf{h}} (O\varphi) X_i = 0, \\ \Phi_{ij}^{0\mathbf{h}} &= - (O^2\varphi) X_i X_j - (O\varphi) \delta_{ij}, \\ \Phi_{ijk}^{00\mathbf{h}} &= (O^3\varphi) X_i X_j X_k + (O^2\varphi) \{X_i \delta_{jk} + X_j \delta_{ik} + X_k \delta_{ij}\}, \quad (2.19) \\ \Phi_{ijkl}^{00\mathbf{h}\mathbf{h}} &= - \Phi_{ijkl}^{000\mathbf{h}} = (O^4\varphi) X_i X_j X_k X_l + \\ &+ (O^3\varphi) \{X_i X_j \delta_{kl} + X_i X_k \delta_{jl} + X_i X_l \delta_{jk} + \\ &+ X_j X_k \delta_{il} + X_j X_l \delta_{ik} + X_k X_l \delta_{ij}\} + \\ &+ (O^2\varphi) \{\delta_{ij} \delta_{kl} + \delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}\},\end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}O\varphi &= \frac{\varphi^I}{R}, & O^2\varphi &= \frac{\varphi^{II}}{R^2} - \frac{\varphi^I}{R^3}, \\ O^3\varphi &= \frac{\varphi^{III}}{R^3} - \frac{3\varphi^{II}}{R^4} + \frac{3\varphi^I}{R^5}, & (2.19a) \\ O^4\varphi &= \frac{\varphi^{IV}}{R^4} - \frac{6\varphi^{III}}{R^5} + \frac{15\varphi^{II}}{R^6} - \frac{15\varphi^I}{R^7}.\end{aligned}$$

Ниже мы будем пользоваться следующими сокращениями:

$$\begin{aligned}\Delta\varphi &= \varphi^{II} + \frac{2\varphi^I}{R}, & \Delta\Delta\varphi &= \varphi^{IV} + \frac{4\varphi^{III}}{R}, \\ O\Delta\varphi &= \frac{\varphi^{III}}{R} + \frac{2\varphi^{II}}{R^2} - \frac{2\varphi^I}{R^3}, & (2.19б) \\ O^2\Delta\varphi &= \frac{\varphi^{IV}}{R^2} + \frac{\varphi^{III}}{R^3} - \frac{6\varphi^{II}}{R^4} + \frac{6\varphi^I}{R^5},\end{aligned}$$

где  $\Delta$  — радиальная часть оператора Лапласа.

Соотношения между параметрами связи и производными от потенциальной энергии <sup>1)</sup> для случая взаимодействия только между ближайшими соседями приведены в табл. 4. Здесь  $l$  — расстояние между соседними атомами и

$$e(l) = \varphi^I(l), \quad f(l) = \varphi^{II}(l), \quad g(l) = \varphi^{III}(l), \quad h(l) = \varphi^{IV}(l).$$

<sup>1)</sup> При центральных силах параметры связи второго порядка  $\Phi_{ij}^{mn}$  описывают как бы пружинку между атомами  $m$  и  $n$ , которая не оказывает сопротивления при изгибе. Соответствующая силовая константа есть  $f$ . В некоторых случаях пружинка может испытывать начальное натяжение  $e$ .

Таблица 4

Параметры связи для центральных сил,  
действующих только между ближайшими соседями  
( $l$  — расстояние между соседями)

Простая кубическая решетка	
$\alpha_0$	$2(f + 2e/l)$
$\alpha_1$	$-f$
$\beta_1$	$-e/l$
$\alpha_1'$	$g$
$\beta_1' = \gamma_1'$	$f/l - e/l^2$
$\alpha_0''$	$2h + 12(f/l^2 - e/l^3)$
$\beta_0''$	$4g/l - 6(f/l^2 - e/l^3)$
$\alpha_1''$	$h$
$\beta_1''$	$3(f/l^2 - e/l^3)$
$\gamma_1'' = \epsilon_1''$	$f/l^2 - e/l^3$
$\delta_1'' = \zeta_1''$	$g/l - 2(f/l^2 - e/l^3)$
Гранецентрированная кубическая решетка	
$\alpha_0$	$4(f + 2e/l)$
$\alpha_2$	$-e/l$
$\beta_2$	$-f/2 - e/2l$
$\gamma_2$	$-f/2 + e/2l$
$\alpha_2'$	$g/2\sqrt{2} + (3/2\sqrt{2})(f/l - e/l^2)$
$\beta_2' = \delta_2'$	$g/2\sqrt{2} - (1/2\sqrt{2})(f/l - e/l^2)$
$\gamma_2' = \epsilon_2'$	$1/\sqrt{2}(f/l - e/l^2)$
$\alpha_3' = \beta_3' = \gamma_3' = \delta_3' = \epsilon_3' = \zeta_3' = \eta_3'$	$0$
$\alpha_0''$	$2h + 12g/l - 6(f/l^2 - e/l^3)$
$\beta_0''$	$h + 2g/l + 3(f/l^2 - e/l^3)$
$\alpha_2''$	$3(f/l^2 - e/l^3)$
$\beta_2''$	$h/4 + 3g/2l - (9/4)(f/l^2 - e/l^3)$

Продолжение табл. 4

Гранецентрированная кубическая решетка	
$\gamma_2'' = \epsilon_2''$	$h/4 - g/2l + (7/4)(f/l^2 - e/l^3)$
$\delta_2'' = \zeta_2''$	$g/2l - (1/2)(f/l^2 - e/l^3)$
$\gamma_2''$	$h/4 - (3/4)(f/l^2 - e/l^3)$
$\delta_2'' = \gamma_2''$	$g/2l - (3/2)(f/l^2 - e/l^3)$
Объемноцентрированная кубическая решетка	
$\alpha_0$	$(8/3)(f + 2e/l)$
$\alpha_3$	$-f/3 - 2e/3l$
$\gamma_3$	$-f/3 + e/3l$
$\alpha_4'$	$g/3\sqrt{3} + (2/\sqrt{3})(f/l - e/l^2)$
$\beta_4' = \gamma_4'$	$g/3\sqrt{3}$
$\delta_4'$	$g/3\sqrt{3} - (1/\sqrt{3})(f/l - e/l^2)$
$\alpha_0''$	$8h/9 + 32g/3l - (32/3)(f/l^2 - e/l^3)$
$\beta_0''$	$8h/9 + (16/3)(f/l^2 - e/l^3)$
$\alpha_3''$	$h/9 + 4g/3l - (4/3)(f/l^2 - e/l^3)$
$\beta_3'' = \gamma_3''$	$h/9 + (2/3)(f/l^2 - e/l^3)$
$\delta_3'' = \epsilon_3''$	$h/9 - g/3l + (2/3)(f/l^2 - e/l^3)$
$\zeta_3''$	$h/9 + g/3l - (4/3)(f/l^2 - e/l^3)$

Из табл. 4 видно, что чисто гармоническая теория с центральными силами между ближайшими соседями оказывается внутренне противоречивой. Действительно, если *все* параметры связи третьего и более высокого порядка равны нулю, то, согласно равенству (2.9),

для простой кубической решетки

$$\beta_1 = \alpha_1,$$

для гранецентрированной кубической решетки

$$\beta_2 = \alpha_2, \quad \gamma_2 = 0, \quad (2.20)$$

для объемноцентрированной кубической решетки

$$\gamma_3 = 0.$$

В случае центральных сил для всех трех решеток

$$\varphi^{\text{II}} = \frac{\varphi^{\text{I}}}{l}, \quad \text{или} \quad f = \frac{e}{l}. \quad (2.21)$$

С другой стороны, в *чисто* гармонической теории разложение ведется вблизи минимума потенциальной энергии, т. е.

$$\varphi^{\text{I}} = e = 0. \quad (2.22)$$

Таким образом, все *производные* от  $\varphi$  обращаются в нуль — функция  $\varphi$  сводится к константе. Разумеется, это не может соответствовать реальной модели кристалла. Можно показать, что, согласно (2.9в), чисто гармоническая теория (когда все  $\Phi_{ijk}^{\text{mnp}} \equiv 0$ ) с необходимостью приводит к изотропии упругих свойств (см. § 6). Далее мы увидим, что подобная модель всегда оказывается нестабильной из-за отрицательности либо модуля сдвига, либо модуля всестороннего сжатия.

Тем не менее привычной гармонической теорией — даже в приближении ближайших соседей — все же можно пользоваться, если рассматривать ее как приближенную теорию. При  $\varphi^{\text{I}} = 0$  (разложение вблизи минимума потенциальной энергии) и  $\varphi^{\text{III}} = 0$  (отсутствует „существенный“ ангармонизм) все параметры связи третьего порядка пропорциональны  $\varphi^{\text{II}}/l$ . Силы, обусловленные ангармонизмом, оказываются порядка  $(\varphi^{\text{II}}/l)\delta l^2$ , в то время как гармонические силы порядка  $\varphi^{\text{II}}\delta l$ , где  $\delta l$  — среднее изменение расстояния между атомами. Остается, таким образом, сравнить величины  $\varphi^{\text{II}}$  и  $\varphi^{\text{II}}\delta l/l$ . Отношение  $\delta l/l$  примерно равно коэффициенту теплового расширения, который порядка  $10^{-2}$ — $10^{-3}$ . Отсюда видно, что гармоническое приближение является довольно хорошим. С другой стороны, „существенный“ ангармонизм  $\varphi^{\text{III}}$  приводит к эффектам, вообще говоря, примерно на порядок большим. По этой причине в гармонической теории достаточно удовлетворить условию (2.9б), содержащему только параметры связи второго порядка (если  $\Phi_i^{\text{m}} = 0$ ), и пренебречь соотношением (2.9в) между параметрами связи второго и третьего порядка.

## 3. Условия равновесия [28,45]

Состояние равновесия конечного кристалла существенно зависит от граничных условий на его поверхности [1, 2]. Для бесконечно протяженного кристалла эти условия теряются. Ниже мы покажем, как можно учесть их и для бесконечного кристалла, чтобы построить самосогласованную теорию с параметрами связи общего вида.

Для простоты ограничимся рассмотрением только простых решеток. Условия равновесия *конечного* кристалла имеют вид

$$\Phi_i^m = K_i^m. \quad (2.23)$$

Здесь  $K_i^m$  —  $i$ -я компонента внешней силы, действующей на атом  $\mathbf{m}$ . Символ  $\mathbf{m}$  в данном случае только индицирует атомы, поскольку межатомные расстояния в *конечном* кристалле неодинаковы. Однако, если рассматривать только поверхностные силы, отклонения от идеальной структуры существенны лишь вблизи поверхности.

Условие (2.9а) для поворотов и условие (2.11а) для трансляций, содержащие параметры связи первого порядка, означают только, что полный момент сил и полная сила, действующие на кристалл, равны нулю. В противном случае, равновесие не сможет установиться.

Согласно соотношениям (2.16), параметры связи первого порядка в бесконечной идеальной простой решетке (в отличие от конечного кристалла) всегда равны нулю. Это относится к любым межатомным расстояниям, не обязательно равным своим равновесным значениям. Поэтому в формализм, приспособленный для рассмотрения бесконечного кристалла, трудно ввести поверхностные силы или напряжения. Больше того, сразу вообще неясно, как сформулировать условие равновесия для бесконечного кристалла. Вдобавок в бесконечном кристалле число условий существенно ограничивается по сравнению с кристаллом конечных размеров. Например, соотношения (2.9б), которые должны иметь место для  $N$  значений  $\mathbf{m}$ , превращаются в единственное соотношение, не зависящее от  $\mathbf{m}$ . Тем не менее оказывается возможным, рассматривая вначале кристалл конечных размеров, распространить условия равновесия на случай бесконечного кристалла.

Рассмотрим только поверхностные силы  $\mathbf{K}^m$ , которые соответствуют постоянным напряжениям и дают в равновесии идеальную решетку (с точностью до поверхностных эффектов). В этом случае тензор напряжений  $\sigma_{ij}$  и его свойства симметрии даются формулой (2.9а):

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{NV_z} \sum_{\mathbf{m}} \Phi_i^m \bar{X}_j^m = \frac{1}{NV_z} \sum_{\mathbf{m}} K_i^m \bar{X}_j^m = \sigma_{ji}, \quad (2.24)$$

где векторы  $\mathbf{K}^m$  следует выбрать так, чтобы компоненты  $\sigma_{ij}$  стали постоянными. Легко видеть, что формула (2.24) с точностью до пренебрежимо малых поверхностных эффектов дает правильные значения напряжений<sup>1)</sup>.

Условия (2.9б)

$$\sum_{\mathbf{n}} \Phi_{ik}^{mn} \bar{X}_j^n + \Phi_k^m \delta_{ij} = \sum_{\mathbf{n}} \Phi_{ij}^{mn} \bar{X}_k^n + \Phi_j^m \delta_{ik}$$

для бесконечного кристалла принимают вид

$$\sum_{\mathbf{n}} \Phi_{ik}^{0n} \bar{X}_j^n = \sum_{\mathbf{n}} \Phi_{ij}^{0n} \bar{X}_k^n, \quad (2.25)$$

поскольку  $\Phi_k^m = 0$ , а  $\Phi_{ik}^{mn}$  зависит, согласно (2.15б), только от разности  $\mathbf{n} - \mathbf{m}$ . Однако условия (2.25) содержат гораздо меньше информации, чем условия (2.9б).

Выведем теперь другое соотношение для бесконечного кристалла, соответствующее условиям (2.9б). Для этого умножим (2.9б) на  $\bar{X}_l^m$  и просуммируем по  $\mathbf{m}$ . Тогда с учетом (2.24) получаем

$$\omega_{kj} \left\{ \sum_{\mathbf{m}} \sum_{\mathbf{n}} \Phi_{ik}^{mn} \bar{X}_l^m \bar{X}_j^n + V \sigma_{kl} \delta_{ij} \right\} = 0, \quad (2.26)$$

где  $\omega_{kj}$  — антисимметричный тензор (ср. стр. 19), а  $NV_z = V$ . Тензор

$$S_{il, kj} = S_{kj, il} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{m}} \sum_{\mathbf{n}} \Phi_{ik}^{mn} \bar{X}_l^m \bar{X}_j^n, \quad (2.27)$$

<sup>1)</sup> Легче всего в этом убедиться, рассмотрев кристалл кубической формы. Поверхностные силы действуют только на поверхностные атомы и постоянны в каждой плоскости.

который, очевидно, инвариантен относительно перестановки пар индексов  $il$  и  $kj$ , содержит, вообще говоря, 45 независимых компонент. Вдали от границ кристалла можно считать справедливыми, не делая при этом серьезной ошибки, все соотношения, вытекающие из симметрии бесконечной решетки. Сюда относится, например, соотношение (2.16в), согласно которому

$$\Phi_{ik}^{mn} = \Phi_{ki}^{mn}.$$

Следовательно, „объемный вклад“ в  $S$

$$S^V = \frac{1}{V} \sum_{m,n} \Phi_{ik}^{mn} \bar{X}_l^m \bar{X}_j^n$$

(суммирование производится по всем внутренним атомам решетки) симметричен также по  $i, k$ , а значит, и по  $l, j$ .

С другой стороны, вблизи поверхности соотношение (2.16в) более несправедливо, т. е. „поверхностный вклад“ в  $S$  ( $n$  — атомы, принадлежащие поверхности)

$$S^0 = \frac{1}{V} \sum_m \sum_n \Phi_{ik}^{mn} \bar{X}_l^m \bar{X}_j^n$$

не симметричен по  $i, k$ . Поскольку, как легко видеть, величины  $S^0$  и  $S^V$  одного порядка (обе они пропорциональные  $N/V$ ), следует учитывать вклад в (2.27) от них обеих. Это означает, что для конечного кристалла симметрия по  $i, k$  не имеет места.

Тензор

$$\begin{aligned} 2\hat{C}_{ik, jl} &= S_{il, kj} + S_{ij, kl} = \\ &= \frac{1}{V} \sum_m \sum_n \Phi_{ik}^{mn} (\bar{X}_l^m \bar{X}_j^n + \bar{X}_j^m \bar{X}_l^n), \end{aligned} \quad (2.28)$$

симметризованный по  $l$  и  $j$ , можно с помощью условия для трансляций (2.11б) представить в виде

$$\begin{aligned} \hat{C}_{ik, jl} &= -\frac{1}{2V} \sum_m \sum_n \Phi_{ik}^{mn} (\bar{X}_l^m - \bar{X}_l^n) (\bar{X}_j^m - \bar{X}_j^n) = \\ &= -\frac{1}{2V_z} \sum_n \Phi_{ik}^{0n} \bar{X}_l^n \bar{X}_j^n. \end{aligned} \quad (2.29)$$

В отличие от  $S$  тензор  $\hat{C}$  лишь слабо зависит от поверхностных эффектов ( $\hat{C}^V \sim N/V$ ,  $\hat{C}^0 \sim N^{2/3}/V$ , следовательно,  $\hat{C}^0 \ll \hat{C}^V$ ), поскольку в сумме (2.29) фигурируют только разности  $\bar{X}_l^m - \bar{X}_l^n$ .

В случае, когда *напряжения отсутствуют*,  $\sigma_{kl} = 0$ , тензор  $\hat{C}$  обладает следующими свойствами инвариантности:

1. С учетом только выражения (2.29)

$$\hat{C}_{ik, jl} = \hat{C}_{ik, lj} = \hat{C}_{kl, jl} = \hat{C}_{kl, lj}. \quad (2.30a)$$

2. С учетом симметрии  $S$ , вытекающей из формулы (2.26), и условия  $\sigma_{kl} = 0$

$$\hat{C}_{ik, jl} = \hat{C}_{jl, ik}. \quad (2.30б)$$

Эти соотношения имеют место также и в случае однородного всестороннего сжатия, когда  $\sigma_{kl} = -p\delta_{kl}$ . Даже для бесконечного кристалла величины  $\hat{C}$  можно вычислить с помощью (2.29), если известны параметры связи. Они точно соответствуют тензору, введенному Хуан Куном [29] для бесконечного кристалла и удовлетворяющему в равновесии равенствам (2.30б). Симметрия относительно перестановки пар индексов  $ik$  и  $jl$  означает, что фактически имеются добавочные *соотношения*, которые, вообще говоря, дополнительно ограничивают число независимых параметров связи. С другой стороны, для кубических кристаллов равенства (2.30б) не налагают дополнительных условий на параметры связи. Соотношения симметрии (2.30) для  $\hat{C}$  гарантируют в этом случае, что плотность энергии, вычисленная по теории решетки, совпадает с плотностью упругой энергии.

В присутствии напряжений тензор  $S_{il, kj}$  уже не симметричен по  $k, j$  [ср. (2.26)]. Однако из соотношения (2.26) следует, что величина

$$C_{il, kj} = S_{il, kj} - \sigma_{jl}\delta_{ik} \quad (2.31)$$

симметрична по  $k, j$  (так же и по  $i, l$ ). Подставляя (2.31) в (2.28), получаем

$$2(\hat{C}_{ik, jl} - \sigma_{jl}\delta_{ik}) = C_{il, kj} + C_{ij, kl}. \quad (2.32)$$

Если теперь принять во внимание симметрию  $C_{il, kj}$  относительно перестановки  $i$  и  $l, k$  и  $j$  и пар  $il$  и  $kj$ , то можно

прийти к выводу, что выражение в левой части симметрично относительно перестановки пар  $ik$  и  $jl$

$$\hat{C}_{ik, jl} - \sigma_{jl} \delta_{ik} = \hat{C}_{jl, ik} - \sigma_{ik} \delta_{jl}. \quad (2.33)$$

Это соотношение соответствует условию Хуан Куня [29] при наличии напряжений<sup>1)</sup>.

Соотношение (2.32) легко разрешается относительно  $C_{il, kj}$ . Прибавляя к соотношению (2.32) его же с переставленными индексами  $i$  и  $l$  и вычитая соотношение с переставленными индексами  $l$  и  $k$ , получаем

$$C_{il, kj} = \hat{C}_{ik, lj} - \sigma_{lj} \delta_{ik} + \hat{C}_{ik, lj} - \sigma_{ij} \delta_{lk} - \hat{C}_{il, jk} + \sigma_{jk} \delta_{il}. \quad (2.34)$$

Если в качестве исходного выбрать равновесное состояние кристалла в отсутствие напряжений (как мы ниже и будем поступать), то константы  $C_{il, kj} = S_{il, kj}$  совпадут с модулями упругости. В этом можно, например, убедиться, проделав предельный переход к теории упругости, исходя из теории решетки.

Для параметров связи третьего порядка в случае конечного кристалла также можно вывести соответствующие соотношения, исходя из условия для поворотов (2.9в). Затем их можно обобщить для бесконечного кристалла. Для кубического кристалла они не ограничивают числа независимых параметров связи. При определенных обстоятельствах эти условия становятся существенными для нелинейной теории упругости. Однако мы здесь не будем рассматривать этот вопрос. Все выписанные выше соотношения необходимы лишь при общих расчетах с произвольными параметрами связи. Но если энергия взаимодействия атомов решетки задана в явном виде, то, например, условия равновесия простых

<sup>1)</sup> Рассматривая условие (2.33) при всевозможных комбинациях индексов ( $i, j, k, l = 1, 2, 3$ ), легко видеть, что оно эквивалентно соотношениям (4.25) — (4.34) работы Хуан Куня [29]. Эти соотношения имеют место только, если атомы решетки можно рассматривать как материальные точки с потенциальной энергией  $\Phi$  (включающей и многочастичные потенциалы). Если же атомы обладают дополнительными степенями свободы, такими, как, например, спин и т. п., эти условия более не имеют места. Но тогда и *теорию упругости также* следует изменить на предмет учета дополнительных степеней свободы. Забвение последнего обстоятельства часто приводит к недоразумениям (см. [30—36]).

решеток требуют, чтобы энергия, приходящаяся на атом (или на элементарную ячейку), достигала минимума по отношению к изменениям размеров элементарной ячейки. Это требование определяет величины  $A_{ik}$ . Для такого равновесного состояния в отсутствие напряжений условия Хуан Куня выполняются автоматически. Однако подобная процедура возможна лишь в том случае, когда полная потенциальная энергия задана в явном виде как сумма двухчастичных потенциалов  $\varphi^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , трехчастичных потенциалов  $\varphi^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$  и т. д.

### § 3. Нормальные колебания

В гармоническом приближении после преобразования потенциальной энергии путем перехода к нормальным координатам получается очень удобная для рассмотрения система независимых гармонических осцилляторов. Такое преобразование оказывается полезным и в ангармоническом случае, поскольку данная форма гармонической теории составляет наилучшую исходную точку для расчета ангармонических эффектов по теории возмущений.

Из гармонической потенциальной энергии  $\Phi_2$  можно получить уравнения движения

$$M_\mu \ddot{q}_i^m = - \sum_{\nu j} \Phi_{ij}^{m n \nu} q_j^n. \quad (3.1a)$$

Удобнее всего записать их в симметричной форме

$$\sqrt{M_\mu} \ddot{q}_i^m = - \sum_{\nu j} (M_\mu M_\nu)^{-1/2} \Phi_{ij}^{m n \nu} \sqrt{M_\nu} q_j^n. \quad (3.1b)$$

Если привести матрицу  $(M_\mu M_\nu)^{-1/2} \Phi_{ij}^{m n \nu}$  к диагональному виду, то уравнения (3.1) распадутся на множество отдельных уравнений для координат  $q$ . Диагональные элементы этой матрицы суть собственные частоты, принадлежащие им собственные векторы определяют форму собственных колебаний.

Лучше всего выбрать периодические граничные условия, рассматривая объем периодичности  $V$ , состоящий из  $N$  элементарных ячеек и имеющий форму элементарной ячейки, увеличенной во всех измерениях в  $N^{1/3}$  раз. Число независимых

собственных колебаний равно  $3sN$ . Секулярное уравнение имеет вид

$$\sum_{m \neq j} (M_\mu M_\nu)^{-1/2} \Phi_{\mu \nu}^{m n} Q_{i j}^{n k} = \left( \omega_r^k \right)^2 Q_{i r}^{m k}, \quad (3.2)$$

где индексы  $\mathbf{k}$ ,  $\rho$  и  $r$ , индицирующие собственные колебания, аналогичны индексам  $\mathbf{m}$ ,  $\mu$  и  $i$ . Зависимость собственных векторов от  $\mathbf{m}$  имеет вид  $\exp(i\mathbf{k}\bar{\mathbf{R}}_\mu^m)$ , поскольку, согласно (2.15б), параметры связи зависят только от разности  $\mathbf{m} - \mathbf{n}$ . Тогда собственные векторы равны

$$Q_{i r}^{m k} = \frac{1}{\sqrt{sN}} e_{i r}^{m k} \exp(i\mathbf{k}\bar{\mathbf{R}}_\mu^m), \quad (3.3)$$

где

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{N^{1/3}} \bar{B}\mathbf{n}, \quad \bar{B}'\bar{A} = 1. \quad (3.4)$$

Допустимые значения целочисленных компонент вектора  $\mathbf{n} = \{n_1, n_2, n_3\}$  ограничены условием, чтобы вектор  $\mathbf{k}/2\pi$  находился в одной элементарной ячейке решетки  $B$ , обратной по отношению к  $A$  (например,  $0 \leq n_1 \leq N^{1/3}$  и т. д.), следовательно, всего имеется  $N$  допустимых значений  $\mathbf{k}$ . Величина  $\mathbf{k}$  характеризует длину волны колебания,  $\rho = 1, \dots, s$  — номер колебательной ветви (акустической или оптической), а  $r = 1, 2, 3$  — направление поляризации. Множитель  $1/\sqrt{sN}$  введен для нормировки.

Если известны собственные векторы (3.3), то можно перейти от старых координат,  $q_{i r}^m$ , к новым,  $a_r^k$  (нормальным координатам, соответствующим стоячим волнам), с помощью соотношения

$$\sqrt{M_\mu} q_{i r}^m = \sum_{\mathbf{k} \rho r} Q_{i r}^{m k} a_r^k. \quad (3.5a)$$

В этих новых координатах выражение для потенциальной энергии имеет вид потенциальной энергии системы, состоящей из  $3sN$  независимых линейных гармонических осцилляторов. Соотношение, обратное (3.5a), есть

$$a_r^k = \sum_{\mathbf{m} \mu i} Q_{i r}^{*k m} \sqrt{M_\mu} q_{i r}^m. \quad (3.5б)$$

Собственные векторы  $Q_{i r}^{m k}$  образуют унитарную матрицу. Они удовлетворяют следующим соотношениям ортогональности и полноты:

$$\sum_{\mathbf{m} \mu i} Q_{i r}^{*k m} Q_{i r}^{m k'} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\rho\rho'} \delta_{rr'}, \quad (3.6a)$$

$$\sum_{\mathbf{k} \rho r} Q_{i r}^{m k} Q_{i r}^{*k' m'} = \delta_{\mathbf{m}\mathbf{m}'} \delta_{\mu\mu'} \delta_{ii'}. \quad (3.6б)$$

Далее будет удобно вместо пары индексов  $\rho$  и  $r$  писать один индекс  $\lambda$ , а векторы  $e_{i r}^{m k}$  записывать в виде  $e^\mu(\mathbf{k}, \lambda)$ . Если учесть нормировочный множитель  $1/\sqrt{sN}$  в (3.3) и соотношение (3.6), то легко видеть, что эти векторы нормированы на единицу, т. е. удовлетворяют соотношению

$$(e^\mu(\mathbf{k}, \lambda), e^\mu(\mathbf{k}, \lambda')) = \delta_{\lambda\lambda'}; \quad (3.7)$$

они описывают поляризацию колебания решетки  $\mathbf{k}, \lambda$ .

На основании (3.5a) и (3.3) мы имеем

$$q^\mu(t) = \frac{1}{\sqrt{sNM_\mu}} \sum_{\mathbf{k}\lambda} a_\lambda^k(t) e^\mu(\mathbf{k}, \lambda) \exp(i\mathbf{k}\bar{\mathbf{R}}_\mu^m) \quad (3.8a)$$

и соответственно для импульсов

$$p^\mu(t) = M_\mu \dot{q}^\mu(t) = \sqrt{\frac{M_\mu}{sN}} \sum_{\mathbf{k}\lambda} \dot{a}_\lambda^k(t) e^\mu(\mathbf{k}, \lambda) \exp(i\mathbf{k}\bar{\mathbf{R}}_\mu^m). \quad (3.8б)$$

Поскольку величины  $q^\mu$  вещественны, должны выполняться дополнительные условия<sup>1)</sup>

$$e^\mu(\mathbf{k}, \lambda) = -e^\mu(-\mathbf{k}, \lambda), \quad a_\lambda^{-\mathbf{k}} = -a_\lambda^{*\mathbf{k}}. \quad (3.9)$$

<sup>1)</sup> Существует и другой выбор:

$$e^\mu(\mathbf{k}, \lambda) = e^\mu(-\mathbf{k}, \lambda), \quad a_\lambda^{-\mathbf{k}} = a_\lambda^{*\mathbf{k}}.$$

Однако при таком определении векторы поляризации меняют знак в начале координат не непрерывным образом, поэтому оно неудобно. Вместо комплексных нормальных координат  $a_\lambda^k$  можно также ввести вещественные координаты [2]. В некоторых задачах это удобнее, однако вводимые обозначения более сложны.

Умножим секулярное уравнение (3.2) на  $\exp(-ik\bar{R}_\mu^m)$  и примем во внимание равенства (3.3) и (2.15б). Получим

$$\omega^2(\mathbf{k}, \lambda) e_\nu(\mathbf{k}, \lambda) = \sum_{\mu i} t_{ij}^{\mu\nu}(\mathbf{k}) e_i^\mu(\mathbf{k}, \lambda), \quad (3.10a)$$

где

$$t_{ij}^{\mu\nu}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{h}} \Phi_{ij}^{\mathbf{h}}(M_\mu M_\nu)^{-1/2} \exp[i\mathbf{k}(\bar{A}\mathbf{h} + \bar{R}_\nu - \bar{R}_\mu)] = t_{ji}^{*\nu\mu} \quad (3.10б)$$

есть частотный тензор. Тогда с помощью (3.8a) и (3.10a) гармоническую часть потенциальной энергии можно представить в виде

$$\Phi_2 = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\lambda} \omega^2(\mathbf{k}, \lambda) a_{\lambda}^{*\mathbf{k}} a_{\lambda}^{\mathbf{k}}. \quad (3.11)$$

Величина  $\omega(\mathbf{k}, \lambda)$  есть частота собственного колебания типа  $\mathbf{k}, \lambda$ . Собственные частоты двойким образом зависят от характеристик кристалла ( $\bar{A}, \bar{R}_\mu$ ):

1. Через  $\Phi_{ij}^{\mathbf{m}\mathbf{n}}$  — производные от потенциальной энергии при средних положениях атомов  $\bar{R}_\mu^{\mathbf{m}}$ .
2. Через экспоненты в (3.10б).

Однако в гармонической теории величины  $\bar{A}, \bar{R}_\mu$  фиксированы и равны своим гармоническим значениям  $\tilde{A}, \tilde{R}_\mu$ , которые определяются условием минимума потенциальной энергии. Поэтому частоты  $\omega$  также фиксированы. С другой стороны, в ангармонической теории разложение ведется вблизи средних положений  $\bar{R}_\mu^{\mathbf{m}}$ , которые играют роль параметров, подлежащих определению лишь впоследствии — из соответствующих условий минимальности. В этом случае  $\Phi_{ij}^{\mathbf{m}\mathbf{n}}$  фактически зависят от  $\bar{R}_\mu^{\mathbf{m}}$ . Наоборот, экспонента во многих случаях не зависит от средних положений, поскольку в силу (3.4),

$$\mathbf{k}\bar{R}_\mu^{\mathbf{m}} = \frac{2\pi}{N^{1/3}} \{(\bar{B}\mathbf{n}, \bar{A}\mathbf{m}) + (\bar{B}\mathbf{n}, \bar{R}_\mu)\} = \frac{2\pi}{N^{1/3}} \{(\mathbf{n}, \mathbf{m}) + (\mathbf{n}, \bar{B}'\bar{R}_\mu)\}.$$

Здесь  $(\mathbf{n}, \mathbf{m})$  есть число, не зависящее от  $\bar{A}$ ! Аналогично и

$$\bar{B}'\bar{R}_\mu = \bar{A}^{-1}\bar{R}_\mu$$

зависит только от положений атомов  $1, \dots, s$  в ячейке и не зависит от структуры ячейки. В так называемых беспараметрических решетках (например, в примитивных кубических, в непьезоэлектрических ионных кристаллах) даже при учете конечной температуры и внешних напряжений положения атомов в элементарной ячейке фиксированы. Средние положения атомов ячейки определяются здесь уже величиной  $\bar{A}$ . Но произведение  $\bar{B}'\bar{R}_\mu$  все еще не зависит от  $\bar{A}$ . Такая зависимость проявляется только в других решетках, а именно — в тех случаях, когда  $\Phi_i^{\mathbf{m}} \neq 0$ . Их следует рассматривать особо.

Добавив к (3.11) кинетическую энергию

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{m}\mu i} M_\mu (\dot{q}_i^{\mathbf{m}})^2 = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\lambda} \dot{a}_{\lambda}^{*\mathbf{k}} \dot{a}_{\lambda}^{\mathbf{k}}, \quad (3.12)$$

получим гамильтониан системы независимых осцилляторов

$$\mathcal{H}_0 = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\lambda} \{ \dot{a}_{\lambda}^{*\mathbf{k}} \dot{a}_{\lambda}^{\mathbf{k}} + \omega^2(\mathbf{k}, \lambda) a_{\lambda}^{*\mathbf{k}} a_{\lambda}^{\mathbf{k}} \}. \quad (3.13)$$

При переходе к квантовой теории координаты  $a_{\lambda}^{\mathbf{k}}$  и канонически сопряженные импульсы

$$p_{\lambda}^{\mathbf{k}} = a_{\lambda}^{*\mathbf{k}}$$

следует считать операторами, подчиняющимися квантовомеханическим правилам перестановки. Часто бывает удобно перейти от стоячих волн к бегущим волнам, вводя операторы  $b_{\lambda}^{\mathbf{k}}$ . Они обладают свойствами операторов рождения и уничтожения фононов и подчиняются следующим правилам перестановки:

$$[b_{\lambda}^{\mathbf{k}}, b_{\lambda'}^{+\mathbf{k}'}] = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\lambda\lambda'}, \quad [b_{\lambda}^{\mathbf{k}}, b_{\lambda'}^{\mathbf{k}'}] = [b_{\lambda}^{+\mathbf{k}}, b_{\lambda'}^{+\mathbf{k}'}] = 0. \quad (3.14)$$

Операторы  $a_{\lambda}^{\mathbf{k}}$  и  $b_{\lambda}^{\mathbf{k}}$  связаны равенствами<sup>1)</sup>

$$\begin{aligned} a_{\lambda}^{\mathbf{k}} &= C_{\lambda}^{\mathbf{k}} (b_{\lambda}^{\mathbf{k}} - b^{+\mathbf{k}}_{\lambda}), \\ \dot{a}_{\lambda}^{\mathbf{k}} &= -i\omega(\mathbf{k}, \lambda) C_{\lambda}^{\mathbf{k}} (b_{\lambda}^{\mathbf{k}} + b^{+\mathbf{k}}_{\lambda}), \end{aligned} \quad (3.15)$$

<sup>1)</sup> Координаты центра масс [ $\mathbf{k} = 0, \omega(0, \lambda) = 0$ ] нужно было бы рассматривать особо. Однако движение центра масс можно вообще не рассматривать, поэтому при последующих суммированиях мы будем опускать все члены с  $\mathbf{k} = 0, \omega(0, \lambda) = 0$ .

где

$$C_{\lambda}^k = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega(k, \lambda)}}.$$

Операторы  $b_{\lambda}^k$  не подчиняются какому бы то ни было дополнительному условию типа (3.9). Оператор Гамильтона имеет известный вид:

$$\mathcal{H}_0 = \Phi_0 + \sum_{k\lambda} \hbar\omega(k, \lambda) \left\{ b^{+k} b^k + \frac{1}{2} \right\}. \quad (3.16)$$

С помощью соотношений (3.8а), (3.6) и (3.9) легко преобразовать и ангармоническую часть (1.3). Мы получаем

$$\begin{aligned} \Phi_1 &= \sqrt{sN} \sum_{\lambda} \Phi_{\lambda}^0 a_{\lambda}^0, \\ \Phi_3 &= \frac{1}{3!} \frac{1}{\sqrt{sN}} \sum_{\substack{kk'k'' \\ \lambda\lambda'\lambda''}} \Phi_{\lambda\lambda'\lambda''}^{kk'k''} a_{\lambda}^k a_{\lambda'}^{k'} a_{\lambda''}^{k''}, \\ \Phi_4 &= \frac{1}{4!} \frac{1}{sN} \sum_{\substack{kk'k''k''' \\ \lambda\lambda'\lambda''\lambda'''}} \Phi_{\lambda\lambda'\lambda''\lambda'''}^{kk'k''k'''} a_{\lambda}^k a_{\lambda'}^{k'} a_{\lambda''}^{k''} a_{\lambda'''}^{k'''}, \end{aligned} \quad (3.17)$$

где

$$\begin{aligned} \Phi_{\lambda}^0 &= \frac{1}{s} \sum_{\mu i} \frac{\Phi_{i}^0}{\sqrt{M_{\mu}}} e_{\mu}(0, \lambda), \\ \Phi_{\lambda\lambda'\lambda''}^{kk'k''} &= \frac{1}{sN} \sum_{\substack{mnp \\ \mu \nu z \\ i j k}} \frac{\Phi_{i j k}^{mnp}}{\sqrt{M_{\mu} M_{\nu} M_z}} e_{\mu}(k, \lambda) e_{\nu}(k', \lambda') e_z(k'', \lambda'') \times \\ &\quad \times \exp \left\{ i \left( k \bar{R}_{\mu}^m + k' \bar{R}_{\nu}^n + k'' \bar{R}_z^p \right) \right\}, \quad (3.18) \\ \Phi_{\lambda\lambda'\lambda''\lambda'''}^{kk'k''k'''} &= \frac{1}{sN} \sum_{\substack{mnp r \\ \mu \nu z \lambda \\ i j k l}} \frac{\Phi_{i j k l}^{mnp r}}{\sqrt{M_{\mu} M_{\nu} M_z M_{\lambda}}} e_{\mu}(k, \lambda) e_{\nu}(k', \lambda') \times \\ &\quad \times e_z(k'', \lambda'') e_{\lambda}(k''', \lambda''') \exp \left\{ i \left( k \bar{R}_{\mu}^m + k' \bar{R}_{\nu}^n + k'' \bar{R}_z^p + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + k''' \bar{R}_{\lambda}^r \right) \right\}. \end{aligned}$$

В силу соотношения (2.1) величины  $\Phi_{\lambda\lambda'\dots}^{kk'\dots}$  инвариантны относительно перестановок пар индексов. Поскольку тензоры  $\Phi_{i j \dots}^{m n \dots}$  не меняются при трансляции на произвольный вектор решетки  $\mathbf{R}^h$ , можно выделить в (3.18) множитель  $\exp \{ i (\mathbf{k} + \mathbf{k}' + \dots) \bar{\mathbf{R}}^h \}$ . Показатель этой экспоненты должен быть кратным  $2\pi$ , поскольку левая часть (3.18) не должна зависеть от выбора  $\mathbf{R}^h$ . Это означает, что выражения (3.18) содержат символ Кронекера вида <sup>1)</sup>

$$\delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}' + \dots - 2\pi \bar{\mathbf{b}}),$$

где  $\bar{\mathbf{b}} = \bar{B}\mathbf{n}$  — вектор обратной решетки.

Рассмотрим величину  $\Phi_{\lambda}^0$ . Как уже отмечалось в § 2, п. е, для всех беспараметрических решеток (решеток с центром симметрии) она обращается в нуль. В прочих решетках она описывает только жесткие смещения различных подрешеток. Этот член следует рассматривать особо. В дальнейшем мы ограничимся случаем  $\Phi_1 = 0$ .

<sup>1)</sup> Для большего удобства обозначений мы пишем не символы Кронекера, а  $\delta$ -функции.



ТЕРМОДИНАМИКА

§ 4. Свободная энергия

а. Выбор независимых переменных

Как известно из термодинамики [2, 37], каждой функции состояния соответствуют определенные „естественные“ переменные, в которых все соотношения выглядят особенно просто. И наоборот, при заданных переменных, т. е. при заданной экспериментальной ситуации, существует „естественная“ функция состояния.

Состояние беспараметрических решеток удобней всего характеризовать матрицей  $A$  из компонент базисных векторов их элементарной ячейки и температурой  $T$ . Соответствующая функция состояния есть свободная энергия  $F(A, T)$ , зная которую можно определить все термические и калорические характеристики. Пренебрегая поверхностными эффектами, мы будем считать, что кристалл однороден, т. е. что значение матрицы  $A$  всюду постоянно. В этом случае  $A$  и  $T$  однозначно характеризуют состояние<sup>1)</sup>. Поворот кристалла не может изменить его свободной энергии. Поэтому  $F$  зависит не от всех компонент базисных векторов, а только от шести инвариантных величин

$$\mathbf{a}^i \cdot \mathbf{a}^j = (A' A)_{ij} \quad (4.1)$$

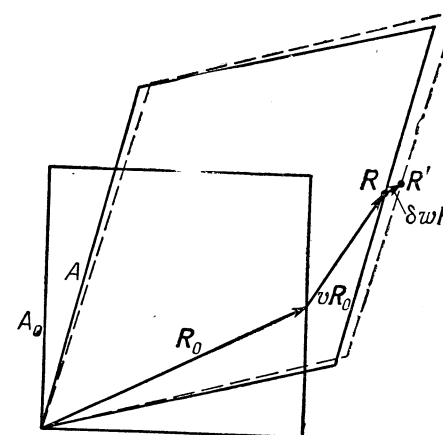
— длин трех базисных векторов и трех углов между ними. По этой причине для описания состояния иногда удобно пользоваться только шестью величинами, инвариантными относительно поворотов. Примем за исходное „недеформиро-

<sup>1)</sup> В случае неоднородной структуры, когда, например, имеются неоднородные упругие напряжения, можно рассматривать ее однородные малые области, если только  $A$  как функция координат изменяется достаточно плавно.

ванное“ состояние  $A_0$ . Состояние  $A$  можно получить из него посредством однородной деформации

$$X_i = \sum_k (\delta_{ik} + v_{ik}) X_k^0, \quad \text{или } \mathbf{R} = (1 + v) \mathbf{R}_0, \\ \text{или } A = (1 + v) A_0. \quad (4.2)$$

Однородность деформации означает, что тензор  $v$  не зависит от координат.



Фиг. 4. Начальное состояние  $A_0$  и произвольное деформированное состояние  $A = (1 + v) A_0$  с добавочной бесконечно малой деформацией  $\delta w$ .

Дополнительная бесконечно малая деформация  $\delta w$  дает (фиг. 4)

$$\mathbf{R}' = (1 + \delta w) \mathbf{R} = (1 + \delta w)(1 + v) \mathbf{R}_0 = \{1 + v + \delta w(1 + v)\} \mathbf{R}_0.$$

Изменение  $d v$  тензора  $v$  из-за этой дополнительной бесконечно малой деформации  $\delta w$  есть

$$d v = \delta w (1 + v). \quad (4.3)$$

Кроме истинных деформаций, тензор  $v$ , так же как и  $A$ , содержит повороты. Поэтому имеет смысл ввести симметричный тензор  $\mathcal{V}$

$$2\mathcal{V} = v + v' + v'v. \quad (4.4)$$

Он описывает *только* истинные деформации, обращаясь в нуль при чистых поворотах. Через него выражается изменение квадрата расстояния между двумя точками при деформации

$$\mathbf{R}^2 - \mathbf{R}_0^2 = 2(\mathbf{R}_0, \mathcal{V}^0 \mathbf{R}_0),$$

или

$$A'A - A'_0 A_0 = 2A'_0 \mathcal{V}^0 A_0.$$

Таким образом, тензор  $\mathcal{V}^0$  характеризует изменение инвариантов (4.1), в то время как тензор  $\nu$  связан с самой матрицей  $A$ . При бесконечно малых деформациях  $\mathcal{V}^0$  переходит в симметричную часть  $\epsilon$  тензора  $\nu$ :

$$\epsilon = \frac{\nu + \nu'}{2};$$

антисимметричная часть

$$\omega = \frac{\nu - \nu'}{2}$$

соответствует бесконечно малому повороту.

Дифференциальное изменение  $\mathcal{V}^0$  есть

$$2d\mathcal{V}^0 = (1 + \nu') d\nu + d\nu' (1 + \nu),$$

или с учетом (4.3)

$$d\mathcal{V}^0 = (1 + \nu') \frac{\delta\nu + \delta\nu'}{2} (1 + \nu) = (1 + \nu') \delta\epsilon (1 + \nu). \quad (4.7a)$$

Обратно

$$\delta\epsilon = (1 + \nu')^{-1} d\mathcal{V}^0 (1 + \nu)^{-1}. \quad (4.7b)$$

Объем произвольно деформированного кристалла равен

$$V = |\det(1 + \nu)| V_0 = \sqrt{|\det(1 + 2\mathcal{V}^0)|} V_0, \quad (4.8)$$

где  $V_0$  — объем в недеформированном состоянии<sup>1)</sup>.

#### б. Напряжения и работа внешних сил

Тензор напряжений  $\sigma = (\sigma_{ik})$  определяется следующим образом. Рассмотрим плоскость, разрезающую кристалл.

<sup>1)</sup>  $\det(1 + \nu) = \det(1 + \nu')$ ,  $\det(1 + \nu) = \sqrt{|\det(1 + \nu')(1 + \nu)|} = \sqrt{|\det(1 + 2\mathcal{V}^0)|}$ .

Чтобы удержать кристалл в равновесии, потребуется приложить силы к обеим поверхностям, разделенным этой плоскостью. Обозначим через  $d\mathbf{f} = (df_k)$  вектор, равный по абсолютной величине бесконечно малому элементу площади поверхности и направленный по внешней нормали к последней. Тогда  $(\sigma df)_i = \sum_k \sigma_{ik} df_k = K_i$  есть  $i$ -я компонента этой силы.

Тензор напряжений должен быть симметричным, поскольку суммарный момент сил в равновесии равен нулю.

При малой деформации  $\delta w$  работа, совершаемая против напряжений, равна

$$\delta L = \int \delta w \cdot \mathbf{R} \sigma d\mathbf{f} = \int \sum_{ik} \delta w_{ik} \sigma_{ik} \operatorname{div} \mathbf{R} d\tau = V \sum_{ik} \sigma_{ik} \delta w_{ik}$$

( $\delta w \mathbf{R}$  — смещение рассматриваемого элемента площади) или с учетом симметрии  $\sigma$

$$\delta L = V \sum_{ik} \sigma_{ik} \delta \epsilon_{ik}. \quad (4.9)$$

Согласно первому началу термодинамики, приращение внутренней энергии тела  $dU$  есть

$$dU = \delta Q + \delta L,$$

где  $\delta Q$  — полученное телом количество тепла. Согласно второму началу термодинамики для обратимого процесса,  $\delta Q = T dS$  и, следовательно,

$$dU = T dS + V \sum_{ik} \sigma_{ik} \delta \epsilon_{ik}. \quad (4.10)$$

Дифференциал свободной энергии  $F = U - TS$  есть

$$dF = -S dT + V \sum_{ik} \sigma_{ik} \delta \epsilon_{ik}, \quad (4.11a)$$

или с учетом (4.7b)

$$\begin{aligned} dF &= -S dT + V \sum_{ik} \sigma_{ik} [(1 + \nu')^{-1} d\mathcal{V}^0 (1 + \nu)^{-1}]_{ik} = \\ &= -S dT + V \sum_{ik} [(1 + \nu)^{-1} \sigma (1 + \nu')^{-1}]_{ik} d\mathcal{V}^0_{ik}. \end{aligned} \quad (4.11b)$$

Вычисляя частные производные от  $F$ , находим

$$\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\mathcal{V}^0_{ik}} = -S \quad (4.12)$$

и

$$\left(\frac{\partial F}{\partial v_{ik}}\right)_T = V[(1+v)^{-1}\sigma(1+v')^{-1}]_{ik}, \quad (4.13a)$$

или <sup>1)</sup>

$$\frac{1}{V}[(1+v)\left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_T(1+v')]_{ik} = \sigma_{ik}. \quad (4.13б)$$

Последнее уравнение есть условие равновесия кристалла при наличии внешних напряжений; в отсутствие их уравнение (4.13б) принимает вид

$$\left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_T = 0. \quad (4.14a)$$

Это соотношение определяет величины  $\mathcal{V}^\circ$ , а значит, согласно (4.5), и матрицу векторов решетки  $A$  (с точностью до поворотов). Иногда удобнее записывать условие равновесия (4.14) в виде

$$\left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_T = 0. \quad (4.14б)$$

Это равенство также определяет  $A$  с точностью до поворотов. Поскольку  $F$  может зависеть только от произведений  $A'A$ , условия (4.14a) и (4.14б) эквивалентны вследствие (4.5).

#### в. Выражение калорических и термических величин через свободную энергию

Рассмотрим подробнее выражение для свободной энергии в том случае, когда в равновесии напряжения равны нулю. Начнем с „недеформированного“ равновесного состояния решетки при температуре  $T_0$ , когда внешние напряжения отсутствуют. Тогда  $A_0 = A(T_0)$ , т. е.  $v = 0$ , а свободная энергия  $F_0 = F(A_0, T_0)$ . Это состояние определяется условиями (4.14). Рассмотрим теперь свободную энергию  $F(A_0, \mathcal{V}^\circ, T + \vartheta)$  при температуре, изменившейся на малую величину  $\vartheta$ , и при наличии малых напряжений

$$\mathcal{V}^\circ = \frac{1}{2}(\omega + \omega') + \frac{1}{2}\omega'\omega = \varepsilon + \frac{1}{2}\omega'\omega.$$

<sup>1)</sup>  $\partial F/\partial v$  — матрица с элементами  $\partial F/\partial v_{ik}$ .

Разлагая  $F$  по степеням этих малых величин и учитывая, что

$$F_{ik} = \frac{\partial F}{\partial v_{ik}} = 0,$$

имеем

$$F = F_0 + F_T\vartheta + \frac{1}{2}F_{TT}\vartheta^2 + \sum_{ik} F_{T,ik}\vartheta\mathcal{V}^\circ_{ik} + \frac{1}{2}\sum_{ijkl} F_{ik,jl}\mathcal{V}^\circ_{ik}\mathcal{V}^\circ_{jl} + \dots, \quad (4.15)$$

где

$$F_T = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_0; \quad F_{TT} = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_0; \quad F_{T,ik} = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial v_{ik}}\right)_0;$$

$$F_{ik,jl} = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial v_{ik} \partial v_{jl}}\right)_0.$$

Величины  $F_{T,ik}$  симметричны по  $ik$ , поскольку тензор  $\mathcal{V}^\circ_{ik}$  обладает подобной симметрией. Точно так же величины  $F_{ik,jl}$  обладают симметрией компонент тензора модулей упругости. Они симметричны относительно перестановки индексов  $i$  и  $k$ ,  $j$  и  $l$  и  $ik$  и  $jl$ . Если в разложении (4.15) можно пренебречь членами выше второго порядка, то применима линейная теория упругости и всюду в (4.15) компоненты  $\mathcal{V}^\circ_{ik}$  можно заменить на  $\varepsilon_{ik}$ .

Термическое уравнение состояния получается, если положить в (4.13б)  $v = 0$

$$V_0\sigma_{ik} = F_{T,ik}\vartheta + \sum_{jl} F_{ik,jl}\varepsilon_{jl}. \quad (4.16)$$

При изотермических процессах ( $\vartheta = 0$ ) между тензором напряжений  $\sigma$  и тензором деформации  $\varepsilon$  получается линейная связь (обобщенный закон Гука). Соответствующие коэффициенты пропорциональности представляют собой изотермические модули упругости

$$C_{ik,jl}^{is} = \frac{1}{V_0} F_{ik,jl}. \quad (4.17)$$

При постоянном объеме, когда  $\varepsilon_{ik} = 0$ , равенство (4.16) дает

$$\sigma_{ik} = \frac{\vartheta F_{T,ik}}{V_0}.$$

Это есть выражение для напряжений, необходимых для поддержания постоянного объема при изменении температуры  $\vartheta$ .

Если, с другой стороны, равны нулю внешние напряжения  $\sigma_{ik}$ , то получается связь между изменением температуры  $\vartheta$  и связанными с ним изменениями равновесного состояния

$$\varepsilon_{jl}^{\text{th}} = - \sum_{ik} F_{jl, ik}^{-1} F_{T, ik} \vartheta. \quad (4.18)$$

Следовательно, коэффициент теплового расширения есть

$$\alpha_{jl} = - \sum_{ik} F_{jl, ik}^{-1} F_{T, ik}, \quad (4.19)$$

или

$$F_{T, ik} = - \sum_{jl} F_{ik, jl} \alpha_{jl}.$$

Энтродпия определяется равенством

$$S = S_0 - F_{TT} \vartheta - \sum_{ik} F_{T, ik} \varepsilon_{ik}, \quad S_0 = - F_T. \quad (4.20)$$

Отсюда при адиабатических условиях ( $S = S_0$ ) получается следующая связь между  $\vartheta$  и  $\varepsilon$ :

$$\vartheta = - \frac{1}{F_{TT}} \sum_{i, k} F_{T, ik} \varepsilon_{ik}. \quad (4.21)$$

Подставляя это уравнение в (4.16) и принимая во внимание формулу (4.19), находим выражение для адиабатических модулей упругости

$$C_{ik, jl}^{\text{ad}} = \frac{1}{V_0} F_{ik, jl} - \frac{1}{V_0 F_{TT}} F_{T, ik} F_{T, jl} = \\ = \frac{1}{V_0} F_{ik, jl} - \frac{1}{V_0 F_{TT}} \sum_{i'k'j'l'} F_{ik, i'k'} F_{jl, j'l'} \alpha_{i'k'} \alpha_{j'l'}. \quad (4.22)$$

Калорическое уравнение состояния получается из рассмотрения внутренней энергии  $U = F + (T_0 + \vartheta) S$ :

$$U = U_0 - \frac{1}{2} F_{TT} \vartheta^2 + \frac{1}{2} \sum_{ikjl} F_{ik, jl} \varepsilon_{ik} \varepsilon_{jl} - \\ - T_0 \left( F_{TT} \vartheta + \sum_{ik} F_{T, ik} \varepsilon_{ik} \right), \quad (4.23)$$

$$U_0 = F_0 + T_0 S_0.$$

Удельная теплоемкость при постоянном объеме

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial \vartheta} \right)_0$$

есть

$$C_v = - T F_{TT}, \quad (4.24)$$

а удельная теплоемкость при постоянном давлении ( $\sigma = 0$ )

$$C_p = \left( \frac{\partial U}{\partial \vartheta} \right)_{\sigma=0}$$

равна

$$C_p = C_v - T \sum_{ik} F_{T, ik} \alpha_{ik} = C_v + T \sum_{ikjl} F_{ik, jl} \alpha_{ik} \alpha_{jl}. \quad (4.25)$$

Это равенство можно получить, подставляя (4.18) в формулу (4.23) и принимая во внимание определение (4.19).

Формулы (4.23), (4.20) и (4.21) позволяют без труда получить следующие выражения для адиабатических модулей упругости:

$$C_{ik, jl}^{\text{ad}} = \left( \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{ik} \partial \varepsilon_{jl}} \right)_{S=S_0}. \quad (4.26)$$

Для кристаллов кубической симметрии их можно заметно упростить. Коэффициент теплового расширения в этом случае изотропен:

$$\alpha_{jl} = \alpha \delta_{jl}; \quad \alpha = \frac{\partial \varepsilon^{\text{th}}}{\partial T}, \quad (4.27)$$

где  $\varepsilon^{\text{th}}$  — изотропная деформация, обусловленная изменением температуры. Имеются к тому же всего три разных модуля упругости, а именно<sup>1)</sup>:

$$C_{11, 11} = C_{22, 22} = C_{33, 33} = c_{11}, \\ C_{11, 22} = C_{22, 33} = C_{33, 11} = c_{12}, \\ C_{12, 12} = C_{23, 23} = C_{31, 31} = c_{44}. \quad (4.28)$$

Все прочие модули равны нулю. Здесь мы обычным образом перешли к индексам Фогта. На основании (4.22) разность адиабатических и изотермических модулей равна

$$c_{11}^{\text{ad}} - c_{11}^{\text{is}} = \frac{TV_0 \alpha^2}{C_v} (c_{11}^{\text{is}} + 2c_{12}^{\text{is}})^2 = c_{12}^{\text{ad}} - c_{12}^{\text{is}}, \quad c_{44}^{\text{ad}} - c_{44}^{\text{is}} = 0. \quad (4.29)$$

<sup>1)</sup> В качестве координатных осей выбраны кубические оси кристалла.

Вводя коэффициент сжатия

$$\kappa = \frac{3}{c_{11} + 2c_{12}}, \quad (4.30)$$

получаем разность удельных теплоемкостей

$$C_p - C_v = 9TV_0 \frac{\alpha^2}{\kappa^{1s}} \quad (4.31)$$

и их отношение

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{\kappa^{1s}}{\kappa^{2d}}. \quad (4.32)$$

### г. Равновесие при наличии внешних напряжений

При наличии внешних напряжений кристалл фактически деформирован уже в начальном (равновесном) состоянии. Условие равновесия имеет вид (4.13б). Существуют, однако, два возможных способа описания состояния кристалла.

Во-первых, в качестве «недеформированного» *начального* состояния  $A_0$  можно взять равновесное состояние при наличии напряжений  $\sigma_{ik}$ ; тогда равенство (4.13б) принимает вид

$$\frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial F}{\partial v_{ik}} \right)_T = \sigma_{ik}. \quad (4.33)$$

В этом случае начальное и равновесное состояния совпадают. Вообще говоря, кристалл в этом состоянии не обладает симметрией, которая у него была до наложения напряжений.

Во-вторых, в качестве недеформированного *начального* состояния  $A_0$  можно выбрать равновесное состояние до наложения напряжений, определяемое условием (4.14). В результате наложения напряжений тело подвергается конечной деформации и условие равновесия принимает вид

$$\frac{1}{V} \left[ (1 + v) \left( \frac{\partial F}{\partial v} \right)_T (1 + v') \right]_{ik} = \sigma_{ik}. \quad (4.34)$$

В отличие от равновесного состояния начальное состояние теперь обладает нормальной симметрией кристалла.

Однако во втором случае возникает следующая трудность. В уравнении (4.34) фигурирует тензор  $v_{ik}$ , определяемый напряжениями с точностью лишь до той его части, которая описывает повороты всей системы — кристалла и внешних сил. Поэтому бывает удобней сначала задать деформацию,

а затем с помощью равенства (4.34) определить соответствующие напряжения.

Далее мы будем рассматривать только случай однородного всестороннего сжатия, когда

$$\sigma_{ik} = -p\sigma_{ik}.$$

Тогда эта трудность исчезает, поскольку сохраняется симметрия кристалла. Выберем в качестве начального состояния  $A_0$  равновесное состояние  $A_0(T, p)$  при давлении  $p$ . Условие равновесия (4.33) имеет в этом случае вид

$$\frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial F}{\partial v_{ik}} \right)_0 = -p\delta_{ik}. \quad (4.35)$$

При малых отклонениях от равновесия можно разложить свободную энергию в ряд по степеням этих отклонений и получить, как и в § 4, п. в, соотношение между термическими и калорическими характеристиками. Мы не будем здесь заниматься дальнейшими расчетами. Для всех величин, кроме модулей упругости, получаются формально прежние выражения; только производные следует вычислять в равновесном положении, определяемом уравнением (4.35). С другой стороны, в формулах для адиабатических и изотермических модулей упругости появляется дополнительный член

$$p(\delta_{ik}\delta_{jl} - \delta_{ij}\delta_{kl} - \delta_{il}\delta_{jk}).$$

Например,

$$C_{ik, jl}^{is} = \frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial^2 F}{\partial v_{ik} \partial v_{jl}} \right)_0 - p(\delta_{ij}\delta_{kl} + \delta_{il}\delta_{jk} - \delta_{ik}\delta_{jl}). \quad (4.36)$$

Это выражение учитывает также и зависимость модулей упругости от давления.

## § 5. Вычисление термодинамических функций

### а. Свободная энергия и тепловая функция

Обозначим через  $\mathcal{H}(P)$  гамильтониан системы, зависящий от произвольных параметров  $P$ . Пусть система находится в термостате с температурой  $T$ . Статистическая сумма системы как функция параметров  $P$  и температуры  $T$  есть

$$Z(P, T) = \sum_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha}(P)} = \sum_{\alpha} (\Psi_{\alpha}, e^{-\beta \mathcal{H}(P)} \Psi_{\alpha}), \quad (5.1)$$

где  $\beta = 1/kT$ ,  $k$  — постоянная Больцмана. Буква  $\alpha$  нумерует собственные состояния оператора Гамильтона,  $E_\alpha(P)$  — собственное значение этого оператора в состоянии  $\alpha$ , а  $\Psi_\alpha$  образуют полную ортонормированную систему собственных функций. Вместо  $\Psi_\alpha$  можно выбрать любую другую полную ортонормированную систему. Термодинамическая функция, соответствующая параметрам  $P$  и  $T$ , равна  $-kT \ln Z(P, T)$ .

В случае классической системы сумму (5.1) следует заменить интегралом

$$Z = \int e^{-\beta \mathcal{H}(P; \mathbf{p}^n, \mathbf{q}^n)} d\tau; d\tau = d\mathbf{p}^1 \dots d\mathbf{p}^{sN} d\mathbf{q}^1 \dots d\mathbf{q}^{sN}. \quad (5.1a)$$

Здесь  $\mathcal{H}(P; \mathbf{p}^n, \mathbf{q}^n)$  — функция Гамильтона, зависящая от параметров  $P$ , координат  $\mathbf{q}^n$  и канонически сопряженных импульсов  $\mathbf{p}^n$ ;  $d\tau$  — элемент объема фазового пространства.

Рассмотрим два возможных выбора параметров.

1. *Задана форма кристалла или элементарной ячейки.* Рассмотрим макроскопический кристалл, геометрически подобный элементарной ячейке, и предположим, что положения атомов на его поверхности фиксированы. Другая возможность состоит во введении соответствующего объема периодичности. В обоих случаях форма  $\bar{A}$  элементарной ячейки, т. е. средние положения атомов, фиксированы с помощью граничных условий и играют роль параметров. Соответствующая термодинамическая функция есть свободная энергия

$$F(\bar{A}, T) = -kT \ln Z(\bar{A}, T), \quad (5.2)$$

которую мы уже рассматривали в § 4.

2. *Заданы силы.* Роль заданных параметров играют силы  $K_J$ . Индекс  $J$  здесь заменяет три индекса  $\frac{m}{i}$  и, следовательно, пробегает значения от 1 до  $3sN$ . Потенциальная энергия, фигурирующая в функции Гамильтона, есть  $\Phi(\dots X_J \dots) = \sum J K_J X_J$ . Функция

$$G(K_J, T) = -kT \ln Z(K_J, T) \quad (5.3)$$

представляет собой термодинамический потенциал. Дифференцируя (5.3) по  $K_J$  с учетом определения (5.1), получаем

$$\frac{\partial G}{\partial K_J} = -\bar{X}_J, \quad (5.4)$$

где

$$\bar{X}_J(\dots K_{J'} \dots, T) = \frac{\sum (\Psi_\alpha, X_J \Psi_\alpha) e^{-\beta E_\alpha}}{\sum e^{-\beta E_\alpha}}$$

— средние положения атомов. Уравнения (5.4) определяют форму кристалла при заданных силах (условия равновесия!). Они определяют также силы  $K_J(\dots \bar{X}_{J'} \dots, T)$  в зависимости от средних положений. В частности, в качестве  $K_J$  можно задать поверхностные силы.

Зная  $G$ , можно определить свободную энергию как функцию средних положений атомов с помощью соотношения

$$F(\bar{X}_J, T) = G + \sum_{J'} K_{J'} \bar{X}_{J'}, \quad (5.5)$$

где силы  $K_J$  считаются функциями  $\bar{X}_J$ <sup>1)</sup>. Дифференцируя (5.5) по  $\bar{X}_J$ , имеем

$$\frac{\partial F}{\partial \bar{X}_J} = \sum_{J'} \frac{\partial G}{\partial K_{J'}} \frac{\partial K_{J'}}{\partial \bar{X}_J} + \sum_{J'} \frac{\partial K_{J'}}{\partial \bar{X}_J} \bar{X}_{J'} + K_J, \quad (5.6a)$$

или с учетом (5.4)

$$\frac{\partial F}{\partial \bar{X}_J} = K_J. \quad (5.6b)$$

Уравнения (5.6b) являются условиями равновесия. При наличии одних поверхностных сил они эквивалентны (4.13), где поверхностные силы выражены через напряжения. С точки зрения термодинамики величинами, сопряженными средним

<sup>1)</sup> Тогда формулы (5.3) — (5.5) неявно определяют  $\bar{X}_J$ . Поэтому иногда удобнее пользоваться функцией

$$G(K_J, T) + K_J \bar{X}_J,$$

соответствующей потенциалу

$$\Phi(X_J) = \sum J K_J (X_J - \bar{X}_J)$$

и содержащей независимые параметры  $K_J$  и  $\bar{X}_J$ . В равновесии при отсутствии внешних сил эта функция имеет минимум по отношению к  $K_J$  и  $\bar{X}_J$ . Условия минимума по отношению к  $K_J$  требуют, чтобы  $\bar{X}_J$  были фактически средними положениями.

положениям атомов или базисным векторам, являются силы, а не напряжения. Именно по этой причине выражения для напряжений оказываются такими сложными<sup>1)</sup>.

Если внешние силы отсутствуют, то свободная энергия  $F$  как функция средних положений достигает минимума. Таким образом, термодинамическими переменными для  $F$  являются средние положения. Для беспараметрических решеток средние положения или соответствующие базисные векторы задаются граничными условиями на поверхности, если только пренебрегать поверхностными эффектами. Следовательно, свободная энергия  $F(A, T)$ , фигурировавшая в § 4, фактически относится к средним положениям атомов.

В решетках, которые не относятся к числу беспараметрических, недостаточно задать только матрицу  $A$  — надо определить еще положение каждого отдельного атома в элементарной ячейке. Это нельзя сделать, задав только внешнюю форму кристалла. Надо приложить также силы  $K_\mu$ , действующие на различные атомы  $\mu$  (с координатами  $R_\mu$ ) в элементарной ячейке, причем должно выполняться равенство

$$\sum_{\mu} K_{\mu} = 0.$$

Например, при действии электрического поля  $E$  на ионную решетку

$$K_{\mu} = e_{\mu} E,$$

где  $e_{\mu}$  — заряд  $\mu$ -го иона, и

$$\sum_{\mu} K_{\mu} = 0$$

в силу электрической нейтральности элементарной ячейки. Роль параметров в данном случае играют базисные векторы ячейки и силы  $K_{\mu}$ . Условия равновесия для соответствующей функции  $\hat{G}(A, K_{\mu}, T)$  имеют вид

$$\frac{\partial \hat{G}}{\partial K_{\mu}} = -\bar{R}_{\mu}. \quad (5.7)$$

<sup>1)</sup> Так, например,

$$\frac{\partial F}{\partial a^1} = K^1,$$

где  $K^1$  — сила, действующая на плоскость, содержащую векторы  $a^2$  и  $a^3$ .

Отсюда определяются  $K_{\mu}(\bar{R}_{\mu})$  и находится выражение для свободной энергии

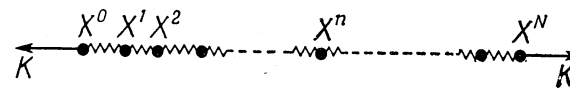
$$F = \hat{G} + \sum_{\mu} K_{\mu} \bar{R}_{\mu}. \quad (5.8)$$

В отсутствие внешних сил условия равновесия для  $F$  таковы:

$$\frac{\partial F}{\partial R_{\mu}} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial A} = 0. \quad (5.9)$$

Точно таким же образом можно рассмотреть и неидеальный кристалл, если считать  $F$  функцией *всех* атомных положений  $\bar{X}_j$ , где  $\bar{X}_j$  более не определяются матрицей  $\bar{A}$  [38].

Проиллюстрируем различие между функциями  $G$  и  $F$  на примере линейной цепочки с пружинками, связывающими



Фиг. 5. Линейная цепочка с силами  $\pm K$ , приложенными к границам.

соседние атомы (гармоническое приближение). Обозначим через  $\tilde{l}$  длину недеформированной пружинки (фиг. 5). Потенциальная энергия есть

$$\Phi = \frac{1}{2} f \sum_{n=1}^N (X^n - X^{n-1} - \tilde{l})^2, \quad (5.10)$$

или при наличии граничных сил  $\pm K$  (фиг. 5)

$$\Phi_K = \Phi - K(X^N - X^0). \quad (5.11)$$

Рассмотрим классический случай и учтем только вклад от потенциальной энергии, поскольку кинетическая энергия не скажется на результатах. Вдобавок можно не учитывать вклада от движения центра масс (для этого достаточно, например, зафиксировать  $X^0$ ). Тогда, полагая

$$\xi_n = X^n - X^{n-1} - \tilde{l},$$

получаем следующее выражение для статистической суммы:

$$\begin{aligned} Z &= \int \exp\left(-\frac{1}{2}\beta f \sum_n \xi_n^2 + \beta K \sum_n \xi_n + \beta KN\tilde{l}\right) d\xi_1 \dots d\xi_n = \\ &= e^{\beta KN\tilde{l}} \left[ \int \exp\left(-\frac{1}{2}\beta f \xi^2 + \beta K\xi\right) d\xi \right]^N = \\ &= \left(\frac{2\pi}{\beta f}\right)^{N/2} \exp\left[\beta KN\left(\tilde{l} + \frac{K}{2f}\right)\right]. \end{aligned}$$

Поскольку

$$G = -\frac{1}{\beta} \ln Z = C - KN\left(\tilde{l} + \frac{K}{2f}\right), \quad C = \frac{N}{2\beta} \ln \frac{\beta f}{2\pi}, \quad (5.12)$$

мы находим из уравнения

$$\frac{\partial G}{\partial K} = -\overline{(X^N - X^0)} = -\bar{L} \quad (5.13)$$

выражение для средней длины цепочки  $\bar{L}$ :

$$\bar{L} = N\left(\tilde{l} + \frac{K}{f}\right) = N\bar{l}. \quad (5.14)$$

Если бы, однако, мы вели расчет с помощью свободной энергии, то длину  $\bar{L} = N\bar{l}$  цепочки надо было бы задать, например, с помощью граничного условия

$$X^N = X^0 + N\bar{l}.$$

Неважно, какой величиной,  $\bar{L}$  или  $\bar{l}$ , пользоваться в качестве параметра. Если  $q^n$  есть смещение  $n$ -го атома из среднего положения  $n\bar{l}$ , определяемого параметром  $\bar{l}$ , иными словами, если

$$X^n = n\bar{l} + q^n, \quad q^N = q^0,$$

то

$$\begin{aligned} \Phi &= \Phi_0 + \frac{1}{2} f \sum_{n=1}^N (q^n - q^{n-1} + \bar{l} - \tilde{l})^2 = \\ &= \Phi_0 + \frac{1}{2} f \sum_n (q^n - q^{n-1})^2 + f(\bar{l} - \tilde{l})(q^N - q^0) + \frac{1}{2} fN(\bar{l} - \tilde{l})^2, \end{aligned}$$

где член, содержащий  $q^N - q^0$ , равен нулю. Полагая

$$q^n - q^{n-1} = \zeta_n,$$

получаем

$$\begin{aligned} Z &= \exp\left[-\frac{1}{2}\beta fN(\bar{l} - \tilde{l})^2\right] \int \exp\left(-\frac{1}{2}\beta f \sum_n \zeta_n^2\right) d\zeta_1 \dots d\zeta_N = \\ &= \left(\frac{2\pi}{\beta f}\right)^{N/2} \exp\left[-\frac{1}{2}\beta fN(\bar{l} - \tilde{l})^2\right]. \end{aligned}$$

Воспользовавшись выражением для свободной энергии

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z = C + \frac{1}{2} fN(\bar{l} - \tilde{l})^2, \quad (5.15)$$

легко проверить справедливость соотношения

$$\begin{aligned} F(\bar{l}) &= G(K) + KN\bar{l} = C - Nf(\bar{l} - \tilde{l})\left(\tilde{l} + \frac{\bar{l} - \tilde{l}}{2} - \bar{l}\right) = \\ &= C + \frac{1}{2} fN(\bar{l} - \tilde{l})^2, \quad (5.16) \end{aligned}$$

где вместо  $K = K(\bar{l})$  подставлено его значение из (5.14). Условие равновесия для свободной энергии есть

$$\frac{1}{N} \frac{\partial F}{\partial \bar{l}} = K = f(\bar{l} - \tilde{l}), \quad (5.17)$$

что совпадает с (5.14). Следовательно, оба метода являются эквивалентными.

#### б. Свободная энергия беспараметрических решеток

Общее выражение для статистической суммы имеет вид (5.1). В дальнейшем мы зададим внешнюю форму кристалла, т. е. будем использовать в качестве параметров величины  $\bar{A}$ . Тогда искомой функцией будет свободная энергия  $F(\bar{A}, T)$ , вычисляемая по формуле (5.2).

Легко вычислить статистическую сумму системы гармонических осцилляторов. Оператор Гамильтона (3.13) или (3.16) имеет собственные значения:

$$E = \Phi_0 + \sum_{\kappa\lambda} \hbar\omega(\kappa, \lambda) \left(n_\lambda^\kappa + \frac{1}{2}\right), \quad n_\lambda^\kappa = 0, 1, 2, 3, \dots, \quad (5.18)$$



где  $n_\lambda^k$  — квантовые числа осциллятора  $\mathbf{k}, \lambda$ . Отсюда

$$\begin{aligned} Z &= e^{-\beta\Phi_0} \prod_{\mathbf{k}\lambda} \sum_{n_\lambda^k} \exp\left[-\beta\hbar\omega(\mathbf{k}, \lambda) \left(n_\lambda^k + \frac{1}{2}\right)\right] = \\ &= e^{-\beta\Phi_0} \prod_{\mathbf{k}\lambda} \frac{\exp\left[-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega(\mathbf{k}, \lambda)\right]}{1 - \exp\left[-\beta\hbar\omega(\mathbf{k}, \lambda)\right]}. \end{aligned}$$

Следовательно, свободную энергию  $F_{qh}$  можно представить в виде суммы вклада от потенциальной энергии  $\Phi_0$  и от колебательной части  $F_s$ :

$$\begin{aligned} F_{qh} &= \Phi_0 + F_s, \\ F_s &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\lambda} \hbar\omega(\mathbf{k}, \lambda) + \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{k}\lambda} \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega(\mathbf{k}, \lambda)}) = \\ &= \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{k}\lambda} \ln\left[2 \operatorname{sh} \frac{1}{2} \beta\hbar\omega(\mathbf{k}, \lambda)\right]. \end{aligned} \quad (5.19)$$

Как отмечалось в § 3,  $F_s$  зависит от параметров  $\bar{A}$  через параметры связи второго порядка  $\Phi_{ij}^{mn}$ , несмотря на то, что она имеет формально такой же вид, как и в гармоническом приближении, в котором параметры связи от  $\bar{A}$  не зависят. Мы будем называть приближение (5.19) для  $F_{qh}$ , в котором частоты зависят от параметров, квазигармоническим. Ниже мы увидим, что это приближение пригодно для вывода термического уравнения состояния.

#### в. Вычисление статистической суммы по теории возмущений

При непосредственном учете членов более высокого порядка ( $\Phi_3, \Phi_4$  и т. д.) вычисление статистической суммы становится более сложным и приходится пользоваться приближенными методами.

Впервые этот вопрос рассматривался Борном и Броди [18, 39] квантовомеханически и Шредингером [40] классически. Позже Борн вернулся к вопросу об ангармонизме [21]; дальнейшее рассмотрение его производилось Хутоном [22, 23]. Здесь мы воспользуемся методом разложения статистической суммы, указанным Лейбфридом [2] и Накаджимой [19].

Гамильтониан можно представить в виде

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0(\bar{A}) + gW(\bar{A}), \quad W = \Phi_3 + \Phi_4 + \dots \quad (5.20)$$

Здесь  $\mathcal{H}_0$  — невозмущенная функция (3.13), оператор  $W$  будет рассматриваться как возмущение. Параметр  $g$  введен только для того, чтобы указывать степени  $W$ ; по окончании расчета по теории возмущений он будет полагаться равным единице.

Статистическая сумма равна

$$Z = \sum_a [\psi_a, \exp(-\beta\mathcal{H}_0 - \beta gW) \psi_a], \quad (5.21a)$$

или в классическом случае

$$Z = \int \exp(-\beta\mathcal{H}_0 - \beta gW) d\tau. \quad (5.21b)$$

Энергия  $W$  пропорциональна  $N$ . Поэтому не имеет смысла разлагать  $Z$  по степеням  $W$ . Имеет смысл, однако, разлагать по степеням  $W$  свободную энергию, пропорциональную  $\ln Z$ ; тогда каждый порядок должен быть пропорционален  $N$ , а все разложение — сходящимся.

Положим

$$Z = Z(g)$$

и разложим  $\ln Z(g)$  по степеням  $g$ . Вводя обозначения

$$Z'(0) = \left. \frac{\partial Z(g)}{\partial g} \right|_{g=0}, \quad Z''(0) = \left. \frac{\partial^2 Z(g)}{\partial g^2} \right|_{g=0},$$

получаем

$$\ln Z(g) = \ln Z(0) + \frac{Z'(0)}{Z(0)}g + \frac{1}{2} \left\{ \frac{Z''(0)}{Z(0)} - \left( \frac{Z'(0)}{Z(0)} \right)^2 \right\} g^2 + \dots \quad (5.22)$$

Величины  $Z'(0)$  и  $Z''(0)$  подлежат вычислению.

#### г. Классический расчет (высокие температуры)

Из выражения (5.21б) немедленно следует, что

$$Z(0) = \int e^{-\beta\mathcal{H}_0} d\tau, \quad F_{qh} = -\frac{1}{\beta} \ln Z(0), \quad (5.23a)$$

$$Z'(0) = -\beta \int W e^{-\beta\mathcal{H}_0} d\tau, \quad (5.23б)$$

$$Z''(0) = \beta^2 \int W^2 e^{-\beta\mathcal{H}_0} d\tau, \quad (5.23в)$$

откуда

$$\frac{Z'(0)}{Z(0)} = -\beta \frac{\int W e^{-\beta \mathcal{H}_0} d\tau}{\int e^{-\beta \mathcal{H}_0} d\tau} = -\beta \overline{W}^{qh}, \quad (5.24a)$$

$$\frac{Z''(0)}{Z(0)} = \beta^2 \frac{\int W^2 e^{-\beta \mathcal{H}_0} d\tau}{\int e^{-\beta \mathcal{H}_0} d\tau} = \beta^2 \overline{W^2}^{qh}, \quad (5.24b)$$

где черта с индексом  $qh$  означает усреднение по квазигармоническому распределению  $e^{-\beta \mathcal{H}_0(\bar{A})}$ .

В результате находим

$$\ln Z = \ln Z(0) - \beta \overline{W}^{qh} + \frac{1}{2} \beta^2 [\overline{W^2}^{qh} - (\overline{W}^{qh})^2] \quad (5.25a)$$

и

$$F = F_{qh} + \overline{W}^{qh} - \frac{1}{2} \beta [\overline{W^2}^{qh} - (\overline{W}^{qh})^2]. \quad (5.25b)$$

Член первого порядка в (5.25b)—это квазигармоническое среднее от возмущения  $W$ ; член второго порядка представляет собой по существу флуктуацию. Хотя величина  $W$  сама пропорциональна  $N$ , вид разложения гарантирует, что флуктуация также пропорциональна только первой степени  $N$ .

#### д. Квантовомеханический расчет

Рассмотрим сначала матричные элементы

$$M_{\alpha\gamma} = (\Psi_\alpha, M\Psi_\gamma) = [\Psi_\alpha, \exp(-\beta \mathcal{H}_0 - \beta gW) \Psi_\gamma]. \quad (5.26)$$

Мы уже отмечали, что в качестве  $\Psi_\alpha$  можно взять любую ортонормированную произвольную систему функций. Естественней всего выбрать в качестве нее собственные функции невозмущенного гамильтониана  $\mathcal{H}_0$ . Пусть  $E_\alpha(\bar{A})$  — собственное значение  $\mathcal{H}_0$  в состоянии  $\alpha$ , а  $W_{\alpha\gamma}(\bar{A})$  — матричный элемент возмущения.

Для функции  $f(A+B)$  от операторов  $A$  и  $B$  можно получить в представлении собственных функций оператора  $A$

с собственными значениями  $a_\alpha$  следующее разложение:

$$\begin{aligned} [f(A+B)]_{\alpha\gamma} &= f(a_\alpha) \delta_{\alpha\gamma} + \left[ \frac{f(a_\alpha)}{a_\alpha - a_\gamma} + \frac{f(a_\gamma)}{a_\gamma - a_\alpha} \right] B_{\alpha\gamma} + \\ &+ \sum_{\alpha'} \left[ \frac{f(a_\alpha)}{(a_\alpha - a_{\alpha'})(a_\alpha - a_\gamma)} + \frac{f(a_{\alpha'})}{(a_{\alpha'} - a_\alpha)(a_{\alpha'} - a_\gamma)} + \right. \\ &\left. + \frac{f(a_\gamma)}{(a_\gamma - a_\alpha)(a_\gamma - a_{\alpha'})} \right] B_{\alpha\alpha'} B_{\alpha'\gamma}. \end{aligned}$$

При  $\gamma \rightarrow \alpha$  и

$$f(\mathcal{H}_0 + gW) = e^{-\beta(\mathcal{H}_0 + gW)}$$

это дает

$$\begin{aligned} M_{\alpha\alpha} &= e^{-\beta E_\alpha} \left[ 1 - g\beta W_{\alpha\alpha} + g^2 \sum_{\gamma} W_{\alpha\gamma} W_{\gamma\alpha} \times \right. \\ &\left. \times \frac{\exp[\beta(E_\alpha - E_\gamma)] - 1 - \beta(E_\alpha - E_\gamma)}{(E_\alpha - E_\gamma)^2} \right]. \end{aligned}$$

Отсюда

$$Z(0) = \sum_{\alpha} e^{-\beta E_\alpha}, \quad F_{qh} = -\frac{1}{\beta} \ln Z(0), \quad (5.27a)$$

$$Z'(0) = -\beta \sum_{\alpha} W_{\alpha\alpha} e^{-\beta E_\alpha}, \quad (5.27b)$$

$$Z''(0) = 2 \sum_{\alpha\gamma} W_{\alpha\gamma} W_{\gamma\alpha} \frac{\exp[\beta(E_\alpha - E_\gamma)] - 1 - \beta(E_\alpha - E_\gamma)}{(E_\alpha - E_\gamma)^2} e^{-\beta E_\alpha}. \quad (5.27b)$$

Соответственно для свободной энергии получаем

$$F = F_{qh} + \overline{W}^{qh} - \frac{1}{2\beta} \left[ \frac{Z''(0)}{Z(0)} - (\overline{W}^{qh})^2 \right]. \quad (5.28)$$

Здесь средние значения определяются равенствами типа

$$\overline{W}^{qh} = \frac{\sum_{\alpha} W_{\alpha\alpha} e^{-\beta E_\alpha}}{\sum_{\alpha} e^{-\beta E_\alpha}}.$$

Рассмотрим, в частности, очень высокие температуры, когда для всех „существенных“ значений  $\alpha$  и  $\gamma$ , при которых

матричные элементы  $W_{\alpha\gamma}$  заметно отличны от нуля,

$$\frac{E_\alpha - E_\gamma}{kT} \ll 1.$$

Тогда на основании (5.27в) получаем

$$Z''(0) \approx \beta^2 \sum_\alpha (W^2)_{\alpha\alpha} e^{-\beta E_\alpha}.$$

Соответственно свободная энергия есть

$$F = F_{qh} + \bar{W}^{qh} - \frac{1}{2} \beta [\bar{W}^{2qh} - (\bar{W}^{qh})^2], \quad (5.29)$$

что совпадает с классическим выражением (5.25б).

#### е. Обсуждение результатов

Оператор возмущения есть

$$W = \Phi_3 + \Phi_4.$$

После перехода к нормальным координатам  $\Phi_3$  и  $\Phi_4$  содержат соответственно произведения трех и четырех множителей  $q_j^n$ ,  $b_\lambda^k$  или  $b_\lambda^{+k}$ . Поэтому в первое приближение входит только вклад от  $\Phi_4$ . По классической теории член  $\Phi_3$  не вносит вклада в  $\bar{W}^{qh}$ , поскольку для всех нечетных степеней  $q_j^n$  квазигармоническое среднее равно нулю. С точки зрения квантовой теории диагональные элементы матрицы  $\Phi_3$  равны нулю.

Во второе приближение входит вклад как от  $\Phi_3$ , так и от  $\Phi_4$ . При классическом расчете члены, пропорциональные  $\Phi_3^2$  и  $\Phi_4^2$ , содержат четные степени смещений, средние значения которых, вообще говоря, отличны от нуля. Члены, пропорциональные  $\Phi_3\Phi_4$ , дают нуль как в классической, так и в квантовой теории. Тем не менее учитывать  $\Phi_4^2$  во втором приближении не нужно по следующим причинам. Мы исходим из разложения потенциальной энергии в ряд по степеням смещений. Это имеет смысл, только если ряд сходится—если, в частности, из двух соседних членов ряда первый больше второго примерно на порядок ( $\Phi_3 \gg \Phi_4$ ). В дальнейшем мы примем такое предположение и по этой причине будем пре-

небрегать вкладами от членов типа  $\Phi_4^2$ ,  $\Phi_3^2\Phi_4$  и т. д. Дело в том, что величины  $\Phi_4$  и  $\Phi_3^2$  одного „порядка“, в то время как  $\Phi_3^2\Phi_4$  и  $\Phi_4^2$  на два „порядка“ меньше<sup>1)</sup>.

Классическая теория дает следующее выражение для свободной энергии при высоких температурах:

$$F = F_{qh} + \bar{\Phi}_4^{qh} - \frac{1}{2} \beta \bar{\Phi}_3^{2qh}. \quad (5.30a)$$

Согласно квантовой теории при всех температурах,

$$F = F_{qh} + \bar{\Phi}_4^{qh} - \frac{1}{\beta Z(0)} \sum_{\alpha\gamma} |\Phi_{3\alpha\gamma}|^2 \frac{\exp[\beta(E_\alpha - E_\gamma)] - 1 - \beta(E_\alpha - E_\gamma)}{(E_\alpha - E_\gamma)^2} e^{-\beta E_\alpha}. \quad (5.30б)$$

Далее, для вычисления свободной энергии мы будем пользоваться формулами (5.19) и (5.30).

## § 6. Термодинамика в гармоническом приближении

В гармонической теории пренебрегают членами выше второго порядка в разложении потенциальной энергии (1.3) по смещениям. С помощью перехода к нормальным координатам (§ 3) получается система независимых линейных осцилляторов, свободная энергия которой легко вычисляется как по классической, так и по квантовой теории с помощью статистической суммы:

$$F_h = \Phi_0(A) + F_s, \quad F_s = \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{k}\lambda} \ln \left[ 2 \operatorname{sh} \frac{\beta \hbar \omega(\mathbf{k}, \lambda)}{2} \right]. \quad (6.1)$$

Здесь индекс  $h$  означает гармоническое приближение. Собственные частоты  $\omega(\mathbf{k}, \lambda)$  определяются параметрами связи второго порядка. Поскольку в гармоническом приближении не входят производные выше второго порядка от потенциальной энергии по смещениям, а следовательно, и по деформации,

<sup>1)</sup> Вклад от членов  $\Phi_3^2$  и  $\Phi_3\Phi_4$ , который был бы меньше на один порядок, равен нулю.

частоты  $\omega(\mathbf{k}, \lambda)$  не зависят от деформации. Это относится как к термическим деформациям (тепловому расширению), так и к деформациям под влиянием внешних напряжений. Тогда условие равновесия (4.14) или (5.9) есть условие, налагаемое только на  $\Phi_0(A)$  и не содержащее температуры (здесь мы будем опускать черту над  $A$ ). Равновесные положения определяются минимумом потенциальной энергии, а параметры связи второго порядка суть производные от потенциальной энергии по смещениям, вычисленные в минимуме. Все величины в гармоническом приближении мы будем отмечать тильдой (ср. § 16). Свободная энергия  $F_h$  содержит две части: чисто механическую  $\Phi_0(A)$ , зависящую от деформаций и не зависящую от температуры, и колебательную  $F_s(A, T)$ , которая только и зависит от температуры. Иными словами, термическое уравнение состояния определяется только величиной  $\Phi_0(A)$ , а калорическое уравнение — только  $F_s$ .

Зная свободную энергию (6.1), легко вычислить энтропию  $S_h$  и внутреннюю энергию  $U_h$  [см. (4.20) и (4.23)]:

$$S_h = k \sum_{\mathbf{k}\lambda} [(\bar{n} + 1) \ln(\bar{n} + 1) - \bar{n} \ln \bar{n}], \quad (6.2)$$

$$U_h = \Phi_0(A) + \sum_{\mathbf{k}\lambda} \varepsilon(\omega, T) = \Phi_0(A) + U_s, \quad (6.3)$$

где

$$\omega = \omega(\mathbf{k}, \lambda), \quad \bar{n} = \bar{n}_{\lambda}^{\mathbf{k}} = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}. \quad (6.4a)$$

Последняя величина есть среднее квантовое число осциллятора с частотой  $\omega$ , а

$$\varepsilon(\omega, T) = \hbar \omega \left( \bar{n} + \frac{1}{2} \right) = \frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad (6.4b)$$

— его внутренняя энергия.

Частоты  $\omega$  не зависят ни от температуры, ни от деформации. Это заданные числа, которые определяются производными от потенциальной энергии при  $A = \bar{A}$ . Тогда, согласно (6.2), энтропия зависит только от температуры и не зависит от деформации, следовательно, изотермические и адиабатические модули упругости равны друг другу. Поскольку  $\Phi_0(A)$  не содержит температуры, коэффициент тепло-

вого расширения равен нулю и, согласно формуле (4.25), удельные теплоемкости при постоянном объеме  $C_v$  и при постоянном давлении  $C_p$  равны друг другу.

#### а. Термическое уравнение состояния

Термическое уравнение состояния определяется только функцией  $\Phi_0(A)$ . Структура решетки задается минимумом потенциальной энергии  $\Phi_0(A)$ . В гармоническом приближении  $\Phi_0(A)$  может зависеть от изменений  $A$  лишь по квадратичному закону (см. § 3). Введем энергию, отнесенную к одной элементарной ячейке:

$$\Phi_z = \frac{\Phi_0(A)}{N}.$$

Тогда исчезают трудности, связанные с расходимостями, независимо от того, рассматриваем ли мы бесконечный кристалл или объем периодичности. Условие равновесия имеет вид<sup>1)</sup>:

$$\frac{\partial \Phi_z}{\partial A} = 0. \quad (6.5)$$

Эти 9 уравнений не полностью независимы из-за условий инвариантности относительно поворотов (ср. § 4, п. а). За подробностями мы отсылаем к работам [1, 2].

Упругие постоянные также можно получить, зная  $\Phi_z$  [1, 2]. Мы начнем с механического уравнения движения кристалла, чтобы определить скорость звука:

$$M \ddot{q}_i^{\mathbf{m}} = - \sum_{nj} \tilde{\Phi}_{ij}^{\mathbf{m}n} q_j^{\mathbf{n}}. \quad (6.6)$$

В звуковой волне векторы  $q_i^{\mathbf{m}}$  представляют собой медленно меняющиеся функции  $\mathbf{m}$ . Соответственно смещения можно заменить медленно меняющимся полем смещений  $q_i(\mathbf{R}, t)$ . Поскольку дальше будем считать, что производные  $\tilde{\Phi}_{ij}^{\mathbf{m}n}$  быстро убывают с увеличением расстояния  $|\tilde{\mathbf{R}}^{\mathbf{m}} - \tilde{\mathbf{R}}^{\mathbf{n}}|$ ,  $q_j^{\mathbf{n}}$

<sup>1)</sup> Мы пренебрегаем внешними напряжениями, в частности давлением пара кристалла.

в (6.6) можно разложить в ряд вблизи точки  $\tilde{\mathbf{R}}^m$ :

$$q_i^m = q_i(\tilde{\mathbf{R}}^m, t) = q_i(\mathbf{R}, t), \quad (6.7a)$$

$$\begin{aligned} q_j^n &= q_j(\tilde{\mathbf{R}}^m + \tilde{\mathbf{R}}^n - \tilde{\mathbf{R}}^m) = q_j(\tilde{\mathbf{R}} + \tilde{\mathbf{R}}^n) = \\ &= q_j(\mathbf{R}, t) + \sum_k q_{j|k} \tilde{X}_k^n + \frac{1}{2} \sum_{kl} q_{j|kl} \tilde{X}_k^n \tilde{X}_l^n + \dots, \end{aligned} \quad (6.7b)$$

где

$$\begin{aligned} \tilde{X}_k^n &= \tilde{X}_k^n - \tilde{X}_k^m = \tilde{X}_k^{n-m}, \\ q_{j|k} &= \frac{\partial q_j}{\partial X_k}, \quad q_{j|kl} = \frac{\partial^2 q_j}{\partial X_k \partial X_l}. \end{aligned}$$

Воспользовавшись соотношением

$$\tilde{\Phi}_{ij}^{0h} = \tilde{\Phi}_{ij}^{0-h}$$

и равенством (2.11) и вводя сокращенное обозначение

$$\hat{C}_{ij,kl} = -\frac{1}{2V_z} \sum_n \tilde{\Phi}_{ij}^{0h} \tilde{X}_k^n \tilde{X}_l^n, \quad (6.8)$$

мы получаем

$$\rho \ddot{q}_l = \sum_{jkl} \hat{C}_{ij,kl} q_{j|kl}. \quad (6.9)$$

Здесь

$$\rho = \frac{M}{V_z}$$

— не зависящая от времени плотность в начальном состоянии. С другой стороны, уравнение движения получается из выражения для плотности упругой энергии<sup>1)</sup>:

$$u = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \varepsilon_{ik} \tilde{C}_{ik, jl} \varepsilon_{jl} = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} q_{l|k} \tilde{C}_{ik, jl} q_{j|l}. \quad (6.10)$$

С помощью соответствующего вариационного метода [2]

$$\rho \ddot{q}_i = \sum_{jkl} \tilde{C}_{ik, jl} q_{j|kl}. \quad (6.11)$$

<sup>1)</sup> По поводу симметрии тензора  $\tilde{C}_{ik, jl}$  см. § 4, п. в.

Здесь  $\tilde{C}_{ik, jl}$  — истинные модули упругости. С помощью условий Хуан Куня<sup>1)</sup> можно установить следующее соотношение:

$$\tilde{C}_{ik, jl} = \hat{C}_{ij, kl} + \hat{C}_{kj, il} - \hat{C}_{ki, jl}. \quad (6.12)$$

Тогда уравнения (6.9) и (6.11) оказываются идентичными. Формула (6.12) показывает, как связаны модули упругости с параметрами связи.

Мы проиллюстрируем связь между скоростью звука и модулями упругости на примере. В бесконечном кристалле решения уравнения (6.11) представляют собой волны вида

$$q_i(\mathbf{R}, t) = e_i \exp [i(\mathbf{kR} - \omega t)]. \quad (6.13)$$

Частоты  $\omega(\mathbf{k}, \lambda)$  определяются из системы уравнений

$$\rho \omega^2 e_i = \sum_j T_{ij}(\mathbf{k}) e_j, \quad (6.14)$$

где

$$T_{ij}(\mathbf{k}) = \sum_{kl} \hat{C}_{ij, kl} k_k k_l.$$

Для изотропных веществ

$$\tilde{C}_{ij, kl} = (\tilde{c}_{11} - 2\tilde{c}_{44}) \delta_{ij} \delta_{kl} + \tilde{c}_{44} (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) \quad (6.15)$$

и, следовательно,

$$\rho \omega^2 \mathbf{e} = (\tilde{c}_{11} - \tilde{c}_{44}) (\mathbf{ke}) \mathbf{k} + \tilde{c}_{44} \mathbf{k}^2 \mathbf{e}. \quad (6.16)$$

Отсюда получаем для продольных волн ( $\mathbf{e} \parallel \mathbf{k}$ )

$$\rho \omega_l^2 = \tilde{c}_{11} k^2, \text{ или } c_l^2 = \frac{\tilde{c}_{11}}{\rho}, \quad (6.17a)$$

а для поперечных волн ( $\mathbf{e} \perp \mathbf{k}$ )

$$\rho \omega_t^2 = \tilde{c}_{44} k^2, \text{ или } c_t^2 = \frac{\tilde{c}_{44}}{\rho}. \quad (6.17b)$$

<sup>1)</sup> В уравнении (6.11) фигурирует лишь та часть тензора, которая симметрична по  $kl$ . Поэтому уравнение (6.9) совпадает с (6.11), если

$$\frac{1}{2} (\tilde{C}_{ik, jl} + \tilde{C}_{il, jk}) = \tilde{C}_{ij, kl}.$$

Это соотношение содержит уже упоминавшееся в § 2, п. з, условие, согласно которому тензор  $\tilde{C}$ , определяемый формулой (6.8), должен также быть инвариантен относительно перестановки пар индексов  $ij$  и  $kl$ .

Аналогичные соотношения между скоростью звука и модулями упругости можно получить и для анизотропных упругих сред.

### б. Калорическое уравнение состояния

Достаточно рассмотреть лишь колебательную часть  $F_s$  или  $U_s$ . Согласно равенству (3.4), допустимые значения  $\mathbf{k}$ , а значит, и  $\omega(\mathbf{k}, \lambda)$  распределены очень плотно, если число  $N$  достаточно велико. Можно поэтому ввести распределение  $3sNz(\omega)d\omega$ , указывающее число частот, приходящихся на интервал между  $\omega$  и  $\omega + d\omega$ . Полное число всех частот равно, разумеется,  $3sN$ , поэтому

$$\int_0^{\omega_m} z(\omega) d\omega = 1, \quad (6.18)$$

где  $\omega_m$  — наибольшая частота. При вычислении среднего арифметического от какой-нибудь функции частоты  $f(\omega)$  усреднение надлежит выполнять следующим образом:

$$\bar{f} = \frac{\sum_{\mathbf{k}\lambda} f[\omega(\mathbf{k}, \lambda)]}{\sum_{\mathbf{k}\lambda} 1} = \int_0^{\omega_m} f(\omega) z(\omega) d\omega. \quad (6.19)$$

Таким образом, сумму

$$\sum_{\mathbf{k}\lambda} \dots$$

можно заменить на

$$3sN \int_0^{\omega_m} \dots z(\omega) d\omega.$$

Применяя эту процедуру к правой части (6.3), находим колебательную часть внутренней энергии

$$U_s = 3sN\bar{\varepsilon}(T). \quad (6.20)$$

При высоких температурах ( $kT \gg \hbar\omega_m$ ) функцию  $\bar{\varepsilon}(T)$  можно разложить в ряд. Это дает

$$U_s = 3sNkT \left[ 1 + \frac{1}{12} \frac{\hbar^2 \bar{\omega}^2}{(kT)^2} - \frac{1}{720} \frac{\hbar^4 \bar{\omega}^4}{(kT)^4} \dots \right], \quad (6.21a)$$

$$C_v = C_p = 3sNk \left[ 1 - \frac{1}{12} \frac{\hbar^2 \bar{\omega}^2}{(kT)^2} + \frac{1}{240} \frac{\hbar^4 \bar{\omega}^4}{(kT)^4} \dots \right]. \quad (6.21б)$$

Во второй формуле содержится и классический закон Дюлонга и Пти, согласно которому

$$C_v = 3sNk.$$

При более низких температурах имеют место отклонения от этого закона; средние значения  $\bar{\omega}^2$ ,  $\bar{\omega}^4$  и т. д. просто вычисляются, если известны параметры связи [6, 7].

При низких температурах возбуждены только длинноволновые колебания с малой энергией. Это упругие колебания кристалла, у которых частота  $\omega$  пропорциональна волновому числу  $k$ . Следовательно, при малых частотах  $z(\omega)$  пропорциональна  $\omega^2$ . Дебай [9] предположил, что эту зависимость можно экстраполировать и на область высоких частот. Он заменил спектральное распределение для решетки спектральным распределением упругого континуума, оборванным на частоте  $\omega_D$ :

$$z(\omega)d\omega = \begin{cases} 3 \frac{\omega^2}{\omega_D^3} d\omega & 0 < \omega < \omega_D, \\ 0 & \omega > \omega_D. \end{cases} \quad (6.22)$$

Это распределение нормировано таким образом, чтобы полное число собственных колебаний было все же равно  $3sN$ , т. е.

$$\int z(\omega) d\omega = 1.$$

С помощью формул (6.17) легко выразить коэффициент пропорциональности для упругих материалов через скорости звука:

$$\frac{1}{\omega_D^3} = \frac{V_z}{18s\pi^2} \left( \frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right). \quad (6.23a)$$

Для кубических кристаллов Квимби и Саттон [41] получили общее соотношение между предельной дебаевской частотой  $\omega_D$  и модулями упругости:

$$\tilde{\omega}_D = 2\pi \left( \frac{3s}{4\pi V_z} \right)^{1/3} \left( \frac{\tilde{c}_{11} - \tilde{c}_{44}}{\rho} \right)^{1/2} J(C, K), \quad (6.23б)$$

где

$$C = \frac{\tilde{c}_{44}}{\tilde{c}_{11} - \tilde{c}_{44}}, \quad K = \frac{\tilde{c}_{12} + \tilde{c}_{44}}{\tilde{c}_{11} - \tilde{c}_{44}}.$$

Здесь  $J(C, K)$  — функция довольно сложного вида. Она табулирована, например, в работе [2].

Если определить температуру Дебая  $\tilde{\Theta}_D$  с помощью равенства

$$\hbar\tilde{\omega}_D = k\tilde{\Theta}_D,$$

то выражение для удельной теплоемкости примет вид

$$C_v = 9sNk \left(\frac{T}{\tilde{\Theta}_D}\right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{\eta^4 e^\eta}{(e^\eta - 1)^2} d\eta. \quad (6.24)$$

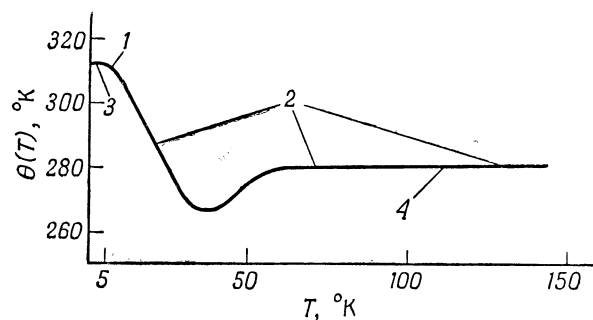
При достаточно низких температурах ( $T \rightarrow 0$ ) верхний предел интеграла можно заменить бесконечностью. Тогда

$$C_v = 3sNk \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\tilde{\Theta}_D}\right)^3. \quad (6.25)$$

Для сравнения с экспериментом лучше положить

$$C_v^{\text{экс}} = C_v^{\text{Деб}} \left(\frac{\Theta}{T}\right) \quad (6.26)$$

и определить фигурирующий здесь параметр  $\Theta$  как функцию  $T$ . В той области, где справедлив закон (6.25),  $\Theta = \tilde{\Theta}_D$



Фиг. 6. Зависимость характеристической температуры  $\Theta$  от температуры  $T$  для NaCl.

1 — упругий спектр; 2 — спектр колебаний волн решетки; 3 — закон  $T^3$ ; 4 — имитация закона  $T^3$ .

не должно зависеть от  $T$ . Фактически наблюдается зависимость  $\Theta(T)$  вроде той, что изображена на фиг. 6. Здесь видны два интервала температур, где параметр  $\Theta$  постоянен:

очень низкие температуры (приблизительно ниже  $5^\circ\text{K}$  — в зависимости от типа кристалла) и промежуточные температуры. Только в первой области поведение теплоемкости можно описать с помощью дебаевской температуры, вычисленной по данным об упругости. В низкотемпературной части второго интервала все еще справедлив закон  $T^3$  (6.25) [ $T \ll \Theta(T)$ ]. Раньше это рассматривали как подтверждение формулы (6.25). Но это лишь имитация закона  $T^3$ ; соответствующую „температуру“ Дебая нельзя непосредственно связать с модулями упругости.

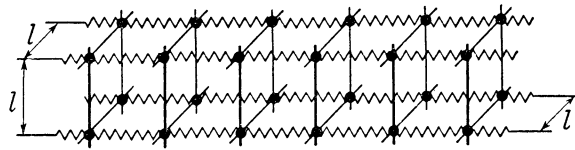
Таким образом, температура Дебая, вычисленная по модулям упругости, должна совпадать с экспериментально определяемой только при самых низких температурах. Остающееся при этом небольшое различие между обеими температурами нельзя объяснить в гармоническом приближении, так как оно обусловлено ангармонизмом. Зависимость  $\Theta(T)$  при температурах выше примерно  $5^\circ\text{K}$  можно объяснить различием между настоящим спектром для решетки и дебаевским спектром. Читателя, интересующегося дальнейшими подробностями, можно отослать к работам [2, 5—7].

ЛИНЕЙНАЯ ЦЕПОЧКА

§ 7. Свободная энергия

а. Общие замечания

Чтобы подготовиться к рассмотрению трехмерных решеток, мы рассмотрим сначала простой случай линейной цепочки, где взаимодействуют только ближайшие соседи. Чтобы провести аналогию с реальным кристаллом полностью, по крайней мере в отношении числа измерений, рассмотрим систему из  $N^2$  линейных цепочек, расположенных параллельно в форме квадратной сетки (фиг. 7). Каждая линейная



Фиг. 7. Пространственная решетка, составленная из параллельных друг другу линейных цепочек.

Можно представить себе, что связь между соответствующими атомами соседних цепочек осуществляется, например, с помощью жестких стержней длины  $l$ .

цепочка состоит (в пределах объема периодичности) из  $N$  атомов. Таким образом, вся исследуемая система образована из  $N^3$  атомов<sup>1)</sup>. Предполагается, что разные цепочки друг с другом не взаимодействуют. Среднее расстояние между всеми соседними атомами принимается равным  $l$ . Смещения из средних положений возможны лишь вдоль цепочек, при-

<sup>1)</sup> Следует заметить, что, несмотря на кубическое расположение атомов, это не модель простой кубической решетки, поскольку в последней должны взаимодействовать все соседние атомы. Кроме того, простая кубическая решетка, скрепленная только пружинками между ближайшими соседями, нестабильна.

чем смещения соответствующих атомов во всех цепочках одинаковы.

Случай линейных цепочек мы рассмотрим детально, поскольку уже здесь можно обсудить все вопросы, существенные и для трехмерного кристалла. Поэтому в тех случаях, когда для линейной цепочки возможны упрощения, мы не будем их вводить, с тем чтобы наши формулы оказались пригодными и в общем случае. В частности, здесь можно рассмотреть вопрос о применимости всех приближений, которые будут использованы в дальнейшем при рассмотрении трехмерного случая. Естественно, мы укажем и все упрощения, возможные в данном конкретном случае.

Например, отдельные вопросы, связанные с ангармонизмом в линейных цепочках, рассматривались несколько раз [2, 23, 42]. Мы дадим здесь несколько более общую трактовку.

Потенциальная энергия линейной цепочки в рассматриваемой системе дается равенствами (1.3а) и (1.3в). Формула перехода к нормальным координатам выглядит проще, чем (3.8а):

$$q^n(t) = \frac{1}{\sqrt{NM}} \sum_k a_k(t) e^{ikln}, \quad (7.1)$$

где

$$a_{-k} = a_k^*,$$

поскольку величины  $q^n(t)$  должны быть вещественными, а вектор поляризации здесь выпадает (возможны только колебания в направлении цепочки). Имеется  $N$  возможных значений волнового числа  $k$ :

$$k = \frac{2\pi}{Nl} \nu; \quad 0 \leq \nu \leq N \quad \text{или} \quad -\frac{N}{2} < \nu \leq \frac{N}{2}.$$

Далее применимы все рассуждения § 3. Вместо соотношений (3.15) мы получаем

$$\begin{aligned} a_k &= C_k (b_k + b_{-k}^+), \\ \dot{a}_k &= -i\omega_k C_k (b_k - b_{-k}^+), \quad C_k^2 = \frac{\hbar}{2|\omega_k|}. \end{aligned} \quad (7.2)$$

Гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \Phi_\lambda + \Phi_\mu. \quad (7.3а)$$



где

$$\mathcal{H}_0 = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_k (\dot{a}_k^* \dot{a}_k + \omega_k^2 a_k^* a_k), \quad (7.36)^1$$

а

$$\Phi_0 = N\varphi(l), \quad M\omega_k^2 = 4f \sin^2 \frac{kl}{2},$$

$$\omega_k = 2\sqrt{\frac{f}{M}} \sin \frac{kl}{2} = -\omega_{-k}.$$

Отсюда

$$\begin{aligned} \Phi_3 &= \frac{g}{3!} \sum_n (q^n - q^{n-1})^3 = \\ &= \frac{g}{3! (NM)^{3/2}} \sum_n \left\{ \sum_k a_k e^{ikln} (1 - e^{-ikl}) \right\}^3 = \\ &= \frac{g}{3! (NM)^{3/2}} \sum_{kk'k''} (1 - e^{-ikl})(1 - e^{-ik'l})(1 - e^{-ik''l}) \times \\ &\quad \times \sum_n e^{i(k+k'+k'')ln} a_k a_{k'} a_{k''}. \end{aligned}$$

Сумму по  $n$  можно представить в виде суммы символов Кронекера

$$\sum_n e^{i(k+k'+k'')ln} = N \sum_m \delta\left(k+k'+k'' - \frac{2\pi}{l}m\right).$$

<sup>1)</sup> Здесь частотный тензор (3.10б) превращается в скаляр:

$$\omega_k^2 = \frac{1}{M} \sum \Phi^{0h} e^{ikh}.$$

Параметры связи

$$\Phi^{01} = \Phi^{0-1} = -f = -\varphi''(l), \quad \Phi^{00} = 2f$$

можно определить либо по формуле (1.3в), либо из физических соображений, как силы. В итоге получаем

$$M\omega_k^2 = f(2 - e^{ikl} - e^{-ikl}) = 2f(1 - \cos kl) = 4f \sin^2 \frac{kl}{2}.$$

Тогда

$$\begin{aligned} \Phi_3 &= -\frac{8ig}{3!N^{1/2}M^{3/2}} \sum_{m} \sin \frac{kl}{2} \sin \frac{k'l}{2} \sin \frac{k''l}{2} \times \\ &\quad \times e^{i(l/2)(k+k'+k'')m} \delta\left(k+k'+k'' - \frac{2\pi}{l}m\right) a_k a_{k'} a_{k''} = \\ &= \frac{1}{3! \sqrt{N}} \sum_{kk'k''} \Phi^{kk'k''} a_k a_{k'} a_{k''}, \quad (7.3в) \end{aligned}$$

где

$$\Phi^{kk'k''} = -\frac{ig}{f^{3/2}} \omega \omega' \omega'' \sum_m (-1)^m \delta\left(k+k'+k'' - \frac{2\pi}{l}m\right).$$

Это совпадает с формулой (3.17) при  $s=1$ . Благодаря наличию  $\delta$ -символа выполняется соотношение

$$e^{i(l/2)(k+k'+k'')m} = (-1)^m.$$

Таким же путем получаем для

$$\Phi_4 = \frac{h}{4!} \sum_n (q^n - q^{n-1})^4,$$

$$\Phi_4 = \frac{1}{4!N} \sum_{kk'k''k'''} \Phi^{kk'k''k'''} a_k a_{k'} a_{k''} a_{k'''}, \quad (7.3г)$$

где

$$\Phi^{kk'k''k'''} = \frac{h}{f^2} \omega \omega' \omega'' \omega''' \sum_m (-1)^m \delta\left(k+k'+k''+k''' - \frac{2\pi}{l}m\right)$$

в полном соответствии с (3.17).

### б. Вычисление свободной энергии

Вычисление производится по формулам (7.3) и (5.30б). Вклад  $F_{qh}$  в свободную энергию уже вычислялся в § 5, п. 6. Он равен

$$F_{qh} = \Phi_0 + F_s, \quad F_s = \frac{1}{\beta} \sum_k \ln \left( 2 \operatorname{sh} \frac{\beta \hbar |\omega_k|}{2} \right). \quad (7.4)$$

Чтобы найти следующие члены, введем, согласно (7.2), операторы рождения и уничтожения  $b_k^+$  и  $b_k$ . Это даст

$$\Phi_4 = \frac{1}{4!N} \sum_{kk'k''k'''} C_k C_{k'} C_{k''} C_{k'''} \Phi^{kk'k''k'''} \times \\ \times (b_{-k}^+ + b_k)(b_{-k'}^+ + b_{k'}) (b_{-k''}^+ + b_{k''}) (b_{-k'''}^+ + b_{k'''}).$$

Если все операторы рождения  $b_k^+$  записать перед операторами уничтожения, то с учетом правил перестановки мы получим

$$\Phi_4 = \frac{6}{4!N} \sum_{k \dots k'''} C_k C_{k'} C_{k''} C_{k'''} \Phi^{kk'k''k'''} \times \\ \times \left( b_{-k}^+ b_{-k'}^+ b_{k''} b_{k'''} + b_{-k}^+ b_{k''} \delta_{k', -k'''} + b_{-k'}^+ b_{k'''} \delta_{k, -k''} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \delta_{k, -k''} \delta_{k', -k'''} \right) + \text{Члены, содержащие неодинаковое число} \\ \text{операторов рождения и уничтожения.}$$

Учтем, что произведение

$$C_k C_{k'} C_{k''} C_{k'''} \Phi^{kk'k''k'''}$$

инвариантно относительно перестановки индексов  $k, k', \dots$ . В среднее значение  $\bar{\Phi}_4^{qh}$  дают вклад только диагональные матричные элементы. Члены, содержащие неодинаковое число операторов рождения и уничтожения, можно отбросить, поскольку диагональные матричные элементы их равны нулю. В случае одинакового числа операторов рождения и уничтожения некоторые из индексов в скобках должны быть одинаковы. Отличный от нуля результат получится, если либо

$$-k'' = k, \quad -k''' = k',$$

либо

$$-k'' = k', \quad -k''' = k$$

(две возможности,  $k \neq k'$ ),

либо, наконец, все индексы одинаковы:

$$-k'' = -k''' = k = k'$$

(одна возможность).

Тогда

$$\bar{\Phi}_4^{qh} = \frac{h}{16Nf^2} h^2 \left\{ \sum_{k \neq k'} |\omega_k \omega_{k'}| \times \right. \\ \times \left[ 2b_k^+ b_{k'}^+ b_k b_{k'} + (b_k^+ b_k + b_{k'}^+ b_{k'}) + \frac{1}{2} \right]^{qh} + \\ \left. + \sum_k \omega_k^2 \left[ b_k^+ b_k^+ b_k b_k + 2b_k^+ b_k + \frac{1}{2} \right]^{qh} \right\}. \quad (7.5)$$

Первая скобка дает <sup>1)</sup>

$$[2b_k^+ b_{k'}^+ b_k b_{k'} + \dots] = 2n_k n_{k'} + n_k + n_{k'} + \frac{1}{2},$$

а вторая скобка —

$$[b_k^+ b_k^+ b_k b_k + \dots] = n_k (n_k - 1) + 2n_k + \frac{1}{2}.$$

Усредняя первое и второе выражения, получаем соответственно

$$2\bar{n}_k \bar{n}_{k'} + \bar{n}_k + \bar{n}_{k'} + \frac{1}{2} = 2 \left( \bar{n}_k + \frac{1}{2} \right) \left( \bar{n}_{k'} + \frac{1}{2} \right), \\ 2 \left( \bar{n}_k + \frac{1}{2} \right)^2.$$

Окончательно

$$F_4 = \bar{\Phi}_4^{qh} = \frac{h}{8Nf^2} \sum_{kk'} \hbar |\omega| \left( \bar{n} + \frac{1}{2} \right) \hbar |\omega'| \left( \bar{n}' + \frac{1}{2} \right) = \frac{h}{8f^2} \frac{U_s^2}{N}, \quad (7.6a)$$

где сумма охватывает все значения  $k, k'$ , включая и  $k = k'$ . Если взаимодействуют не только ближайшие соседи, то

<sup>1)</sup> Мы имеем

$$b^+ b = n, \quad b^+ b^+ b b = b^+ b (b^+ b - 1) = n(n-1).$$

Отдельные осцилляторы независимы, и гармоническое распределение для каждого из них имеет вид

$$W(n) = C e^{-n\beta \hbar \omega}.$$

Соответственно мы получаем

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}, \quad \bar{n}^2 = \bar{n} + 2\bar{n}^2.$$

получается формула более общего вида:

$$F_4 = \bar{\Phi}_4^{gh} = \frac{1}{8N} \sum_{kk'} \frac{\Phi^{k-kk'-k'}}{\omega^2 \omega'^2} \varepsilon(\omega, T) \varepsilon(\omega', T). \quad (7.66)$$

Здесь

$$U_s = N\bar{\varepsilon}(T) = \sum_k \varepsilon(\omega, T) = \sum_k \hbar |\omega| \left( \bar{n} + \frac{1}{2} \right) \quad (7.7)$$

есть колебательная часть внутренней энергии в квазигармоническом приближении, совпадающая с (6.20).

Гораздо труднее вычислить член второго порядка теории возмущений:

$$F_3 = -\frac{1}{\beta Z(0)} \sum_{\alpha\gamma} |\Phi_{3\alpha\gamma}|^2 \frac{e^{\beta(E_\alpha - E_\gamma)} - 1 - \beta(E_\alpha - E_\gamma)}{(E_\alpha - E_\gamma)^2} e^{-\beta E_\alpha}. \quad (7.8)$$

Соответствующие вычисления проделаны в приложении (§ 23). Они дают

$$F_3 = -\frac{\hbar^3}{48N} \sum_{kk'k''} \frac{|\Phi^{kk'k''}|^2}{|\omega_k \omega_{k'} \omega_{k''}|} \left[ \frac{(\bar{n}+1)(\bar{n}'+1)(\bar{n}''+1) - \bar{n}\bar{n}'\bar{n}''}{\hbar(\omega + \omega' + \omega'')} + 3 \frac{(\bar{n}+1)(\bar{n}'+1)\bar{n}'' - \bar{n}\bar{n}'(\bar{n}''+1)}{\hbar(\omega + \omega' - \omega'')} \right], \quad (7.9a)$$

или, если положить

$$\varepsilon = \varepsilon(\omega, T), \quad \varepsilon' = \varepsilon(\omega', T), \quad \dots; \quad \varepsilon_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega, \quad \dots, \dots$$

$$F_3 = -\frac{1}{48N} \sum_{kk'k''} \frac{|\Phi^{kk'k''}|^2}{\omega_k^2 \omega_{k'}^2 \omega_{k''}^2} \left[ \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_0' \varepsilon_0'' + 3\varepsilon_0 \varepsilon' \varepsilon''}{\varepsilon_0 + \varepsilon_0' + \varepsilon_0''} + 3 \frac{2\varepsilon_0 \varepsilon' \varepsilon'' - \varepsilon' \varepsilon'' \varepsilon_0 - \varepsilon_0 \varepsilon_0' \varepsilon_0''}{\varepsilon_0 + \varepsilon_0' - \varepsilon_0''} \right]. \quad (7.9б)$$

При взаимодействии только между ближайшими соседями это выражение упрощается и принимает вид

$$F_3 = -\frac{g^2}{48Nf^3} \sum_{kk'k''} \sum_m \delta\left(k+k'+k'' - \frac{2\pi}{l} m\right) \times \left[ \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_0' \varepsilon_0'' + 3\varepsilon_0 \varepsilon' \varepsilon''}{\varepsilon_0 + \varepsilon_0' + \varepsilon_0''} + 3 \frac{2\varepsilon_0 \varepsilon' \varepsilon'' - \varepsilon' \varepsilon'' \varepsilon_0 - \varepsilon_0 \varepsilon_0' \varepsilon_0''}{\varepsilon_0 + \varepsilon_0' - \varepsilon_0''} \right]. \quad (7.10)$$

### в. Обсуждение

Термическое уравнение состояния (4.16) получается дифференцированием свободной энергии (4.15) по деформации или по  $l$ , среднему межатомному расстоянию, которому в трехмерном кристалле соответствует матрица  $A$ . Величины  $F_3$  и  $F_4$  зависят от  $l$ , поскольку, согласно определениям (7.3б), (7.3в) и (7.3г), параметры  $f$ ,  $g$  и  $h$ , а следовательно, и  $\omega(k)$ ,  $\Phi^{kk'k''}$  и  $\Phi^{kk'k''k''''}$  представляют собой функции  $l$ .

С другой стороны, согласно § 3, произведение  $kl$  от  $l$  не зависит. Отсюда немедленно следует, что при дифференцировании  $F_3$  по  $l$  получаются члены с  $gh$  и  $g^3$ . Дифференцирование  $F_4$  дает члены с  $dh/dl$  и  $gh$ . Но, как отмечалось в § 4, п. б, такие слагаемые в нашем приближении следует отбрасывать, поскольку они учитывают члены высшего порядка в разложении потенциальной энергии (1.3). Поэтому для изучения термического уравнения состояния достаточно рассмотреть величину  $F_{qh}$  (квазигармоническое приближение). В отличие от гармонического приближения в ангармонической теории следует принимать во внимание зависимость параметров связи второго порядка [например,  $f(l)$ ] от среднего расстояния  $l$ .

С другой стороны, при дифференцировании по температуре (калорическое уравнение состояния) нельзя пренебрегать членами  $F_3$  и  $F_4$ .

Легко видеть, что и вообще для исследования термического уравнения состояния необходимо удерживать меньшее число членов, чем для калорического уравнения состояния. Мы уже убедились, что дело обстоит именно так в гармоническом приближении, когда термическое уравнение состояния определяется только слагаемым  $\Phi_0$ , в то время как для калорического уравнения состояния требуется учесть и  $F_5$ .

Поскольку при ангармоническом рассмотрении мы не хотим учитывать члены порядка выше  $\Phi_3^2$  и  $\Phi_4$ , в конце можно заменить  $g(l)$  и  $h(l)$  на  $\tilde{g}(\tilde{l}) = \tilde{g}$  и  $\tilde{h}(\tilde{l}) = \tilde{h}$  (ср. примечание на стр. 13).

Изложенные соображения относятся к случаю, когда внешние силы отсутствуют. Фактически и тогда, когда они имеются, квазигармоническое приближение достаточно для вывода термического уравнения состояния. В частности,

в квазигармоническом приближении можно рассчитывать структуру дефектов решетки [38] (см. § 11). Мы сейчас кратко изложим метод прямого расчета адиабатических модулей упругости, предложенный Стерном [17]. Согласно (4.26), эти модули даются выражением<sup>1)</sup>

$$C_{ik, jl}^{\text{ad}} = \frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial v_{ik} \partial v_{jl}} \right)_{S=S_0}.$$

В квазигармоническом приближении, которое, согласно сказанному, достаточно для вычисления модулей упругости, энтропия зависит только от средних чисел заполнения (6.2). Адиабатичность означает, что числа  $\bar{n}_k$  остаются постоянными. Тогда адиабатические модули можно вычислить, дифференцируя упругую энергию  $U_{qh}$  по  $\mathcal{V}_{ik}$  при постоянных  $\bar{n}_k$ :

$$C_{ik, jl}^{\text{ad}} = \frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial v_{ik} \partial v_{jl}} \right)_{\bar{n}=\text{const}}. \quad (7.11)$$

Следует еще раз подчеркнуть, что такая процедура оправдана только в квазигармоническом приближении. В ангармонической же теории сама энтропия определяется не только величиной  $F_{qh}$ , но и слагаемыми  $F_3$  и  $F_4$ .

## § 8. Термическое уравнение состояния

### а. Общие замечания

В § 7 мы пользовались так называемым квазигармоническим приближением. Его достаточно, чтобы получить свободную энергию в виде (7.4). Рассмотрим теперь несколько более общий случай равновесия при наличии однородного внешнего напряжения  $\sigma$  (ср. § 4, п. г). Расчеты при этом остаются столь же простыми, как и раньше.

Пусть равновесное межатомное расстояние при наличии напряжений есть  $l$ ; так же определялось начальное состоя-

<sup>1)</sup> В рассматриваемом случае различие между  $v_{ik}$  и  $\varepsilon_{ik}$  исчезает.

ние и в § 4. Подвергнув это состояние деформации  $v$ , получаем<sup>1)</sup>

$$l' = (1 + v)l, \quad \text{или} \quad l'^2 = l^2 + 2\mathcal{V}l^2, \quad (8.1)$$

где для простого случая линейной цепочки

$$\mathcal{V} = v + \frac{1}{2}v^2.$$

Трудности, характерные для трехмерного случая, здесь отсутствуют, поскольку деформация происходит лишь в направлении цепочки.

Все параметры связи зависят от межатомного расстояния, т. е. от  $l^2$ . Разложение функции  $G(l^2)$  в ряд по степеням  $\mathcal{V}$  имеет вид

$$G(l'^2) = G(l^2) + OGl^2\mathcal{V} + \frac{1}{2}O^2Gl^4\mathcal{V}^2 + \dots, \quad (8.2)$$

где  $O = (1/l)(\partial/\partial l)$ . В частности,

$$O\varphi = \frac{e}{l}, \quad O^2\varphi = \frac{f - \frac{e}{l}}{l^2}, \quad (8.3a)$$

$$Of = \frac{g}{l}, \quad O^2f = \frac{h - \frac{g}{l}}{l^2}. \quad (8.3b)$$

В теории фигурируют только производные при  $\mathcal{V} = 0$ , поскольку  $\mathcal{V}$  берется по отношению к начальным положениям атомов при наличии напряжений. Тогда все необходимые производные легко вычисляются:

$$\left( \frac{\partial \varphi}{\partial v} \right)_0 = el, \quad \left( \frac{\partial^2 \varphi}{\partial v^2} \right)_0 = \left( f - \frac{e}{l} \right) l^2, \quad (8.4a)$$

$$\left( \frac{\partial f}{\partial v} \right)_0 = gl, \quad \left( \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \right)_0 = \left( h - \frac{g}{l} \right) l^2, \quad (8.4b)$$

$$\left( \frac{\partial \ln f}{\partial v} \right)_0 = \frac{gl}{f}, \quad \left( \frac{\partial^2 \ln f}{\partial v^2} \right)_0 = \frac{hfl^2 - gfl - g^2l^2}{f^2}. \quad (8.4в)$$

<sup>1)</sup> Разумеется, в случае линейной цепочки не имеет смысла различать  $l$  и  $l^2$ . Мы ввели это обозначение только для того, чтобы сократить описание трехмерного случая.

Вычислим теперь производные от  $F_s$  и  $U_s$  по деформации. Учитывая, что обе функции зависят от  $\mathcal{V}$  только через  $\omega(k)$ , получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_s}{\partial \mathcal{V}} &= \frac{1}{\beta} \sum_k \frac{\partial}{\partial \mathcal{V}} \ln \left( 2 \operatorname{sh} \frac{\beta \hbar |\omega|}{2} \right) = \\ &= \sum_k \frac{1}{\omega} \frac{\partial \omega}{\partial \mathcal{V}} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left( 2 \operatorname{sh} \frac{\beta \hbar |\omega|}{2} \right) = \\ &= \frac{1}{2} \sum_k \frac{\partial \ln \omega^2}{\partial \mathcal{V}} \varepsilon(\omega, T). \end{aligned}$$

Поскольку, как было установлено в § 3, произведение  $kl$  не зависит от  $\mathcal{V}$ ,

$$\frac{\partial \ln \omega^2(k)}{\partial \mathcal{V}} = \frac{\partial \ln f}{\partial \mathcal{V}}. \quad (8.5)$$

Это выражение от  $k$  не зависит, значит, его можно вынести за знак суммы. Сумма от оставшейся части есть

$$N \bar{\varepsilon} = U_s.$$

Значит, производная  $\partial F_s / \partial \mathcal{V}$  зависит от температуры относительно просто — как внутренняя энергия.

Член

$$\frac{\partial \ln \omega^2(k)}{\partial \mathcal{V}}$$

не зависит от  $k$  лишь в особых случаях. Зачастую, однако, можно заменить  $\partial \ln \omega^2 / \partial \mathcal{V}$  некоторой средней величиной, не зависящей от  $k$ .

Это среднее значение можно вынести за знак суммы. В § 11 мы приведем обоснования в пользу возможности замены

$$\frac{\partial \ln \omega^2}{\partial \mathcal{V}} \text{ на } \frac{\partial \ln \bar{\omega}^2}{\partial \mathcal{V}},$$

где  $\bar{\omega}^2$  есть среднее от  $\omega^2(k)$  по спектральному распределению частот [ср. (6.19)]:

$$\bar{\omega}^2 = \int \omega^2 z(\omega) d\omega.$$

В нашем примере такая замена является точной. Для удобства сравнения с последующими результатами, введем уже теперь соответствующие обозначения:

$$\left( \frac{\partial F_s}{\partial \mathcal{V}} \right)_T = \frac{1}{2} \frac{\partial \ln \bar{\omega}^2}{\partial \mathcal{V}} U_s, \quad (8.6)$$

$$\left( \frac{\partial U_s}{\partial \mathcal{V}} \right)_T = \frac{1}{2} \frac{\partial \ln \bar{\omega}^2}{\partial \mathcal{V}} (U_s - TC_v^s), \quad (8.7a)$$

$$\left( \frac{\partial^2 F_s}{\partial \mathcal{V}^2} \right)_T = \left[ \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \ln \bar{\omega}^2}{\partial \mathcal{V}^2} + \frac{1}{4} \left( \frac{\partial \ln \bar{\omega}^2}{\partial \mathcal{V}} \right)^2 \right] U_s - \frac{1}{4} \left( \frac{\partial \ln \bar{\omega}^2}{\partial \mathcal{V}} \right)^2 TC_v^s. \quad (8.7b)$$

Здесь  $C_v^s$  — удельная теплоемкость в квазигармоническом приближении. Кроме выражений для адиабатических модулей упругости, нам понадобятся также следующие соотношения, справедливость которых немедленно проверяется:

$$\left( \frac{\partial U_s}{\partial \mathcal{V}} \right)_n = \frac{1}{2} \frac{\partial \ln \bar{\omega}^2}{\partial \mathcal{V}} U_s, \quad (8.8)$$

$$\left( \frac{\partial^2 U_s}{\partial \mathcal{V}^2} \right)_n = \left[ \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \ln \bar{\omega}^2}{\partial \mathcal{V}^2} + \frac{1}{4} \left( \frac{\partial \ln \bar{\omega}^2}{\partial \mathcal{V}} \right)^2 \right] U_s.$$

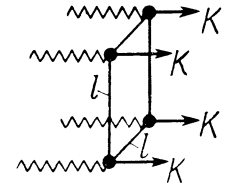
#### б. Условие равновесия

Условие равновесия (4.13б), соответствующим образом переписанное для линейной цепочки, принимает вид

$$\left( \frac{\partial F_{qh}}{\partial \mathcal{V}} \right)_T = KNl = \sigma Nl^3. \quad (8.9)$$

Здесь  $K$  — сила, действующая на один конец цепочки. Тогда напряжение  $\sigma$  есть сила, отнесенная к единице площади (фиг. 8):

$$\sigma = \frac{K}{l^2}.$$



Фиг. 8. К определению напряжения  $\sigma = K/l^2$  для линейной цепочки.

При нашем описании начальные условия совпадают с условиями равновесия ( $v=0$ ). Полагая

$$F_{qh} = \Phi_0 + F_s, \quad \Phi_0 = N\varphi(l),$$

получаем из (8.6) и (8.5)

$$\frac{\partial \varphi}{\partial v} + \frac{1}{2} \frac{\partial \ln f}{\partial v} \frac{U_s}{N} = \sigma l^3.$$

Принимая во внимание (8.4) и соотношение

$$U_s = N \bar{\varepsilon},$$

имеем

$$e + \frac{g}{2f} \bar{\varepsilon} = \sigma l^2. \quad (8.10)$$

Это есть неявное уравнение для  $l$ , ибо от  $l$  зависят параметры  $e$ ,  $f$  и  $g$ . Однако наша теория применима только при малом ангармонизме, поскольку мы уже несколько раз пренебрегали величинами  $g^3$ ,  $gh$  и т. п. Это означает, однако, малость отклонений средних положений  $l$  от положений покоя  $\tilde{l}$ . Поэтому можно (и должно) разложить функции  $e(l)$ ,  $f(l)$  и т. д. вблизи положений покоя  $\tilde{l}$ . Поскольку  $\tilde{e} = 0$  (минимум потенциальной энергии), мы получаем

$$\begin{aligned} \varphi(l) &= \varphi(\tilde{l}) + \frac{1}{2} \tilde{f} (l - \tilde{l})^2 + \dots, \\ e(l) &= \tilde{f} (l - \tilde{l}) + \dots, \quad g(l) = \tilde{g} + \dots, \\ f(l) &= \tilde{f} + \tilde{g} (l - \tilde{l}), \quad h(l) = \tilde{h} + \dots \end{aligned} \quad (8.11)$$

Учет следующих членов разложения дал бы выражения, содержащие величины  $\tilde{g}^3$ ,  $\tilde{g}\tilde{h}$  и т. п., которые следует отбрасывать.

На основании (8.10) с учетом равенств (8.11) получаем

$$l - \tilde{l} = \delta l = - \frac{\tilde{g}}{2\tilde{f}^2} \bar{\varepsilon} + \sigma \frac{\tilde{l}^2}{\tilde{f}}, \quad (8.12)$$

где внешнее напряжение  $\sigma$  тоже считается малым. Отсюда или из соотношения типа (4.19) следует, что коэффициент теплового расширения (при  $\sigma = 0$ ) независимо от напряжения есть

$$\alpha = \frac{1}{\tilde{l}} \frac{\partial \delta l}{\partial T} = - \frac{\tilde{g}}{2\tilde{f}^2 \tilde{l}} \frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial T} = - \frac{\tilde{g}}{2\tilde{f}^2 \tilde{l}} c_v^s = - \frac{\tilde{g}}{2\tilde{f}^2 \tilde{l}} c_v^h. \quad (8.13)$$

Здесь  $c_v^h$  — теплоемкость, приходящаяся на один атом, в гармоническом приближении<sup>1)</sup>.

### в. Модули упругости

У линейной цепочки есть только один модуль упругости,  $C^{is}$  или  $C^{ad}$ . Адиабатический модуль при наличии внешних сил равен<sup>2)</sup>

$$C^{ad} = \frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial^2 U_{qh}}{\partial v^2} \right)_n + \sigma, \quad V_0 = N \tilde{l}^3. \quad (8.14)$$

С помощью соотношений предыдущего пункта получаем

$$C^{ad} = \frac{1}{\tilde{l}} \left( f - \frac{e}{\tilde{l}} \right) + \left( \frac{h - g/\tilde{l}}{2f\tilde{l}} - \frac{g^2}{4f^2\tilde{l}} \right) \bar{\varepsilon} + \sigma. \quad (8.15)$$

Окончательно разложение вблизи положений покоя дает

$$C^{ad} = \frac{\tilde{f}}{\tilde{l}} \left\{ 1 - \frac{\bar{\varepsilon}}{2\tilde{f}^3} \left[ \frac{3}{2} \tilde{g}^2 - \tilde{h}\tilde{f} - \frac{\tilde{g}\tilde{f}}{\tilde{l}} \right] + \sigma \frac{\tilde{l}}{\tilde{f}^2} (\tilde{g}\tilde{l} - \tilde{f}) \right\}. \quad (8.16)$$

Разность между адиабатическим и изотермическим модулями упругости получаем, сравнивая формулы (4.17) и (7.11) с (8.7) и (8.8). Она пропорциональна  $Tc_v^s$  и в частном случае линейной цепочки имеет вид

$$C^{ad} - C^{is} = \frac{\tilde{g}^2}{4\tilde{f}^2\tilde{l}} Tc_v^s = \frac{\tilde{g}^2}{4\tilde{f}^2\tilde{l}} Tc_v^h. \quad (8.17)$$

Опять-таки из-за наличия множителя  $\tilde{g}^2$  можно заменить  $c_v^s$  на  $c_v^h$ . Соответствующее соотношение для трехмерного

<sup>1)</sup> Величина  $\bar{\varepsilon}$  в формулах (8.10) и (8.12) обозначает среднюю тепловую энергию в гармоническом приближении, поскольку соответствующие поправки к  $\bar{\varepsilon}$ , связанные с частотами колебаний, содержат высшие степени по ангармонизму, и потому могут быть отброшены.

<sup>2)</sup> В линейной цепочке напряжение  $\sigma$  соответствует давлению  $p = -\sigma$

в трехмерном случае. Формула (8.14) вытекает из равенства (4.36), если и последнем положить все индексы равными единице.

случая имеет вполне аналогичный вид:

$$C_{ik, jl}^{\text{ad}} - C_{ik, jl}^{\text{is}} = \frac{1}{4V_0} \frac{\partial \ln \bar{\omega}^2}{\partial \bar{v}_{ik}} \frac{\partial \ln \bar{\omega}^2}{\partial \bar{v}_{jl}} T C_v^s = \\ = \frac{1}{4V_z} \frac{\partial \ln \bar{\omega}^2}{\partial \bar{v}_{ik}} \frac{\partial \ln \bar{\omega}^2}{\partial \bar{v}_{jl}} T c_v^h. \quad (8.18)$$

Здесь  $V_0$  — объем начального (равновесного) состояния (ср. § 4, п. г).

### 2. Обсуждение

Как видно из формул (8.12) и (8.15), изменение постоянной решетки  $\delta l$  и температурно зависящую часть адиабатических модулей упругости можно выразить через среднее значение  $\bar{\epsilon}$ . Поскольку в выражениях для этих величин уже присутствует ангармонический множитель,  $\bar{\epsilon}$  можно заменить гармоническим средним  $\bar{\epsilon}^h$  (ср. примечание 1 на стр. 91). Таким образом, для линейной цепочки эти величины пропорциональны при низких температурах  $T^2$  и при высоких температурах  $T$  (см. фиг. 9 и 10). Коэффициент теплового расширения положителен, это означает, согласно (8.12) или (8.13), что  $\tilde{g} < 0$ . Рассматривая атомные потенциалы обычного типа, можно убедиться в справедливости этого. Можно также заключить, что

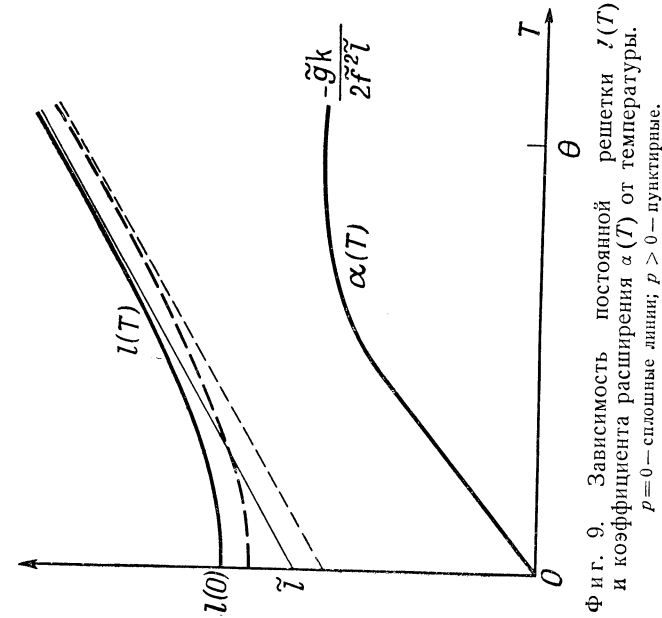
$$\frac{3\tilde{g}^2}{2\tilde{f}} - \tilde{h} > 0.$$

Это означает, что модули упругости уменьшаются с ростом температуры. Далее, в большинстве случаев

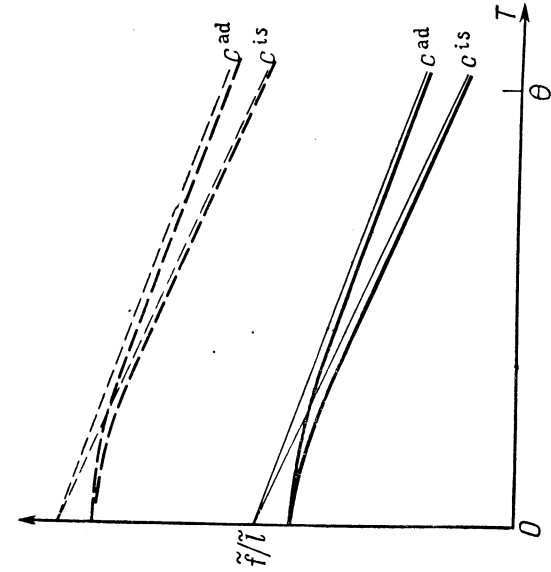
$$\left| \frac{\tilde{g}}{\tilde{f}} \right| \ll \frac{3\tilde{g}^2}{2\tilde{f}} - \tilde{h} \quad \text{и} \quad \frac{\tilde{f}}{\tilde{f}} \ll |\tilde{g}|.$$

Следовательно, эти члены играют роль лишь малых поправок<sup>1)</sup>. Однако для потенциалов специального вида разность  $3\tilde{g}^2/2\tilde{f} - \tilde{h}$  может оказаться очень малой, и тогда модули упругости почти не будут зависеть от температуры. Согласно (8.12), натяжение, как и следовало ожидать, расширяет

<sup>1)</sup> См. примечание на стр. 94.



Фиг. 9. Зависимость постоянной решетки  $l(T)$  и коэффициента расширения  $\alpha(T)$  от температуры.  $p=0$  — сплошные линии;  $p > 0$  — пунктирные.



Фиг. 10. Зависимость адиабатического и изотермического модулей упругости от температуры.  $p=0$  — сплошные линии;  $p > 0$  — пунктирные.

решетку. В данном приближении результат воздействия натяжения не зависит от температуры: температурную зависимость дают только высшие ангармонические члены. Практически они не играют роли, поскольку величина  $\sigma$  в формуле (8.12) считалась не очень большой — не больше  $|\tilde{g}\tilde{\varepsilon}/2\tilde{f}\tilde{l}^2|$ , что составляет примерно,  $10^4$  атм<sup>1</sup>). Таким образом, это приближение пригодно вплоть до весьма больших напряжений.

<sup>1</sup>) Например, при потенциале вида

$$\varphi = -\frac{A_m}{r^m} + \frac{A_n}{r^n}, \quad n > m > 1,$$

гармоническое равновесное расстояние  $\tilde{l}$  определяется из уравнения

$$\frac{mA_m}{\tilde{l}^m} = \frac{nA_n}{\tilde{l}^n}.$$

Полагая для потенциальной энергии в равновесии

$$\varphi(\tilde{l}) = -\eta = -\frac{(n-m)A_m}{n\tilde{l}^m},$$

имеем

$$\varphi = -\frac{\eta}{n-m} \left[ n \left( \frac{\tilde{l}}{r} \right)^m - m \left( \frac{\tilde{l}}{r} \right)^n \right],$$

откуда

$$\tilde{f} = \varphi^{II}(\tilde{l}) = nm \frac{\eta}{\tilde{l}^2} > 0, \quad \tilde{g} = \varphi^{III}(\tilde{l}) = -nm \times \\ \times (3+m+n) \frac{\eta}{\tilde{l}^3} < 0,$$

$$\tilde{h} = \varphi^{IV}(\tilde{l}) = nm [11 + 6m + 6n + m^2 + n^2 + mn] \frac{\eta}{\tilde{l}^4} > 0.$$

Вдобавок

$$\frac{\tilde{g}^2}{\tilde{f}} - \tilde{h} = nm(mn-2) \frac{\eta}{\tilde{l}^4} > 0,$$

$$\frac{3\tilde{g}^2}{2\tilde{f}} - \tilde{h} = nm[5 + 6m + 6n + m^2 + n^2 + 4mn] \frac{\eta}{2\tilde{l}^4} \gg \frac{|\tilde{g}|}{\tilde{l}} > 0,$$

$$\frac{|\tilde{g}|}{\tilde{f}} \frac{\tilde{l}}{\tilde{l}^2} = m + n + 3.$$

Отсюда, в частности, видна справедливость наших утверждений для широко используемого потенциала Леннард-Джонса ( $n=12, m=6$ ), для которого предположение о взаимодействии ближайших сосе-

Согласно равенству (8.17), изотермические модули упругости меньше адиабатических. Разность между ними пропорциональна  $Tc_v^h$ , что при низких температурах опять-таки пропорционально  $T^{21}$ , а при высоких температурах пропорционально  $T$ . Это поведение качественно изображено на фиг. 9 и 10. Поскольку  $\tilde{g}$  отрицательно, натяжение уменьшает модули упругости и увеличивает обратные им величины (например, коэффициент сжатия), что, очевидно, и следовало ожидать.

Из фиг. 10 также следует, что в гармоническом приближении модули упругости получаются линейной экстраполяцией к  $T=0$  модулей, измеренных при высоких температурах и  $\sigma=0$ . Для сравнения с гармонической теорией следует пользоваться только этими «экспериментальными» модулями.

Частоты, фигурирующие в формуле (7.36), в квазигармоническом приближении имеют вид

$$\omega^2(k) = \frac{4f(l)}{M} \sin^2 \frac{kl}{2}. \quad (8.19)$$

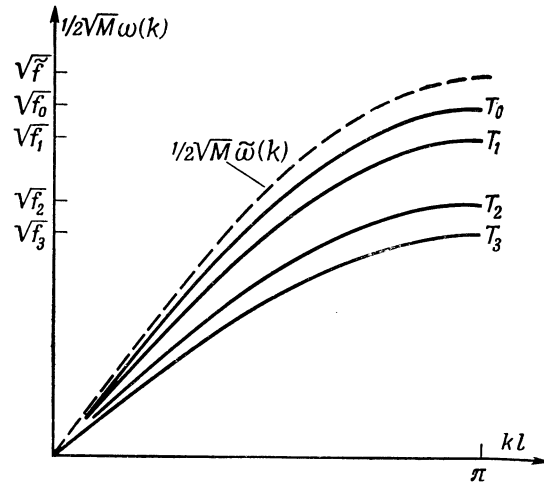
Они также зависят от температуры через средние расстояния  $l(T)$ . Функция  $\omega(k)$  теперь уже не одна и та же при всех  $T$ , а представляет собой семейство кривых, зависящих от температуры как от параметра (фиг. 11а). Зависимость же частоты  $\omega$  от температуры  $T$  при фиксированном  $kl$  имеет вид кривой на фиг. 11б. Эту кривую можно линейно экстраполировать (пунктир) к  $T=0$ , т. е. к гармоническому пределу. Построенная таким путем кривая  $\tilde{\omega}(k)$  изображена пунктиром на фиг. 11а. Таким образом, если опыт дает подобное, зависящее от температуры семейство кривых  $\omega(k)$ , то для сравнения с гармонической теорией можно использовать только экстраполированную кривую. Имеет ли ясный

дей служит хорошим приближением. Для этого потенциала получаем при комнатных температурах и  $\tilde{l} \approx 3 \cdot 10^{-8}$  см

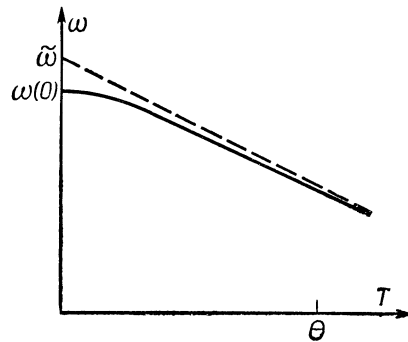
$$\left| \frac{\tilde{g}\tilde{\varepsilon}}{2\tilde{f}\tilde{l}^2} \right| \approx 10^{10} \text{ дин/см}^2 \approx 10^4 \text{ атм.}$$

<sup>1</sup>) Закон  $T^2$  при низких температурах имеет место только в линейном случае; в трехмерном случае вместо него получается закон  $T^4$  (ср. примечание на стр. 101).





Фиг. 11а. Законы дисперсии  $\omega(k)$  в квазигармоническом приближении при различных температурах  $T_3 > T_2 > T_1 > T_0$ ;  $f_v = f[l(T_v)]$ .



Фиг. 11б. Температурная зависимость  $\omega(T)$  в квазигармоническом приближении при фиксированном значении  $kl$ .

физический смысл все семейство в целом, мы рассмотрим ниже (см. § 22).

По аналогии с гармоническим приближением можно попытаться определить „скорость звука“ для длинных волн из

соотношения

$$\frac{\omega}{k} = \omega(T).$$

С учетом (8.12) получаем

$$\omega^2(T) = \tilde{\omega}^2 \left[ 1 - \frac{\bar{\epsilon}}{2\tilde{f}^2} \left( \frac{\tilde{g}^2}{\tilde{f}} + \frac{2\tilde{g}}{\tilde{l}} \right) \right] \text{ — по } \omega(k), \quad (8.20)$$

где

$$\tilde{\omega}^2 = \frac{\tilde{f}\tilde{l}^2}{M}$$

— гармоническое значение скорости звука. С другой стороны, адиабатические модули упругости связаны со скоростью звука общим соотношением [ср. (6.17)]

$$C^{\text{ad}} = \rho \omega^2, \quad \rho = \frac{M}{V_z}, \quad (8.21)$$

откуда с учетом (8.16) находим

$$\omega^2(T) = \tilde{\omega}^2 \left[ 1 - \frac{\bar{\epsilon}}{2\tilde{f}^2} \left( \frac{3\tilde{g}^2}{2\tilde{f}} - \tilde{h} + \frac{2\tilde{g}}{\tilde{l}} \right) \right] \text{ — по } C^{\text{ad}}. \quad (8.22)$$

Это выражение совпадает с (8.20) *только* в гармоническом приближении.

С учетом ангармонических эффектов „скорости звука“, определенные по адиабатическим модулям упругости и по зависимости частоты от волнового вектора, отличаются друг от друга. Это ясно показывает, какую осторожность надо проявлять при применении соотношений гармонической теории к ангармоническим эффектам.

В гармонической теории имеются и другие соотношения, содержащие скорость звука:

1. Формула типа (8.21), но с изотермическим модулем,  $C^{\text{is}}$  вместо адиабатического  $C^{\text{ad}}$ .

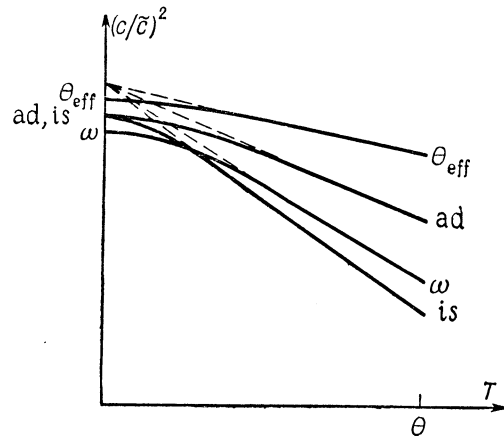
$$\omega^2 = \frac{C^{\text{is}}}{\rho} = \tilde{\omega}^2 \left[ 1 - \frac{\bar{\epsilon}}{2\tilde{f}^2} \left( \frac{3\tilde{g}^2}{2\tilde{f}} - \tilde{h} + \frac{2\tilde{g}}{\tilde{l}} \right) - T c_v^h \frac{\tilde{g}^2}{4\tilde{f}^3} \right]. \quad (8.23)$$

2. Вытекающая из теории удельной теплоемкости связь между скоростью звука и характеристической температурой  $\theta_{\text{eff}}$

$$\omega^2 = \left( \frac{lk\theta_{\text{eff}}}{\pi\hbar} \right)^2 = \tilde{\omega}^2 \left[ 1 - \frac{\tilde{\epsilon}}{2\tilde{f}^2} \left( \frac{2\tilde{g}^2}{\tilde{f}} - 2\tilde{h} + \frac{2\tilde{g}}{\tilde{f}} \right) \right] \quad (8.24)$$

(это соотношение будет доказано ниже, в § 9, п. б и в).

При учете ангармонизма все четыре скорости звука оказываются различными. Их температурная зависимость для



Фиг. 12. Зависимость различных „скоростей звука“ от температуры, согласно формулам (8.20)—(8.24).

потенциала, указанного в примечании на стр. 94, приведена на фиг. 12. Оказываются различными даже их значения при  $T=0$ .

Ниже мы еще раз вернемся к вопросу о скорости звука. Здесь мы отметим лишь, что ни одно из этих четырех определений не является обязательно правильным. Желательно далее убедиться, что физический смысл температурно зависящей частоты (8.19) оказывается довольно неопределенным, в то время как линейная экстраполяция к  $T=0$  дает закон дисперсии в гармоническом приближении. Возможно, что в различных экспериментах, таких, как измерение скорости звука, исследование рассеяния нейтронов или

рентгеновских лучей [43], будут обнаружены дисперсионные кривые, по-разному зависящие от температуры. Можно думать, что все кривые, экстраполированные линейно к  $T=0$ , опять-таки воспроизводят гармоническое поведение.

Строго говоря, эти проблемы связаны с динамическим поведением кристалла, а не со статическим, рассмотренным в предыдущих параграфах. Модули  $C^{\text{ad}}$  дают, разумеется, статическую характеристику, которая не обязательно должна быть связана со скоростью звука (ср. § 21 и 22).

## § 9. Калорическое уравнение состояния

Изложение вопроса о калорическом уравнении состояния потребует больше места по сравнению с изложением вопроса о термическом уравнении состояния из-за членов  $F_3$  и  $F_4$ , которые, согласно (7.6) и (7.10), следует теперь принять во внимание. Мы рассмотрим только проблему удельной теплоемкости. Как и в гармонической теории, температурная зависимость существенно определяется законом дисперсии для колебаний решетки. Естественно, что в данном случае еще труднее в явном виде учесть роль закона дисперсии. Поэтому мы рассмотрим только предельные случаи высоких и низких температур.

### а. Высокие температуры

В этом случае, разлагая  $\epsilon(\omega, T)$  в ряд по степеням  $\hbar\omega/kT$ , получаем [2, 6, 7]

$$\epsilon(\omega, T) = kT \left[ 1 + \frac{1}{12} \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 - \frac{1}{720} \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right)^4 + \dots \right], \quad (9.1a)$$

или

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{N} \sum_k \epsilon(\omega, T) = kT \left[ 1 + \frac{1}{12} \frac{\hbar^2 \bar{\omega}^2}{(kT)^2} - \frac{1}{720} \frac{\hbar^4 \bar{\omega}^4}{(kT)^4} + \dots \right]. \quad (9.1b)$$

Подставляя это в правую часть (7.6), находим

$$F_4 = N \frac{\hbar}{8f^2} (kT)^2 \left[ 1 + \frac{1}{6} \frac{\hbar^2 \bar{\omega}^2}{(kT)^2} - \frac{1}{720} \frac{\hbar^4 (\bar{2}\omega^4 - 5\bar{\omega}^2)}{(kT)^4} \right]. \quad (9.2)$$

Вычисление члена  $F_3$  оказывается несколько более трудоемким, но все же выполняется элементарно. Результат имеет вид (ср. приложение, § 23):

$$F_3 = -N \frac{g^2}{12f^3} (kT)^2 \left[ 1 + \frac{1}{240} \frac{\hbar^4 \bar{\omega}^2}{(kT)^4} + \dots \right]. \quad (9.3)$$

Здесь опущен член, не зависящий от температуры. Прибавив сюда соответствующее разложение для  $F_s$ , получим, согласно (4.24), следующее выражение для удельной теплоемкости на атом<sup>1)</sup>:

$$\begin{aligned} \frac{c_v}{k} = & 1 - \frac{1}{12} \frac{\hbar^2 \bar{\omega}^2}{(kT)^2} + \frac{1}{240} \frac{\hbar^4 \bar{\omega}^4}{(kT)^4} + \\ & + kT \left\{ \frac{g^2}{6f^3} \left[ 1 - \frac{1}{80} \frac{\hbar^4 \bar{\omega}^2}{(kT)^4} \right] - \frac{h}{4f^2} \left[ 1 + \frac{1}{240} \frac{\hbar^4 (2\bar{\omega}^4 - 5\bar{\omega}^2)}{(kT)^4} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (9.4)$$

Средние значения  $\bar{\omega}^2$  легко вычисляются. Для линейной цепочки в случае высоких температур ( $\bar{\epsilon} = kT$ ) и  $\sigma = 0$ , воспользовавшись равенствами (7.3) и (8.12), получаем

$$\begin{aligned} \bar{\omega}^2 = \frac{2f(l)}{M} = \frac{2\tilde{f}}{M} \left( 1 - \frac{\tilde{g}^2}{2\tilde{f}^3} kT \right), \\ \bar{\omega}^4 = \frac{6f^2(l)}{M^2} = \frac{6\tilde{f}^2}{M^2} \left( 1 - \frac{\tilde{g}^2}{\tilde{f}^3} kT \right). \end{aligned} \quad (9.5)$$

Естественно, в членах, уже содержащих ангармонические множители, не нужно учитывать различия между  $f(l)$  и  $\tilde{f}$ . На члене, линейном по температуре, разность между  $f(l)$  и  $\tilde{f}$  не сказывается, и при достаточно высоких температурах он равен

$$\frac{c_v}{k} = 1 + \frac{kT}{4\tilde{f}^2} \left( \frac{2\tilde{g}^2}{3\tilde{f}} - \tilde{h} \right). \quad (9.6)$$

Равенство (9.4) показывает, как происходит приближение к этой предельной форме. Видны также ангармонические эффекты.

<sup>1)</sup>  $(\partial\Phi_0/\partial T)_V = 0$ , поскольку  $l$  и, соответственно,  $V$  считаются при дифференцировании постоянными.

Таким образом, при высоких температурах получилась линейная зависимость от температуры. В нашем частном примере теплоемкость  $c_v$  оказывается больше классического значения  $c_v = k$ , вытекающего из закона Дюлонга и Пти, поскольку  $2\tilde{g}^2/3\tilde{f} > h$ . Последний результат весьма чувствителен к предположениям о виде потенциала.

#### б. Низкие температуры

Рассмотрим такие низкие температуры, при которых в гармоническом приближении применима дебаевская теория для описания фононного спектра (вообще говоря, это справедливо при температурах ниже примерно 5° К). Рассмотрим сначала вклад от

$$- \frac{T \partial^2 F_s}{\partial T^2} = \frac{\partial U_s}{\partial T}.$$

Он имеет такой же вид, как и в гармонической теории, но содержит параметры связи, относящиеся к средним положениям  $\bar{l}$ , а не к положениям покоя  $\tilde{l}$ , как в гармоническом приближении. Поскольку при низких температурах важен вклад от самых малых частот, для вычисления  $U_s$  можно пользоваться „упругим спектром“. Эту ситуацию удобней всего описывать с помощью дебаевского приближения, в котором температура Дебая определяется спектральным распределением низких частот. Тогда средняя энергия теплового движения<sup>1)</sup>

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{4} k\Theta + \frac{\pi^2}{6} \frac{kT^2}{\Theta} \quad (9.7)$$

<sup>1)</sup> В отличие от трехмерного случая при дебаевском спектре линейной цепочки спектральная плотность не зависит от  $\omega$

$$z(\omega) = \frac{1}{\omega_D},$$

где

$$\omega_D = \pi \left( \frac{\tilde{c}\tilde{l}}{M} \right)^{1/2},$$

а

$$\tilde{c} = \tilde{c}$$

есть модуль упругости в гармоническом приближении.

содержит „температуру Дебая“  $\Theta$ , зависящую от средних положений  $l$ . Последняя определяется равенством

$$k\Theta = \hbar\omega_D, \quad (9.8)$$

где

$$\omega_D = \pi \sqrt{\frac{f(l)}{M}}.$$

Согласно (8.12) и (8.13), мы имеем при  $\sigma = 0^1$ )

$$f(l) = \tilde{f} - \frac{\tilde{g}^2}{2\tilde{f}^2} \bar{\epsilon},$$

и, следовательно, при низких температурах, когда можно пренебречь членами с  $\tilde{g}^3$ ,

$$\begin{aligned} k\Theta &= \pi \hbar \sqrt{\frac{\tilde{f}}{M}} \left(1 - \frac{\tilde{g}^2}{4\tilde{f}^3} \bar{\epsilon}\right) = k\tilde{\Theta} \left(1 - \frac{\tilde{g}^2}{4\tilde{f}^3} \bar{\epsilon}\right) = \\ &= k\tilde{\Theta} \left(1 - \frac{\tilde{g}^2}{16\tilde{f}^3} k\tilde{\Theta}\right). \quad (9.9) \end{aligned}$$

Сюда следует добавить вклады от  $F_3$  и  $F_4$ . Для простоты при вычислении этих членов мы также будем пользоваться дебаевским спектром. В случае  $F_4$  такой прием довольно хорош. Действительно, эта величина зависит от температуры как  $U_s^2(T)$ , и соответствующий вклад в  $C_v$  есть

$$-2T \left[ U_s \left( \frac{dC_v^s}{dT} \right) + C_v^s(T) \right].$$

При низких температурах  $U_s$  и  $dC_v^s/dT$  стремятся к постоянным, а слагаемым  $C_v^s$ , пропорциональным  $T^2$ , можно пренебречь. Для производной  $dC_v^s/dT$  дебаевский спектр дает правильное значение; с другой стороны, для  $U_s$ , где играют роль не только малые частоты, получаются отклонения. В принципе значение  $U_s$  для линейной цепочки можно вычислить точно; этим, однако, нет смысла заниматься, поскольку

<sup>1)</sup> Величина  $\bar{\epsilon}$  есть внутренняя энергия в квазигармоническом приближении. Однако в данном случае можно пренебречь влиянием теплового расширения на  $\bar{\epsilon}$ , поскольку уже имеется множитель  $\tilde{g}^2$  (ср. примечание 1 на стр. 91). То же самое относится и к другим членам, содержащим множитель  $\tilde{g}^2$  или  $\tilde{h}$ .

при расчете  $F_3$  приходится делать еще более грубые приближения.

Подставляя результат (9.7) в правую часть равенств (7.6) и пренебрегая членами порядка выше  $T^2$ , получаем

$$F_4 = N \frac{\hbar}{8f^2} \left( \frac{1}{16} k^2 \Theta^2 + \frac{\pi^2}{12} k^2 T^2 + \dots \right). \quad (9.10a)$$

Вычисление  $F_3$  оказывается несколько более трудным (ср. приложение, § 23). Окончательный результат имеет вид

$$F_3 = -N \frac{g^2}{48f^3} \left( \frac{1}{8} k^2 \Theta^2 + \frac{\pi^2}{4} k^2 T^2 + \dots \right), \quad (9.10b)$$

где опять опущены высшие степени  $T$ . В пределах применимости наших приближений величины  $h$ ,  $g$ ,  $f$  и  $\Theta$  в  $F_3$  и  $F_4$  следует заменить на  $\tilde{h}$ ,  $\tilde{g}$ ,  $\tilde{f}$  и  $\tilde{\Theta}$ .

Для удельной теплоемкости на основании (9.7) и (9.10) получаем

$$\frac{c_v}{k} = \frac{\pi^2}{6} \frac{T}{\Theta} + \frac{\pi^2}{6} kT \left( \frac{\tilde{g}^2}{16\tilde{f}^3} - \frac{\tilde{h}}{8\tilde{f}^2} \right), \quad (9.11)$$

или, подставляя дебаевскую температуру  $\Theta$  из формулы (9.9),

$$\frac{c_v}{k} = \frac{\pi^2}{6} \frac{T}{\tilde{\Theta}} \left[ 1 + \frac{k\tilde{\Theta}}{8\tilde{f}^2} \left( \frac{\tilde{g}^2}{\tilde{f}} - \tilde{h} \right) \right]. \quad (9.12)$$

Таким образом, при очень низких температурах удельная теплоемкость линейной цепочки пропорциональна  $T$ , как и в гармоническом случае; единственное различие заключается в константе пропорциональности. Поэтому равенство (9.12) можно переписать в виде

$$\frac{c_v}{k} = \frac{\pi^2}{6} \frac{T}{\Theta_{\text{eff}}}, \quad (9.13a)$$

где эффективная температура Дебая есть

$$\Theta_{\text{eff}} = \tilde{\Theta} \left[ 1 - \frac{k\tilde{\Theta}}{8\tilde{f}^2} \left( \frac{\tilde{g}^2}{\tilde{f}} - \tilde{h} \right) \right] = \tilde{\Theta} \left[ 1 - \frac{\bar{\epsilon}_0}{2\tilde{f}^2} \left( \frac{\tilde{g}^2}{\tilde{f}} - \tilde{h} \right) \right]. \quad (9.13b)$$

Здесь

$$\bar{\epsilon}_0 = \frac{1}{4} k\tilde{\Theta}$$

есть, согласно (9.7), средняя нулевая энергия в гармоническом приближении. Совместное влияние эффектов нулевой энергии и ангармонизма вызывает различие между эффективной „температурой Дебая“  $\Theta_{\text{eff}}$  и значением  $\tilde{\Theta}$ , даваемым гармонической теорией. Практически всегда  $\Theta_{\text{eff}} < \tilde{\Theta}$  (ср. § 8, п. г).

#### в. Обсуждение результатов

Температуру Дебая  $\tilde{\Theta}$  в гармоническом приближении можно выразить через модуль упругости  $\tilde{C} = C^{\text{ad}} = C^{\text{is}} = \tilde{f}/\tilde{l}$  в гармоническом приближении с помощью соотношения (9.8)

$$\tilde{\Theta} = \frac{\pi\hbar}{k} \left( \frac{\tilde{f}}{M} \right)^{1/2} = \frac{\pi\hbar}{k} \left( \frac{\tilde{C}\tilde{l}}{M} \right)^{1/2}. \quad (9.14)$$

Можно спросить, остается ли это соотношение справедливым при учете ангармонизма. Иными словами, можно ли  $\Theta_{\text{eff}}$  вычислить по той же формуле (9.14), если заменить в ней  $\tilde{C}$  и  $\tilde{l}$  значениями  $C^{\text{ad}}$  и  $l$ , соответствующими ангармонической теории:

$$\Theta_{\text{eff}} \stackrel{?}{=} \frac{\pi\hbar}{k} \left( \frac{C^{\text{ad}}l}{M} \right)^{1/2} = \Theta_0. \quad (9.15)$$

Здесь

$$C^{\text{ad}} = C^{\text{is}}$$

есть значение модуля упругости, а  $l$  — значение постоянной решетки при  $T=0$ . Только при  $T=0$  можно ожидать, что дебаевское приближение окажется справедливым. Пользуясь равенствами (8.16) и (8.12), мы получаем при  $\sigma=0$

$$\Theta_0 = \tilde{\Theta} \left[ 1 - \frac{\epsilon_0}{4\tilde{f}^2} \left( \frac{3\tilde{g}^2}{2\tilde{f}} - \tilde{h} \right) \right], \quad (9.16)$$

что отличается от выражения (9.136) для  $\Theta_{\text{eff}}$ <sup>1)</sup>. Для потенциала, о котором шла речь в примечании на стр. 94, находим

$$\Theta_0 < \Theta_{\text{eff}} < \tilde{\Theta}. \quad (9.17)$$

<sup>1)</sup> Следует отметить, что различие разных выражений для  $\Theta$  не связано с использованием приближений при вычислении  $F$ . Действительно, члены в этих выражениях, содержащие  $\tilde{h}$ , являются точными, если  $\epsilon_0$  есть правильная нулевая энергия гармонического приближения (ср. замечание на стр. 102; величина  $\tilde{h}$  входит только в  $F_4$ ).

Эта цепь неравенств зависит от выбора конкретного вида потенциала.

На этом примере мы еще раз видим, какую осторожность следует проявлять при рассмотрении ангармонических эффектов. Очевидно, нельзя некритически применять в ангармонических условиях привычную теорию Дебая, основанную на гармоническом приближении. Во всех случаях оказывается, что удельная теплоемкость при низких температурах уже не определяется однозначно упругими постоянными.

В принципе величины  $\tilde{g}$  и  $\tilde{h}$  можно определить так. Построим эмпирические зависимости  $l(T)$  и  $C^{\text{ad}}(T)$  и путем экстраполяции линейного хода этих кривых при высоких температурах к  $T=0$  найдем значения  $\tilde{l}$  и  $\tilde{f}$ . Тогда можно определить постоянные ангармонизма,  $\tilde{g}$  и  $\tilde{h}$ , из разностей

$$l(0) - \tilde{l}$$

и

$$\tilde{C} - C^{\text{ad}}(0) = \frac{\tilde{f}}{\tilde{l}} - C^{\text{ad}}(0),$$

или (что еще лучше) по наклону кривых  $l(T)$  и  $C^{\text{ad}}(T)$  при высоких температурах (см. фиг. 9 и 10). Определенные таким образом величины  $\tilde{l}$ ,  $\tilde{f}$ ,  $\tilde{g}$  и  $\tilde{h}$  подставляются в формулу (9.136).

Тогда эффективная температура  $\Theta_{\text{eff}}$  должна совпасть с температурой Дебая, полученной из измерений удельной теплоемкости при низких температурах. К сожалению, линейную цепочку нельзя осуществить экспериментально и приходится обращаться к исследованию трехмерной решетки, где ситуация сложнее. Однако и в этом случае оказываются справедливыми многие соотношения, полученные для линейной цепочки.

В заключение приведем выражение для разности удельных теплоемкостей  $c_p - c_v$ , согласно принятой выше модели линейной цепочки. Оно получается из формулы (4.25), если учесть еще (8.13) и соотношение  $1/\alpha = \tilde{f}/\tilde{l}$ :

$$c_p - c_v = \frac{\tilde{g}^2}{4\tilde{f}^3} T (c_v^H)^2. \quad (9.18)$$

ТРЕХМЕРНАЯ РЕШЕТКА

§ 10. Свободная энергия

а. Свободная энергия беспараметрических решеток

Вопрос о свободной энергии в трехмерном случае достаточно будет рассмотреть кратко, поскольку существенные обстоятельства уже были проиллюстрированы при рассмотрении линейной цепочки.

Гамильтониан задачи имеет вид

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \Phi_3 + \Phi_4, \quad (10.1)$$

где отдельные слагаемые, выраженные через нормальные координаты, даются формулами (3.16) — (3.18). Формально они совпадают с соответствующими выражениями для линейной цепочки, только суммирование производится по двум индексам,  $\mathbf{k}$  и  $\lambda$ . Если ввести, согласно (3.15), операторы рождения и уничтожения,  $b_{\lambda}^{+\mathbf{k}}$  и  $b_{\lambda}^{\mathbf{k}}$ , то, повторяя расчет, проделанный для линейной цепочки, находим

$$F_4 = \frac{1}{8Ns} \sum_{\substack{\mathbf{k}\mathbf{k}' \\ \lambda\lambda'}} \frac{\Phi_{\lambda\lambda'}^{4\mathbf{k}\mathbf{k}'}}{\omega^2\omega'^2} \varepsilon(\omega, T) \varepsilon(\omega', T). \quad (10.2)$$

Здесь введены сокращенные обозначения:

$$\omega = \omega(\mathbf{k}, \lambda), \quad \omega' = \omega(\mathbf{k}', \lambda'), \quad \varepsilon = \hbar\omega \left( \bar{n} + \frac{1}{2} \right), \quad \bar{n} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}, \quad (10.3)$$

$$\Phi_{\lambda\lambda'}^{4\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \Phi_{\lambda}^{\mathbf{k}-\mathbf{k}\mathbf{k}'-\mathbf{k}'},$$

В отличие от случая линейной цепочки, выражение  $\Phi_{\lambda\lambda'}^{4\mathbf{k}\mathbf{k}'}/(\omega^2\omega'^2)$  зависит от индексов  $\mathbf{k}$  и  $\lambda$  и его нельзя вынести за знак суммы, как это было сделано в (7.6а).

Вычисление  $F_3$  также производится по аналогии с линейной цепочкой (ср. приложение, § 23). Результат имеет вид

$$F_3 = -\frac{\hbar^3}{48sN} \sum_{\substack{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}'' \\ \lambda\lambda'\lambda''}} \frac{|\Phi_{\lambda\lambda'\lambda''}^{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}''}|^2}{|\omega\omega'\omega''|} \left[ \frac{(\bar{n}+1)(\bar{n}'+1)(\bar{n}''+1) - \bar{n}\bar{n}'\bar{n}''}{\hbar(\omega+\omega'+\omega'')} + 3 \frac{(\bar{n}+1)(\bar{n}'+1)\bar{n}'' - \bar{n}\bar{n}'(\bar{n}''+1)}{\hbar(\omega+\omega'-\omega'')} \right], \quad (10.4a)$$

или, полагая

$$\varepsilon = \hbar\omega \left( \bar{n} + \frac{1}{2} \right), \quad \varepsilon_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega,$$

имеем

$$F_3 = -\frac{1}{48sN} \sum_{\substack{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}'' \\ \lambda\lambda'\lambda''}} \frac{|\Phi_{\lambda\lambda'\lambda''}^{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}''}|^2}{(\omega\omega'\omega'')^2} \left[ \frac{\varepsilon_0\varepsilon'_0\varepsilon''_0 + 3\varepsilon_0\varepsilon'\varepsilon''}{\varepsilon_0 + \varepsilon'_0 + \varepsilon''_0} + 3 \frac{2\varepsilon_0\varepsilon'\varepsilon'' - \varepsilon\varepsilon'\varepsilon_0 - \varepsilon_0\varepsilon'\varepsilon''}{\varepsilon_0 + \varepsilon'_0 - \varepsilon''_0} \right]. \quad (10.4б)$$

Квазигармонический вклад, как и в случае линейной цепочки, можно записать в виде

$$F_{qh} = \Phi_0 + F_s, \quad F_s = \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{k}\lambda} \ln \left( 2 \operatorname{sh} \frac{\beta\hbar|\omega(\mathbf{k}, \lambda)|}{2} \right). \quad (10.5)$$

Дальнейшее исследование производится таким же образом, как и в § 7, п. в. Перечислим здесь еще раз его основные результаты.

1. Для термического уравнения состояния достаточно квазигармонического приближения, поэтому можно принимать во внимание только член  $F_{qh}$ . При этом частоты  $\omega(\mathbf{k}, \lambda)$  следует считать зависящими от геометрии элементарной ячейки. Это относится и к случаю равновесного состояния при наличии внешних сил (ср. ниже).

2. В квазигармоническом приближении средние числа заполнения  $\bar{n}$  в адиабатических процессах остаются постоянными.

3. Слагаемые  $F_3$  и  $F_4$  надо учитывать только в калорическом уравнении состояния, в которое входит и энтропия.

б. *Вычисления свободной энергии произвольных структур* [38]

В § 5 было показано, как, вводя внешние силы  $K_J$ , можно вычислить свободную энергию  $F(\bar{X}_J, T)$  как функцию средних положений и температуры. Эта процедура нужна для вычисления свободной энергии структур общего вида, в то время как в простых и беспараметрических кристаллах средние положения задаются граничными условиями.

Согласно равенству (5.5), свободная энергия есть

$$F(\bar{X}_J, T) = G(K_J, T) + \sum_J K_J \bar{X}_J, \quad (10.6)$$

где

$$K_J = K_J(\bar{X}_J). \quad (10.6a)$$

Для дальнейшего удобно определить с помощью (10.6) функцию  $F_K(K_J, \bar{X}_J, T)$ , содержащую  $\bar{X}_J$  и  $K_J$  в качестве параметров:

$$F_K(K_J, \bar{X}_J, T) = G(K_J, T) + \sum_J K_J \bar{X}_J. \quad (10.7)$$

Она получается из соответствующей *статистической суммы состояний*, содержащей потенциал:

$$\Phi_K = \Phi(X_J) - \sum_J K_J (X_J - \bar{X}_J). \quad (10.8)$$

Обозначим смещения  $X_{J'} - \bar{X}_{J'}$  через  $q_{J'}$ :

$$q_{J'} = X_{J'} - \bar{X}_{J'}, \quad \Phi_K = \Phi(X_J) - \sum_J K_J q_{J'}. \quad (10.8a)$$

Условие (10.6a), необходимое для вычисления самой функции  $F$ , принимает тогда простой вид:

$$\frac{\partial F_K}{\partial K_J} = \bar{q}_J = 0. \quad (10.7a)$$

Оно означает, что величины  $\bar{X}_J$  представляют собой действительно средние значения координат.

Для вычисления *суммы состояний*, соответствующей потенциалу (10.8), следует разложить  $\Phi_K$  вблизи средних положений:

$$\Phi_K = \Phi_0 + \Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 + \Phi_4. \quad (10.9)$$

В отличие от примитивных решеток с силами, равными нулю, здесь член первого порядка, вообще говоря, отличен от нуля<sup>1)</sup>. Выражения для отдельных членов имеют вид

$$\begin{aligned} \Phi_0 &= \Phi(\bar{X}_{J'}), \quad \Phi_1 = \sum_J [\Phi_J(\bar{X}_{J'}) - K_J] q_J \\ \Phi_2 &= \frac{1}{2!} \sum_{JL} \Phi_{JL}(\bar{X}_{J'}) q_J q_L, \quad \Phi_3 = \frac{1}{3!} \sum_{JLM} \Phi_{JLM} q_J q_L q_M, \\ \Phi_4 &= \frac{1}{4!} \sum_{JLMN} \Phi_{JLMN} q_J q_L q_M q_N. \end{aligned} \quad (10.10)$$

В гармоническом приближении ( $\Phi_3 = \Phi_4 = 0$ ) параметры связи второго порядка не зависят от  $\bar{X}_J$ , а условие (10.7a) приобретает простую форму:

$$\Phi_J = K_J.$$

Это дает линейную связь между смещениями и силами. Тогда для свободной энергии в гармоническом приближении находим

$$F_h = \Phi_0(\bar{X}_J) + F_s(\omega_L, T), \quad (10.11)$$

где частоты не зависят от средних положений. Равновесная структура в отсутствие внешних сил определяется минимумом потенциальной энергии.

Приближенное вычисление  $F$  с учетом ангармонизма производится так же, как и в § 5, п. в, причем энергия возмущения имеет вид

$$W = \Phi_1 + \Phi_3 + \Phi_4. \quad (10.12)$$

Поскольку в гармоническом приближении  $\Phi_1 = 0$ , эту величину действительно можно считать возмущением. Мы рассмотрим только классический предельный случай. Учет квантовых эффектов не изменит общих выводов. По аналогии с (5.25б) получаем

$$F_K = F_{qh} + \bar{W}^h - \frac{1}{2} \beta [\bar{W}^{2h} - (\bar{W}^h)^2], \quad (10.13)$$

<sup>1)</sup> Если в исходном состоянии потенциальная энергия имеет минимум, то линейный член в (10.9) во всех случаях равен нулю. В однородно деформированной беспараметрической решетке, которую следует считать находящейся в состоянии теплового расширения, член  $\Phi_1$  тоже обращается в нуль из соображений симметрии (§ 2, п. е). В других решетках член  $\Phi_1$  не равен нулю из-за возможного относительного смещения подрешеток.

где  $F_{qh}$  есть по-прежнему результат квазигармонического приближения, совпадающий с (10.11), если считать частоты зависящими от средних положений. Поскольку средние от нечетных степеней смещений равны нулю, мы имеем

$$\overline{W^h} = \overline{\Phi_4^h} \quad (10.14a)$$

и

$$\overline{W^{2h}} = \overline{\Phi_1^{2h}} + 2\overline{\Phi_1\Phi_3^h} + \overline{\Phi_3^{2h}}. \quad (10.14b)$$

В принятом приближении следует пренебречь квадратом  $\Phi_4$ . Исключить  $K_J$  можно с помощью условия (10.7a)

$$\frac{\partial F_K}{\partial K_J} = 0,$$

или

$$\frac{\partial}{\partial K_J} (\overline{\Phi_1^{2h}} + 2\overline{\Phi_1\Phi_3^h}) = 0. \quad (10.15)$$

С учетом равенства (10.10) это условие принимает вид

$$\overline{\Phi_1 q_J^h} + \overline{\Phi_3 q_J^h} = \sum_{J'} (\Phi_{J'} - K_{J'}) \overline{q_{J'} q_J^h} + \overline{\Phi_3 q_J^h} = 0, \quad (10.15a)$$

откуда явствует, что  $\Phi_1$  порядка  $\Phi_3$ . Так же как и в § 7, п. в, можно показать, что для определения термической структуры, т. е. для вычисления производных от  $F$  по  $\overline{X}_J$ , достаточно учесть только член  $F_{qh}$ , а отброшенные при этом члены оказываются малыми. Таким образом, квазигармоническое приближение применимо и для вычисления средних положений в произвольных структурах. Частоты при этом определяются обычным образом — через параметры связи второго порядка, и, согласно сказанному выше, неважно, имеются ли параметры связи первого порядка или нет.

Поскольку при данном выводе мы не делали никаких предположений относительно вида структуры, наши результаты пригодны также для определения равновесных положений не только атомов в произвольных кристаллах, но также и молекул и дефектов в кристаллах, например вакансий, междоузельных внедрений и дислокаций. Для вычисления калорических данных следует рассматривать полностью выражение (10.13), так же как и в случае простых решеток.

## § 11. Термическое уравнение состояния

Свободная энергия в принципе дает все термические данные. В то время как в гармонической теории эти величины от температуры не зависят, при учете ангармонизма они становятся функциями температуры.

Первая теория этих эффектов была предложена Ми [10] и Грюнайзеном [44]. Позже Борн с сотрудниками [11—15, 46, 47] весьма детально исследовали температурную зависимость модулей упругости (ср. также [2]). Однако эта работа (так же как и ряд более поздних исследований) относится лишь к специальным моделям (простые кубические решетки с центральным взаимодействием) и к случаю высоких температур. Только в последние годы теория была обобщена на случай низких температур и более общих моделей [16, 17, 48—50].

В этом параграфе мы дадим более общую формулировку теории [20], а частные примеры рассмотрим в гл. VI. Термические величины, т. е. термические разложения и модули упругости, определяются первыми и вторыми производными от  $F_{qh}$  по деформации  $\mathcal{V}_{ik}^{\circ}$ . Производные от  $\Phi_0$  по деформации имеют такой же вид, как и в гармонической теории. Только здесь их следует вычислять в средних положениях атомов, в то время как там они вычислялись в положениях покоя, соответствующих минимуму потенциальной энергии.

Величина  $F_s$  зависит от средних положений  $A$  или от деформации  $\mathcal{V}^{\circ}$  только через частоты  $\omega(\mathbf{k}, \lambda)$ , определяемые по формуле (3.10). Мы рассмотрим только беспараметрические решетки. Согласно § 3, в выражении для  $\omega(\mathbf{k}, \lambda)$  от  $A$  зависят только параметры связи второго порядка  $\Phi_{ij}^{0h}$ .

По аналогии с § 8, п. а, пишем

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial F_s}{\partial \mathcal{V}_{ik}^{\circ}} \right)_T &= \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{k}\lambda} \frac{\partial}{\partial \mathcal{V}_{ik}^{\circ}} \ln \left( 2 \operatorname{sh} \frac{\beta \hbar |\omega|}{2} \right) = \\ &= \sum_{\mathbf{k}\lambda} \frac{1}{\omega} \frac{\partial \omega}{\partial \mathcal{V}_{ik}^{\circ}} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left( 2 \operatorname{sh} \frac{\beta \hbar |\omega|}{2} \right) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\lambda} \frac{\partial \ln \omega^2}{\partial \mathcal{V}_{ik}^{\circ}} \varepsilon(\omega, T). \end{aligned}$$

В отличие от линейной цепочки, производные  $\partial \ln \omega^2 / \partial \mathcal{V}_{ik}^{\circ}$ , вообще говоря, не независимы от  $\mathbf{k}$  и  $\lambda$  (такая независимость



имеет место только в исключительных случаях). Тем не менее мы и здесь заменим  $\omega^2$  в выражении  $\partial \ln \omega^2 / \partial \mathcal{V}_{ik}$  его спектральным средним  $\bar{\omega}^2$  (см. стр. 88). Средние такого типа легко вычисляются [1, 2]. С учетом равенств (3.10) и (3.6) получаем

$$\bar{\omega}^2 = \frac{1}{3sN} \sum_{\mathbf{k}\lambda} \omega^2(\mathbf{k}, \lambda) = \frac{1}{3s} \sum_{\mu l} \frac{\Phi_{ii}^{\mu\mu}}{M_{\mu}}, \quad (11.1a)$$

или, принимая во внимание формулу (2.11б),

$$\bar{\omega}^2 = -\frac{1}{3s} \sum_{\mu l} \frac{1}{M_{\mu}} \left( \sum_{\nu (\neq \mu)} \Phi_{ii}^{\mu\nu} \right). \quad (11.1б)$$

Таким образом, значение  $\bar{\omega}^2$  можно определить непосредственно через параметры связи, минуя вычисление всего спектра.

Оправдание этого приближения и оценка допускаемой погрешности будут проделаны в приложении (§ 24). Окончательно в принятом приближении находим

$$\left( \frac{\partial F_s}{\partial \mathcal{V}_{ik}} \right)_T = \frac{1}{2} \frac{\partial \ln \bar{\omega}^2}{\partial \mathcal{V}_{ik}} 3sN\bar{\epsilon}(T) = \frac{1}{2} \frac{\partial \ln \bar{\omega}^2}{\partial \mathcal{V}_{ik}} U_s. \quad (11.2)$$

Таким же путем получаются и нижеследующие соотношения:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial U_s}{\partial \mathcal{V}_{ik}} \right)_T &= \frac{1}{2} \frac{\partial \ln \bar{\omega}^2}{\partial \mathcal{V}_{ik}} (U_s - TC_v^s), \\ \left( \frac{\partial^2 F_s}{\partial \mathcal{V}_{ik} \partial \mathcal{V}_{jl}} \right)_T &= \left( \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \ln \bar{\omega}^2}{\partial \mathcal{V}_{ik} \partial \mathcal{V}_{jl}} + \frac{1}{4} \frac{\partial \ln \bar{\omega}^2}{\partial \mathcal{V}_{ik}} \frac{\partial \ln \bar{\omega}^2}{\partial \mathcal{V}_{jl}} \right) U_s - \\ &\quad - \frac{1}{4} \frac{\partial \ln \bar{\omega}^2}{\partial \mathcal{V}_{ik}} \frac{\partial \ln \bar{\omega}^2}{\partial \mathcal{V}_{jl}} TC_v^s. \end{aligned} \quad (11.3)$$

Производные при адиабатическом процессе равны:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial U_s}{\partial \mathcal{V}_{ik}} \right)_{\bar{n}} &= \frac{1}{2} \frac{\partial \ln \bar{\omega}^2}{\partial \mathcal{V}_{ik}} U_s, \\ \left( \frac{\partial^2 U_s}{\partial \mathcal{V}_{ik} \partial \mathcal{V}_{jl}} \right)_{\bar{n}} &= \left( \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \ln \bar{\omega}^2}{\partial \mathcal{V}_{ik} \partial \mathcal{V}_{jl}} + \frac{1}{4} \frac{\partial \ln \bar{\omega}^2}{\partial \mathcal{V}_{ik}} \frac{\partial \ln \bar{\omega}^2}{\partial \mathcal{V}_{jl}} \right) U_s. \end{aligned} \quad (11.4)$$

Ниже в качестве начального мы всегда будем выбирать равновесное состояние при наличии внешних сил, если

таковые имеются (ср. § 4, п. в и г). Тогда в квазигармоническом приближении условие равновесия (4.13б) есть

$$\left( \frac{\partial F_{qh}}{\partial \mathcal{V}_{ik}} \right)_T = \left( \frac{\partial \Phi_0}{\partial \mathcal{V}_{ik}} \right)_T + \frac{1}{2} \frac{\partial \ln \bar{\omega}^2}{\partial \mathcal{V}_{ik}} U_s = V_0 \sigma_{ik} = -V_0 p \delta_{ik}. \quad (11.5a)$$

Оно относится к случаю равномерного всестороннего сжатия и соответствует условию (8.10), определяющему межатомное расстояние  $l$  линейной цепочки.

Удобно рассматривать условия равновесия, исходя из требования минимальности потенциальной энергии. Для этого разложим  $F_{qh}$  вблизи положений покоя:

$$F_{qh} = \tilde{F}_{qh} + \sum_{ik} (\tilde{F}_{qh})_{ik} \tilde{\mathcal{V}}_{ik} + \frac{1}{2} \sum_{ikjl} (\tilde{F}_{qh})_{ik,jl} \tilde{\mathcal{V}}_{ik} \tilde{\mathcal{V}}_{jl} + \dots$$

Соответствующие разложения для  $\Phi$  и  $F_s$  имеют вид<sup>1)</sup>

$$\Phi = \Phi_0(\tilde{A}) + \frac{1}{2} NV_z \sum_{ikjl} \tilde{C}_{ikjl} \tilde{\mathcal{V}}_{ik} \tilde{\mathcal{V}}_{jl} + \dots$$

$$F_s = \tilde{F}_s + \frac{1}{2} \sum_{ik} U_s \left( \frac{\partial \ln \bar{\omega}^2}{\partial \mathcal{V}_{ik}} \right)_{\mathcal{V}=0} \tilde{\mathcal{V}}_{ik} + \dots$$

Входящие сюда величины  $\tilde{C}_{ik,jl}$  суть модули упругости в гармоническом приближении. Для определения теплового расширения  $\mathcal{V}_{ik}^{\text{th}}$  в отсутствие внешних напряжений функцию  $F_{qh}$  следует минимизировать по  $\mathcal{V}_{ik}$  при постоянном  $T$ . Согласно (4.14a),

$$\left( \frac{\partial F_{qh}}{\partial \tilde{\mathcal{V}}_{ik}} \right)_{T, z^{\text{th}}} = (\tilde{F}_{qh})_{ik} + \sum_{jl} (\tilde{F}_{qh})_{ik,jl} \mathcal{V}_{jl}^{\text{th}} = 0,$$

или

$$NV_z \sum_{jl} \tilde{C}_{ik,jl} \mathcal{V}_{jl}^{\text{th}} + \frac{1}{2} U_s \left( \frac{\partial \ln \bar{\omega}^2}{\partial \mathcal{V}_{ik}} \right)_{\mathcal{V}=0} = 0.$$

<sup>1)</sup> Условие равновесия в гармонической теории (условие минимума потенциальной энергии) имеет вид

$$\left( \frac{\partial \Phi_0}{\partial \mathcal{V}_{ik}} \right)_{A=\tilde{A}} = 0.$$

Оно определяет положения покоя  $\tilde{A}$ .

Все прочие члены, как и для линейной цепочки, пренебрежимо малы. Для рассмотрения внешних напряжений следует пользоваться соотношением (4.34). Но поскольку отклонения от положений покоя  $\vartheta$  и  $\vartheta'$  малы (порядка ангармонизма), условия (4.34) можно заменить в этом случае равенством

$$\frac{\partial F_{qh}}{\partial \vartheta_{ik}} = \tilde{V} \sigma_{ik}.$$

Тогда условия равновесия принимают вид

$$N\tilde{V}_z \sum_{jl} \tilde{C}_{ik, jl} \mathcal{V}_{jl}^{\text{th}} + \frac{1}{2} U_s^h \left( \frac{\partial \ln \bar{\omega}^2}{\partial \vartheta_{ik}} \right)_{\vartheta=0} = N\tilde{V}_z \sigma_{ik}.$$

Разрешая это уравнение относительно  $\mathcal{V}_{ik}^{\text{th}}$ , находим

$$\mathcal{V}_{ik}^{\text{th}}(T) = -\frac{3s}{2\tilde{V}_z} \sum_{jl} \tilde{C}_{ik, jl}^{-1} \frac{\partial \ln \bar{\omega}^2}{\partial \vartheta_{jl}} \bar{\varepsilon} + \sum_{jl} \tilde{C}_{ik, jl}^{-1} \sigma_{jl}. \quad (11.5б)$$

Тепловое расширение пропорционально внутренней энергии, и, следовательно, коэффициент теплового расширения пропорционален удельной теплоемкости.

Необходимо, конечно, помнить, что при выводе формулы (11.2) производная  $\partial \ln \bar{\omega}^2 / \partial \mathcal{V}_{ik}^{\text{th}}$  была заменена на  $\partial \ln \bar{\omega}^2 / \partial \mathcal{V}_{ik}$ . В противном случае мы получили бы вместо (11.5б) следующее выражение (при  $\sigma_{jl} = 0$ ):

$$\mathcal{V}_{ik}^{\text{th}}(T) = \frac{1}{N\tilde{V}_z} \sum_{jl} \tilde{C}_{ik, jl}^{-1} \sum_{k\lambda} \gamma_{jl}(\omega) \varepsilon(\omega, T). \quad (11.5в)$$

Соответственно тензор коэффициентов теплового расширения был бы равен

$$\alpha_{ik}(T) = \frac{1}{N\tilde{V}_z} \sum_{jl} \tilde{C}_{ik, jl}^{-1} \sum_{k\lambda} \gamma_{jl}(\omega) \frac{\partial \varepsilon(\omega, T)}{\partial T}. \quad (11.5г)$$

Здесь

$$\gamma_{jl}(\omega) = -\frac{1}{2} \frac{\partial \ln \bar{\omega}^2}{\partial \vartheta_{jl}} \quad (11.5д)$$

имеет смысл обобщенной, зависящей от частоты постоянной Грюнайзена (ср. примечание на стр. 136).

Наше приближение эквивалентно замене  $\gamma_{jl}(\omega)$  некоторым средним значением, не зависящим явно от температуры.

Разумность этого приближения будет продемонстрирована на ряде частных случаев в приложении, § 24. Следует, однако, отметить, что условия его применимости сильно зависят от природы вычисляемой величины, ибо точное среднее значение весьма чувствительно к тому, с каким весом входят величины  $\gamma_{jl}(\omega)$  [с весом  $\varepsilon(\omega, T)$  в (11.5в) или с весом  $\partial \varepsilon / \partial T$  в (11.5г)]. При высоких температурах весовой множитель  $\varepsilon(\omega, T)$ , входящий в (11.5в), от частоты не зависит, т. е. компоненты  $\gamma_{jl}$  усредняются с помощью спектрального распределения. При низких температурах следует принимать во внимание нулевую энергию

$$\varepsilon(\omega, 0) = \frac{1}{2} \hbar \omega.$$

Однако она, видимо, не изменяет существенно среднего значения, поскольку спектральное распределение достигает максимума при высоких частотах.

Однако в формуле (11.5г) дело может обстоять совсем иначе. Здесь при высоких температурах все весовые множители по-прежнему одинаковы, и характер усреднения обусловлен спектральным распределением. Однако при низких температурах имеется вклад *только* от малых частот. Если значения величин  $\gamma_{jl}$  при малых и больших частотах заметно различны или если „низкочастотные“ значения заметно отличаются от средних значений при высоких температурах  $T$ , то это проявляется при низких температурах в виде отклонений от нашего приближения (11.5г). Блэкмен [51] вычислил тепловое расширение при специальных предположениях относительно потенциала взаимодействия атомов. Он обнаружил, что для специальных моделей тепловое расширение может даже изменить знак и при низких температурах сделаться отрицательным. Такое поведение как будто бы обнаруживается у льда, который, видимо, имеет отрицательный коэффициент теплового расширения при низких температурах.

Адиабатические модули упругости, согласно (4.26), (4.36), (7.11) и (11.4), равны

$$\begin{aligned} V_0 C_{ik, l}^{\text{ad}} &= \left[ \frac{\partial^2 (\Phi_0 + U_s)}{\partial \vartheta_{ik} \partial \vartheta_{jl}} \right]_{\bar{n}} - p V_0 (\delta_{ij} \delta_{kl} + \delta_{il} \delta_{jk} - \delta_{ik} \delta_{jl}) = \\ &= \left( \frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial \vartheta_{ik} \partial \vartheta_{jl}} \right)_{\bar{n}} + \left( \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \ln \bar{\omega}^2}{\partial \vartheta_{ik} \partial \vartheta_{jl}} + \frac{1}{4} \frac{\partial \ln \bar{\omega}^2}{\partial \vartheta_{ik}} \frac{\partial \ln \bar{\omega}^2}{\partial \vartheta_{jl}} \right)_{\bar{n}} U_s - \\ &\quad - p V_0 (\delta_{ij} \delta_{kl} + \delta_{il} \delta_{jk} - \delta_{ik} \delta_{jl}). \quad (11.6) \end{aligned}$$

Все производные здесь вычисляются при условиях равновесия (11.5б). Член с  $\Phi_0$  опять-таки следует разложить, в данном случае — вплоть до членов, линейных по  $\bar{A} - \tilde{A}$ . Тогда первая часть есть модуль упругости в гармоническом приближении, а вторая — пропорциональна  $\bar{A} - \tilde{A}$  и, согласно (11.5), пропорциональна  $U_s$  и  $p$ . Производные от  $\ln \omega^2$  можно вычислять в гармоническом минимуме. Поэтому адиабатические модули упругости зависят от температуры как внутренняя энергия  $U_s$ . Следовательно, при „низких“ температурах они пропорциональны  $T^4$ , а при высоких — пропорциональны  $T$ . Из-за нулевой энергии влияние ангармонизма не исчезает и при  $T=0$ . Как и в линейной цепочке, экстраполяция высокотемпературной линейной зависимости к  $T=0$  дает значения модулей упругости в гармоническом приближении. Это детально проиллюстрировано на ряде примеров в гл. VI.

Выражение для разности модулей упругости немедленно следует из формул (11.3) и (11.4):

$$V_0(C_{ik,jl}^{ad} - C_{ik,jl}^{is}) = \frac{1}{4} \frac{\partial \ln \bar{\omega}^2}{\partial v_{ik}} \frac{\partial \ln \bar{\omega}^2}{\partial v_{jl}} TC_v^s \quad (11.7)$$

Эта разность пропорциональна  $T$  при высоких температурах,  $T^4$  при низких температурах и обращается в нуль при  $T=0$ . Опять-таки производные можно заменить их гармоническими значениями.

На опыте изотермические модули упругости определяются посредством статических измерений. К сожалению, насколько нам известно, температурная зависимость модулей упругости этими статическими методами не определялась.

Температурная зависимость всегда определяется посредством измерения скоростей звука, что дает адиабатические модули упругости (ср. § 21).

## § 12. Калорическое уравнение состояния

Здесь мы должны учесть члены  $F_3$  и  $F_4$  [см. (10.2) и (10.4)]. Это сравнительно легко сделать для высоких температур; подробные вычисления производились в ряде частных случаев [17, 39, 40]. Для удельной теплоемкости полу-

чается пропорциональное температуре добавочное слагаемое к значению, даваемому законом Дюлонга и Пти.

С другой стороны, влияние ангармонизма на удельную теплоемкость при низких температурах, в частности соотношение между температурой Дебая и модулями упругости, едва исследовалось [20]. В то время как при высоких температурах не обязательно знать детали спектра колебаний решетки [ср. § 9, п. а и аппроксимации, использованные в нижеследующих формулах (12.3)–(12.5)], поведение удельной теплоемкости при низких температурах существенно зависит от вида спектрального распределения.

В настоящем параграфе мы дадим общую теорию удельной теплоемкости; несколько примеров будут рассмотрены в гл. VII. В силу сложности получающихся выражений (ср. формулы для  $F_3$  и  $F_4$  в § 10) мы будем вынуждены использовать ряд приближений.

При высоких температурах можно заменить  $\epsilon(\omega, t)$  в формулах (10.2) или (10.4б) предельным значением (9.1а); отсюда, как и в § 9, п. а, немедленно получаем

$$C_v^3 = -T(F_3)_{TT} = \frac{k^2 T}{6sN} \sum_{\substack{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}'' \\ \lambda\lambda'\lambda''}} \frac{|\Phi_{\lambda\lambda'\lambda''}^{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}''}|^2}{\omega^2 \omega'^2 \omega''^2} \left[ 1 + \frac{\hbar^4 \omega^2 \omega'^2}{80 (kT)^4} \right], \quad (12.1a)$$

$$C_v^4 = -T(F_4)_{TT} = -\frac{k^2 T}{4sN} \sum_{\substack{\mathbf{k}\mathbf{k}' \\ \lambda\lambda'}} \frac{\Phi_{\lambda\lambda'}^4}{\omega^2 \omega'^2} \times \\ \times \left[ 1 + \frac{\hbar^4 \left( \frac{5}{2} \omega^2 \omega'^2 - \frac{1}{2} \omega^4 - \frac{1}{2} \omega'^4 \right)}{120 (kT)^4} \right], \quad (12.1b)$$

а вклад от  $F_5$  равен

$$C_v^5 = k \sum_{\mathbf{k}\lambda} \left[ 1 - \frac{1}{12} \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 + \frac{1}{240} \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right)^4 \right]. \quad (12.1в)$$

В выражениях для  $C_v^3$  и  $C_v^4$  все величины можно заменить их значениями, вычисленными при гармонических положениях атомов, в то время как  $\omega^2$  и  $\omega^4$  в выражении для  $C_v^5$

следует считать зависящими от разностей  $\bar{A} - \tilde{A}^1$ ). В классическом предельном случае формулы (12.1) дают

$$C_v = 3sNk \left\{ 1 + \frac{kT}{18s^2N^2} \left[ \sum_{\substack{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}'' \\ \lambda\lambda'\lambda''}} \left| \frac{\Phi_{\lambda\lambda'\lambda''}^{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}''}}{\omega\omega'\omega''} \right|^2 - \frac{3}{2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \frac{\Phi_{\lambda\lambda'}^{\mathbf{k}\mathbf{k}'}}{\omega^2\omega'^2} \right] \right\}, \quad (12.2)$$

т. е. удельная теплоемкость линейно зависит от температуры  $T$ .

Однако точное вычисление суммы в (12.2) очень сложно и возможно лишь в особых случаях (ср., например, [17]). Рассмотрим здесь две возможные аппроксимации; необходимые расчеты проделаны в приложении, § 25.

1. Квадраты частот  $\omega^2$ ,  $\omega'^2$  заменяются средними значениями по спектральному распределению,  $\overline{\omega^2} = \overline{\omega'^2}$ , и выносятся за знак суммы. Не следует, однако, выносить за знак суммы средние в виде  $(1/\overline{\omega^2})$ , поскольку такое усреднение обеспечило бы слишком большой перевес малых  $\mathbf{k}$ . В этом можно убедиться, например, на основании того, что для линейной цепочки среднее значение  $(1/\overline{\omega^2})$  расходится, хотя суммы в (12.2) существуют. Далее,

$$\sum_{\substack{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}'' \\ \lambda\lambda'\lambda''}} \left| \Phi_{\lambda\lambda'\lambda''}^{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}''} \right|^2 = N^2 \sum_{\substack{mn \\ \mu\nu\lambda}} \frac{\left| \Phi_{ijk}^{mn0} \right|^2}{M_\mu M_\nu M_\lambda}, \quad (12.3)$$

$$\sum_{\substack{\mathbf{k}\mathbf{k}' \\ \lambda\lambda'}} \Phi_{\lambda\lambda'}^{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = N^2 \sum_{\substack{m \\ \mu\nu}} \frac{\Phi_{ijj}^{m00}}{M_\mu M_\nu}.$$

Для линейной цепочки вычисление двух сумм в (12.2) дает

$$N^2 \left[ \frac{3}{4} \frac{g^2}{f^3} - \frac{3}{2} \frac{h}{f^2} \right].$$

<sup>1)</sup> Ср. (9.5), где эта зависимость имела место в случае линейной цепочки. Согласно этой формуле, выражения для  $\overline{\omega^2}$  и  $\overline{\omega^4}$  содержат постоянное слагаемое и слагаемое, пропорциональное  $T$ . Гармоническое значение получается, если положить  $T = 0$ .

в то время как путем точного расчета получаем

$$N^2 \left[ \frac{g^2}{f^3} - \frac{3}{2} \frac{h}{f^2} \right].$$

В случае линейной цепочки точный расчет возможен потому, что слагаемые в суммах в (12.2), согласно (7.3в) или (7.3г) зависят от  $\mathbf{k}$  только через символ Кронекера.

2. Числители и знаменатели в суммах усредняются отдельно (с учетом символов Кронекера) по волновым числам  $\mathbf{k}$  и по направлениям поляризации  $\lambda$ . Как показано в приложении, этот прием довольно хорош. Величину

$$\left| \frac{\Phi_{\lambda\lambda'\lambda''}^{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}''}}{\omega\omega'\omega''} \right|^2$$

можно заменить на

$$sP \sum_{\mathbf{m}} \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}' + \mathbf{k}'' - 2\pi B\mathbf{m}),$$

где

$$P = \frac{\sum_{\substack{hg \\ \mu\nu\lambda}} \left| \Phi_{ijk}^{0hg} \right|^2 / M_\mu M_\nu M_\lambda}{\sum_{\mathbf{h}} \left[ \sum_{\mu i} \Phi_{\mu i}^{0h} / M_\mu \right]^3}, \quad (12.4a)$$

а величину

$$\frac{\Phi_{\lambda\lambda'}^{\mathbf{k}\mathbf{k}'}}{\omega^2\omega'^2}$$

можно заменить на

$$sQ,$$

где

$$Q = \frac{\sum_{\mathbf{h}} \Phi_{ijj}^{00hh} / M_\mu M_\nu}{\left[ \sum_{\mu i} \Phi_{\mu i}^{00} / M_\mu \right]^2}. \quad (12.4b)$$

Очевидно, для линейной цепочки эти выражения должны давать точный результат

$$N^2 \left[ \frac{g^2}{f^3} - \frac{3h}{2f^2} \right].$$

поскольку в этом случае выражение под знаком суммы в (12.2) зависит от  $\mathbf{k}$  только через символ Кронекера.

Существенное различие между обоими приближенными методами состоит в том, что в первом методе, в отличие от второго, условия между  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k}'$ , содержащие символ Кронекера, не были учтены правильно. Для модели решетки с центральными силами между ближайшими соседями можно показать (ср. § 17), что относительная разность между результатами обоих методов порядка  $1/z^2$ , где  $z$  — число ближайших соседей. Можно думать поэтому (хотя и нелегко это доказать для трехмерного кристалла), что отличие приближенного значения от точного не слишком велико. Это отличие порядка 25% для линейной цепочки и должно быть соответственно гораздо меньше для трехмерного кристалла.

С помощью (12.4) мы получаем из (12.2)

$$C_v = 3sNk \left\{ 1 + \frac{kT}{18sN^2} \left[ P \sum_{\substack{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}'' \\ \lambda\lambda'\lambda''}} \sum_{\mathbf{m}} \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}' + \mathbf{k}'' - 2\pi B\mathbf{m}) - \frac{3}{2} Q \sum_{\substack{\mathbf{k}\mathbf{k}' \\ \lambda\lambda'}} 1 \right] \right\}.$$

Но

$$\sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{m}} \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}' + \mathbf{k}'' - 2\pi B\mathbf{m}) = 1$$

независимо от  $\mathbf{k}'$ ,  $\mathbf{k}''$ , поскольку  $\mathbf{k}$  пробегает все значения в пределах одной зоны Бриллюэна, и условия, когда символ Кронекера обращается в единицу, удовлетворяются в точности один раз. Окончательно для удельной теплоемкости при высоких температурах находим

$$C_v = 3sNk \left[ 1 + \frac{3}{2} skT \left( sP - \frac{1}{2} Q \right) \right]. \quad (12.5)$$

Аппроксимацией (12.4) уже можно пользоваться в общих выражениях (10.2) и (10.4). В результате в полной аналогии

с линейной цепочкой получается

$$F_3 = -\frac{P}{48N} \sum_{\substack{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}'' \\ \lambda\lambda'\lambda''}} \sum_{\mathbf{m}} \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}' + \mathbf{k}'' - 2\pi B\mathbf{m}) \times \\ \times \left( \frac{\varepsilon_0 \varepsilon'_0 \varepsilon''_0 + 3\varepsilon_0 \varepsilon' \varepsilon''}{\varepsilon_0 + \varepsilon'_0 + \varepsilon''_0} + 3 \frac{2\varepsilon_0 \varepsilon' \varepsilon'' - \varepsilon \varepsilon' \varepsilon'' - \varepsilon_0 \varepsilon'_0 \varepsilon''_0}{\varepsilon_0 + \varepsilon'_0 - \varepsilon''_0} \right), \quad (12.6)$$

$$F_4 = \frac{Q}{8N} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\lambda\lambda'} \varepsilon(\omega, T) \varepsilon(\omega', T) = \frac{Q}{8N} U_s^2.$$

Выражения (12.6) вычисляются так же, как и в случае линейной цепочки. Этот вопрос уже рассматривался выше для случаев высоких температур. Однако для случая низких температур мы, помимо уже упоминавшихся приближений, сделаем добавочное предположение о законе дисперсии колебаний решетки, без которого вычисление  $F_3$  было бы очень сложным.

Как и для линейной цепочки (ср. § 9, п. б), при исследовании предельного случая  $T \rightarrow 0$  мы используем дебаевскую спектральную плотность (6.22).

Тогда

$$U_s = 3sN\bar{\varepsilon} = \frac{9}{8} sNk\Theta + \frac{3\pi^4}{5} sN \frac{kT^4}{\Theta^3} \quad (12.7)$$

( $\hbar\omega_D = k\Theta$ ), откуда

$$F_4 = 3sN \frac{sQ}{8} \left( \frac{27}{64} k^2 \bar{\Theta}^2 + \frac{9\pi^4}{20} \frac{k^2 T^4}{\bar{\Theta}^2} + \dots \right). \quad (12.8)$$

В выражении для  $F_4$  мы заменили  $\Theta$  гармоническим значением  $\bar{\Theta}$ .

Вычисление  $F_3$  несколько сложнее, и мы рассмотрим его в приложении (§ 23). В результате имеем

$$F_3 = -3sN \frac{s^2 P}{8} \left( \frac{27}{64} k^2 \bar{\Theta}^2 + \frac{27\pi^4}{40} \frac{k^2 T^4}{\bar{\Theta}^2} + \dots \right). \quad (12.9)$$

Члены, содержащие степени  $T$  выше четвертой, отброшены, поскольку весь расчет справедлив только при самых низких температурах. Соответствующий вклад в удельную теплоемкость есть

$$C_v^3 + C_v^4 = 3sNk \left( s^2 P - \frac{2}{3} sQ \right) \frac{27}{10} \pi^4 \bar{\varepsilon}_0 \left( \frac{T}{\bar{\Theta}} \right)^3. \quad (12.10)$$

Здесь

$$\bar{\varepsilon}_0 = \frac{3}{8} k\tilde{\Theta}$$

— средняя нулевая энергия на осциллятор в гармоническом приближении.

Чтобы получить полную удельную теплоемкость, сюда нужно добавить вклад от  $F_s$  или  $U_s$ . Вклад от  $\Phi_0$  равен нулю, поскольку эта величина явно от температуры не зависит, а при вычислении  $C_v$  параметры  $\bar{A}$  считаются постоянными. В качестве  $U_s$  можно формально взять выражение (12.7), однако со следующей оговоркой: величину  $\Theta$  в (12.7) нельзя заменять на  $\tilde{\Theta}$ , поскольку  $\Theta$  выражается через параметры связи второго порядка, которые, согласно гл. I, выражаются через средние положения  $\bar{A}$ . Эти средние положения даже при абсолютном нуле содержат ангармоническую часть („тепловое“ расширение), которую следует учесть. Поэтому

$$\Theta = \tilde{\Theta} (1 - \bar{\varepsilon}_0 s P'), \quad (12.11)$$

где величина  $P'$  для нескольких случаев будет вычислена в гл. VII. Отсюда на основании (12.7) имеем

$$C_v^s = 3sNk \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 = 3sNk \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\tilde{\Theta}}\right)^3 (1 + 3\bar{\varepsilon}_0 s P') \quad (12.12)$$

и окончательно, с учетом (12.10),

$$\begin{aligned} C_v &= 3sNk \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \left[1 + \frac{27}{8} \bar{\varepsilon}_0 \left(\frac{8}{9} s P' + s^2 P - \frac{2}{3} s Q\right)\right] = \\ &= 3sNk \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\Theta_{\text{eff}}}\right)^3, \quad (12.13) \end{aligned}$$

где

$$\Theta_{\text{eff}} = \tilde{\Theta} \left[1 - \frac{9}{8} \bar{\varepsilon}_0 \left(\frac{8}{9} s P' + s^2 P - \frac{2}{3} s Q\right)\right]. \quad (12.14)$$

Таким образом, удельная теплоемкость при низких температурах, как и в гармонической теории, пропорциональна  $T^3$ . Однако коэффициент пропорциональности, т. е., по существу, „температура Дебая“, даже при самых низких температурах отличается от значения, даваемого гармонической теорией. Эти отличия (т. е. величины  $P'$ ,  $P$  и  $Q$ ) будут вычислены для нескольких примеров в гл. VII.

## ТЕРМИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ

### § 13. Параметры

В этой главе мы на ряде примеров рассмотрим температурную зависимость термических характеристик системы. Задача сводится к вычислению величин, фигурирующих в формулах (11.5), (11.7) в простейших случаях. Рассмотрим только кубические кристаллы, как это делалось в большинстве работ. Это вполне естественно, так как, за немногими исключениями, температурная зависимость модулей упругости измерялась только у кубических кристаллов (ср. табл. 5 и 6). Конечно, соответствующие вычисления столь же просто проводить и для других беспараметрических решеток. Для прочих беспараметрических решеток следует применять методы § 10, п. б.

Рассмотрим сначала модель объемноцентрированной и границентрированной кубических решеток с произвольными параметрами связи между ближайшими соседями. Конечно, такая модель не очень полезна, поскольку независимых параметров связи она всегда содержит больше, чем можно надеяться определить экспериментально.

Разумеется, эта трудность отсутствовала бы, если бы был известен потенциал взаимодействия между атомами. Однако, к сожалению, в большинстве случаев мы его не знаем (см. § 15 и 16), поэтому возникает необходимость в дополнительных предположениях.

Например, Стерн [17] предполагает, что для объемноцентрированных кубических решеток параметры связи  $\Phi_{ij}^{\text{mn}}$  не зависят от  $i, j, \dots$ <sup>1)</sup>. Это не означает, что силы

<sup>1)</sup> Сравнивая табл. 1—3 с уравнением (2') и стр. 790 статьи Стерна, находим, что

$$\begin{aligned} \alpha_3 = \gamma_3 = -\alpha; \quad \alpha'_4 = \beta'_4 = \gamma'_4 = \delta'_4 = 2\beta; \\ \alpha''_3 = \beta''_3 = \gamma''_3 = \delta''_3 = \varepsilon''_3 = \zeta''_3 = 6\gamma. \end{aligned}$$

где  $\alpha, \beta, \gamma$  — параметры связи по Стерну. Для границентрирован-

считаются центральными, хотя отклонения от центральности и невелики (ср. табл. 4). Против этой модели можно немедленно выдвинуть то возражение, что в гармоническом и даже в квазигармоническом приближении она приводит к неустойчивой решетке (см. § 13, п. в). Не выполняются также и условия для поворотов (2.9), выписанные для данного случая в явном виде в § 2, п. е. В остальном же эта модель описывает поведение натрия весьма хорошо.

Согласно (11.5в) и (11.6), выражения для постоянной решетки  $a$ , или расстояния между ближайшими соседями  $l$ , и для модулей упругости  $C_{ik,jl}^{ad}$  можно представить в виде [ср. (8.12) или (8.16)]:

$$l = \tilde{l}(1 + D_0\bar{\epsilon} - d_0p), \quad (13.1)$$

$$C_{ik,jl}^{ad} = \tilde{C}_{ik,jl}(1 - D_{ik,jl}\bar{\epsilon} + d_{ik,jl}p). \quad (13.2)$$

Здесь  $\tilde{l}$  — расстояние между ближайшими соседями,  $\tilde{C}_{ik,jl}$  — модули упругости (и то и другое — в гармоническом приближении),  $\bar{\epsilon}$  — средняя энергия на осциллятор ( $3sN\bar{\epsilon} = U_s$ ),  $p$  — внешнее давление. Величины  $D_0$ ,  $d_0$ ,  $D_{ik,jl}$ ,  $d_{ik,jl}$  зависят от типа кристалла или от рассматриваемой модели. В дальнейшем во всех случаях, где это не может привести к недоразумениям, мы будем пользоваться обозначениями Фохта для индексов модулей упругости:

$$ik \rightarrow \alpha; \quad jl \rightarrow \beta; \quad C_{ik,jl} \rightarrow c_{\alpha\beta}; \quad D_{ik,jl} \rightarrow D_{\alpha\beta}; \quad d_{ik,jl} \rightarrow d_{\alpha\beta}.$$

В табл. 5 и 6 приведены адиабатические модули упругости тех кубических и гексагональных кристаллов, для которых известна температурная зависимость модулей<sup>1)</sup>.

ной кубической решетки соответствующее предположение дает

$$\begin{aligned} \beta_2 = \gamma_2, \quad \alpha_2 = 0; \quad \alpha'_2 = \beta'_2 = \delta'_1; \quad \gamma'_2 = \epsilon'_2 = \alpha'_3 = \\ = \beta'_3 = \gamma'_3 = \delta'_3 = \epsilon'_3 = \zeta'_3 = \eta'_3 = 0; \quad \beta''_2 = \gamma''_2 = \epsilon''_2 = \eta''_2; \\ \alpha''_2 = \delta''_2 = \zeta''_2 = \eta''_2 = \kappa''_2 = 0. \end{aligned}$$

Эта решетка остается устойчивой и при данном выборе параметров, хотя условие для поворотов в этом случае, как и в случае объемноцентрированной решетки, не выполняется.

<sup>1)</sup> Насколько нам известно, температурная зависимость модулей упругости кристаллов, принадлежащих к другим кристаллографическим классам, измерялась только для  $\beta$ -Sn [52] (тетрагональный, 6 модулей) и для  $\alpha$ -U [53] (орторомбический, 9 модулей).

Таблица 5

Температурная зависимость адиабатических модулей упругости кубических кристаллов

	$C_{\alpha\beta}$	$-\frac{d \ln C_{\alpha\beta}}{dT}$	$\tilde{C}_{\alpha\beta}$	$D_{\alpha\beta k}$	$T, \text{ } \tilde{\theta}$
Al	11,25	0,41	13,35	0,47	300
	(10,79)	(0,39)	(12,01)	(0,30)	
	6,63	0,41	7,53	0,36	445
	(6,20)	(0,02)	(6,24)	(0,02)	(447)
	2,80	0,46	3,38	0,57	
	(2,84)	(0,53)	(3,52)	(0,58)	[97] ([98])
Cu	16,81	0,24	18,23	0,24	300
	(17,00)	(0,37)	(19,05)	(0,34)	
	12,10	0,15	12,74	0,15	356
	(12,31)	(0,28)	(13,52)	(0,27)	(354)
	7,54	0,34	8,60	0,38	
	(7,54)	(0,40)	(8,49)	(0,35)	[99, 100] ([98])
Ag	12,40	0,24	13,41	0,24	300
	9,37	0,16	9,87	0,16	231
	4,61	0,41	5,28	0,40	[101]
Au	19,23	0,18	20,40	0,19	300
	(18,60)	(0,21)	(19,58)	(0,17)	
	16,31	0,15	17,12	0,16	159
	(15,70)	(0,17)	(16,43)	(0,10)	(162)
	4,19	0,31	4,64	0,31	
	(4,20)	(0,38)	(4,65)	(0,32)	[101] ([98])
Cu <sub>3</sub> Au	18,25	0,15	19,27	0,17	300
	13,04	0,05	13,27	0,06	284
	6,77	0,38	7,65	0,37	[102] ([103])
Ni	22,61	0,22	26,28	0,19	700 Измерения
	14,73	0,09	15,72	0,09	474 выше точки
	10,79	0,33	13,37	0,27	Кюри $T_c = 636$ [113]

Продолжение табл. 5

	$C_{\alpha\beta}$	$-\frac{d \ln C_{\alpha\beta}}{dT}$	$\tilde{C}_{\alpha\beta}$	$D_{\alpha\beta}^k$	$T, \text{ } \tilde{\theta}$
Pb	4,95	0,44	5,63	0,39	300
	(4,84)	(2,02)	(7,08)	(1,02)	106
	4,23	0,28	4,59	0,26	(109)
	(4,08)	(2,06)	(6,04)	(1,04)	( [98] ) [115]
	1,49	1,07	1,97	0,81	
(1,46)	(1,64)	(2,04)	(0,95)		
Th	7,53	0,16	7,86	0,15	300
	4,89	-0,10	4,79	-0,07	166
	4,78	0,38	5,25	0,30	[104]
Li	1,34	1,02	1,72	0,98	195
	1,13	1,00	1,46	1,03	332
	0,96	1,05	1,28	1,12	[105]
Na	0,555	0,79	0,65	0,69	210
	0,425	0,75	0,49	0,65	155
	0,491	1,71	0,66 <sub>5</sub>	1,26	[58]
V	22,79	0,07	23,54	0,10	300
	11,87	0,03 <sub>4</sub>	12,00	0,03	403
	4,25	0,25	4,80	0,35	[106]
CuZn ( $\beta$ -латунь)	Разброс экспериментальных значений слишком велик			Фазовый переход при 741° K [114]	
Si	16,56	0,07 <sub>1</sub>	17,15	0,09 <sub>3</sub>	295
	6,39	0,09 <sub>1</sub>	6,71	0,13	653
	7,96	0,03 <sub>9</sub>	8,11	0,05 <sub>1</sub>	[107]
Ge	12,88	0,11	13,38	0,12	295
	4,83	0,14	5,05	0,14	375
	6,70	0,12	6,96	0,12	[107, 108]

Продолжение табл. 5

	$C_{\alpha\beta}$	$-\frac{d \ln C_{\alpha\beta}}{dT}$	$\tilde{C}_{\alpha\beta}$	$D_{\alpha\beta}^k$	$T, \text{ } \tilde{\theta}$
MgO	28,99	0,19	34,80	0,38	290
	8,57	0	8,57	0	1004
	15,49	0,09 <sub>6</sub>	16,78	0,17 <sub>5</sub>	[70]
AgBr	5,63	1,05	7,45	0,80	300
	3,30	0,53	3,83	0,46	150
	0,72	0,55	0,84	0,48	[109]
LiF	11,3	0,66			295
	4,5	-0,01			
	6,35	0,28			[72, 73]
LiF	6,2	1,53	15,43	0,72	770
	2,35	1,96	6,05	0,78	769
	5,35	0,37	7,00	0,30	[74]
LiCl	4,94	0,94	6,62	0,78	295
	2,28	0,15	2,41	0,16	440
	2,46	0,42	2,84	0,41	[72]
LiBr	3,94	1,02	5,08	0,83	295
	1,87	0,14	1,94	0,14	280
	1,93	0,46	2,18	0,42	[72]
LiJ	2,85	Измерения отсутствуют	(3,75)	(0,80)	295
	1,40		(1,47)	(0,12)	199
	1,35		(1,53)	(0,40)	[75]
			Оценки	Оценки	
NaF	9,70	0,64	12,10	0,59	295
	2,43	-0,18	2,26	-0,22	510
	2,81	0,21	3,04	0,22	[72]
NaCl	4,94	0,80			295
	1,29	-0,17			
	1,27	0,27			[72, 76, 77]



Продолжение табл. 5

	$C_{\alpha\beta}$	$-\frac{d \ln C_{\alpha\beta}}{dT}$	$\tilde{C}_{\alpha\beta}$	$D_{\alpha\beta}^k$	$T, \text{ } \tilde{\theta}$
NaCl	4,15	0,74	6,20	0,67	500
	1,2 ÷ 1,4	(-0,2)	1,00 ÷ 1,20	0 ÷ -0,4	326
	1,2	0,33	1,36	0,24	[70, 78]
NaBr	4,01	0,85	5,07	0,69	295
	1,09	-0,10	1,06	-0,11	223
	0,99	0,20	1,05	0,19	[72]
NaJ	3,03	0,94	3,96	0,78	295
	0,88	-0,66	0,78	-0,51	170
	0,74	0,22	0,80	0,31	[71, 72, 79]
KF	6,56	0,73	8,16	0,63	295
	1,46	-0,27	1,33	-0,32	334
	1,25	0,21	1,34	0,21	[72]
KCl	4,07	0,86	5,15	0,71	295
	0,66	-0,56	0,56	-0,48	240
	0,63	0,2 ÷ 0,3	0,68	0,27	[70, 72, 80]
KBr	3,48	0,78 ÷ 0,85	4,38	0,68	295
	0,58	-0,4 ÷ -0,8	0,50	-0,33	177
	0,51	0,23 ÷ 0,3	0,54	0,35	[72, 81]
KJ	2,74	0,92	3,47	0,71	295
	0,45	-0,9 ÷ -1,3	0,25	-2,66	132
	0,37	0,2 ÷ 0,28	0,38	0,18	[72, 80]
RbF	5,53	0,78	6,88	0,65	295
	1,40	-0,15	1,33	-0,16	228
	0,93	0,19	0,98	0,18	[72]
RbCl	3,63	0,87	4,60	0,70	295
	0,62	-0,57	0,51	-0,70	171
	0,47	0,23	0,50	0,22	[72]

Продолжение табл. 5

	$C_{\alpha\beta}$	$-\frac{d \ln C_{\alpha\beta}}{dT}$	$\tilde{C}_{\alpha\beta}$	$D_{\alpha\beta}^k$	$T, \text{ } \tilde{\theta}$
RbBr	3,16	0,89	4,00	0,71	295
	0,50	-0,70	0,39	-0,90	138
	0,38	0,23	0,41	0,22	[72]
RbJ	2,58	0,95	3,32	0,75	295
	0,37	-0,87	0,27	-1,19	111
	0,28	0,21	0,30	0,20	[72]
CsF	Измерения отсутствуют				
CsCl	3,64	0,42	4,10	0,38	295
	0,92	0,93	1,18	0,74	168
	0,80	1,29	1,11	0,94	[110]
CsBr	3,05	0,34	3,42	0,35	295
	0,78	1,27	1,08	0,88	151
	0,74	1,16	1,06	1,00	[110, 82]
CsJ	2,45	0,44	2,77	0,39	295
	0,71	0,81	0,88	0,66	127
	0,62	1,30	0,86	0,63	[110]
NH <sub>4</sub> Br	3,38	0,44	3,84	0,40	318 Фазовый
	0,91	1,17	1,24	0,88	223 переход при
	0,67	1,75	1,06	1,15	$T = 235^\circ \text{ K}$
					[110]
NaClO <sub>3</sub>	4,89	1,52	7,22	1,07	295
	1,17	3,78	3,04	3,30	234
	1,39	-0,25	1,08	-0,28	(258)
		(+ 0,63)	(1,40)	(+ 0,54)	[111, 112]
NaBrO <sub>3</sub>	6,23	1,19	8,55	0,90	295
	2,41	1,25	3,35	0,93	247
	1,53	0,59	1,81	0,52	[112]

Таблица 6

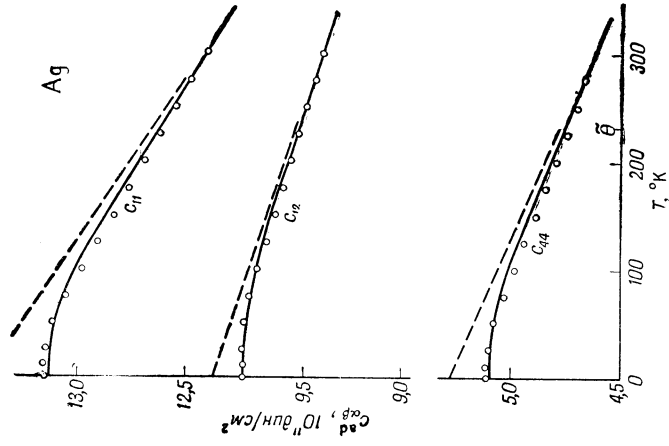
Температурная зависимость адиабатических модулей упругости гексагональных кристаллов

	$C_{\alpha\beta}$	$-\frac{d \ln C_{\alpha\beta}}{dT}$	$\tilde{C}_{\alpha\beta}$	$D_{\alpha\beta}^k$	$T, \tilde{\Theta}$
Be	29,23	0,22	44,73	0,53	300
	33,64	0,17	46,31	0,42	1780
	2,67	0,25	4,64	0,65	
	(1,40)	(-1,14)	(-6,84)	(1,87)	
	16,25	0,20	24,33	0,51	[116]
Mg	5,94	0,30	6,66	0,33	300
	6,16	0,34	7,02	0,38	394
	2,56	0,09	2,62	0,07	
	2,14	0,08	2,19	0,07	
	1,64	0,56	1,98	0,51	[117]
Zn	16,35	0,45	18,67	0,39	300
	6,34	0,27	7,20	0,36	318
	3,64	0,14	3,74	0,08	
	5,30	0,28	5,69	0,22	
	3,87	0,78	5,04	0,73	[118, 119]
Cd	11,52	0,66	13,65	0,51	300
	5,12	0,47	5,93	0,45	216
	3,97	0,09	4,08	0,09	
	4,11	0,04	4,16	0,04	
	2,03	0,94	2,58	0,72	[120]
Y	7,79	0,32	8,59	0,30	300
	7,69	0,18	8,16	0,18	262
	2,85	0,14	2,97	0,13	
	2,10	-0,76	1,70	-0,63	
	2,43	0,41	2,81	0,43	[121]

Во втором столбце даны экспериментальные значения адиабатических модулей в единицах  $10^{11} \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-3}$  в последовательности (сверху вниз)  $c_{11}$ ,  $c_{12}$ ,  $c_{44}$  для кубических и  $c_{11}$ ,  $c_{33}$ ,  $c_{12}$ ,  $c_{13}$ ,  $c_{44}$  для гексагональных кристаллов. В третьем столбце приведены измеренные значения относительного температурного изменения модулей упругости  $-d \ln C_{\alpha\beta}/dT$  (в  $10^{-3} \text{ град}^{-1}$ ). Четвертый и пятый столбцы содержат соответствующие значения  $\tilde{C}_{\alpha\beta}$  и  $D_{\alpha\beta}^k$ , экстраполированные согласно формуле (13.2). Последний столбец дает следующие данные (сверху вниз): температуру, при которой измерялись величины во втором и третьем столбцах (в °К), температуру Дебая  $\tilde{\Theta}$  (в °К), вычисленную с помощью экстраполированных данных четвертого столбца, и ссылку на экспериментальную работу. Для кубических кристаллов температура Дебая  $\tilde{\Theta}$  вычислена по методу Квимби и Саттона [41] и табулирована у Лейбфрида [2]. Де Лоней [54] и Маркус<sup>1)</sup> предложили другой метод расчета  $\tilde{\Theta}$ . Все три значения  $\tilde{\Theta}$ , вычисленные с помощью трех разных методов, находятся в превосходном согласии (различие менее 1%). Для гексагональных кристаллов использовались данные таблицы Уалкотта [55].

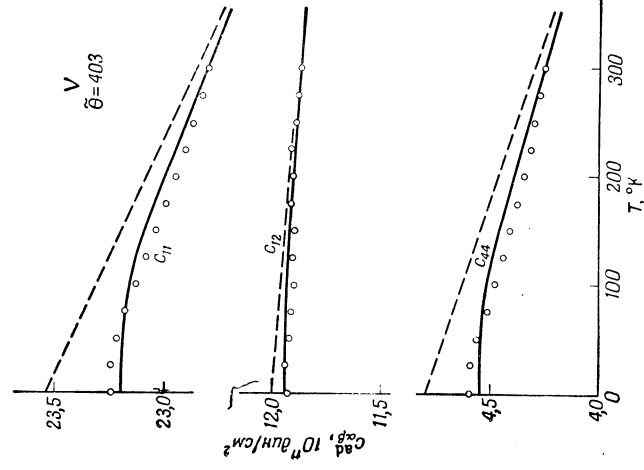
В формуле (13.2) от температуры зависит только средняя энергия  $\bar{\epsilon}$ . Для вычисления ее мы пользуемся дебаевским спектром. Тогда с помощью значений  $\tilde{C}_{\alpha\beta}$ ,  $kD_{\alpha\beta}$  и  $\tilde{\Theta}$  табл. 5 и 6 можно определить температурную зависимость упругих констант во всем интервале температур. Несколько примеров на фиг. 13а—13д демонстрируют довольно хорошее согласие с экспериментом. Расхождения между „теорией“ и экспериментом обусловлены, с одной стороны, тем, что дебаевский спектр дает довольно плохое приближение, а с другой стороны, разбросом экспериментальных данных. Однако общие тенденции можно ясно проследить. Следует еще раз подчеркнуть, что величина  $\tilde{\Theta}$  (шестой столбец)— это не та температура Дебая, которая определяет удельную теплоемкость при  $T \rightarrow 0$  (ср. § 9, п. в и § 19).

<sup>1)</sup> Marcus P. M., частное сообщение.



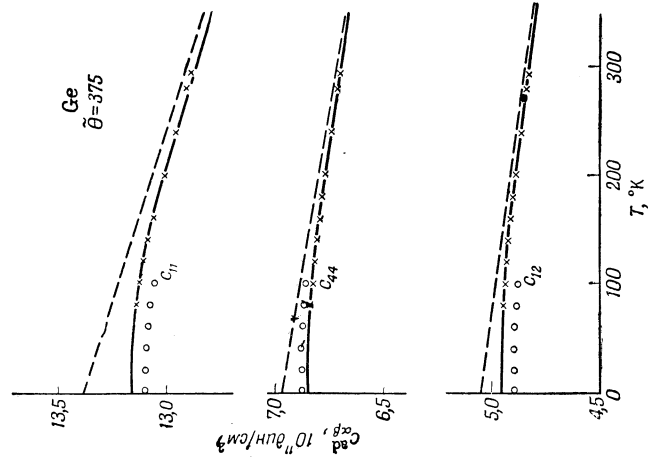
Ф и г. 13а. Адиабатические модули упругости серебра [101].

о — экспериментальные значения; сплошная линия — расчет в предположении дебаевского спектра; пунктирная — линейная экстраполяция.



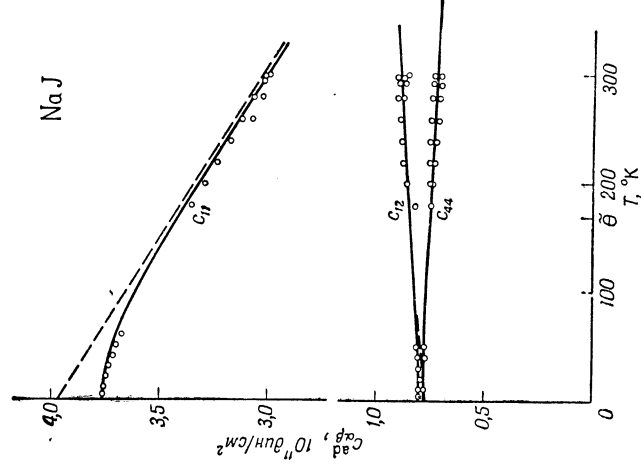
Ф и г. 13б. Адиабатические модули упругости ванадия [106].

Обозначения те же, что и на фиг. 13а.



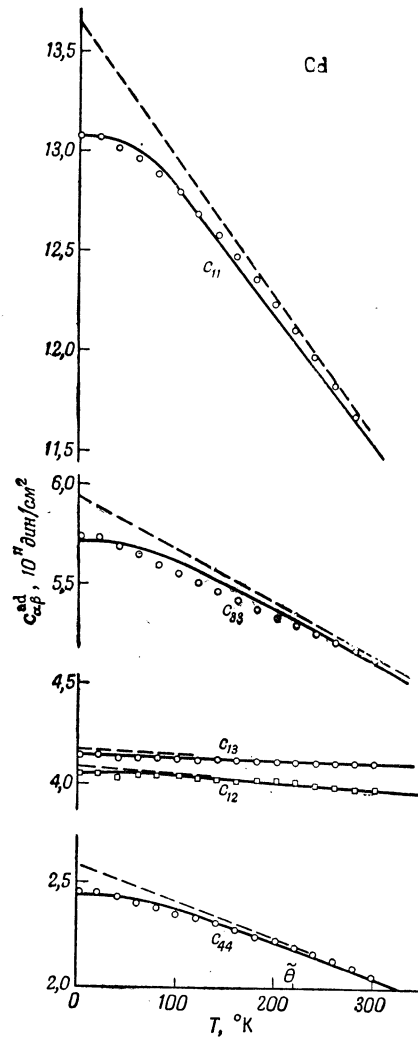
Ф и г. 13в. Адиабатические модули упругости германия [107, 108].

о, х — экспериментальные значения. Прочие обозначения те же, что и на фиг. 13а.



Ф и г. 13г. Адиабатические модули упругости иодистого натрия [71, 72, 79].

Обозначения те же, что и на фиг. 13а.



Фиг. 13д. Адиабатические модули упругости кадмия [120].

Обозначения те же, что и на фиг. 13а.

### а. Тепловое расширение

В кубических кристаллах тепловое расширение изотропно, и средние положения определяются величиной  $l(T)$ . Производные по  $\mathcal{V}_{ik}$  здесь можно заменить производными по  $l$ . Суммируя диагональные члены в формуле (11.5а) и пользуясь соотношением

$$\sum_{i=1}^3 \frac{\partial}{\partial \mathcal{V}_{ii}} = 3V \frac{d}{dV} = l \frac{d}{dl},$$

мы получаем

$$\frac{d\Phi_0}{dl} = -\frac{1}{2} \frac{d \ln \bar{\omega}^2}{dt} U_s - \frac{3}{l} V_0 p. \quad (13.3)$$

Вводя удельные величины, относящиеся к одной элементарной ячейке,

$$\Phi_z = \frac{\Phi_0}{N}, \quad V_z = \frac{V_0}{N}, \quad U_s = 3sN\bar{\epsilon}$$

(для простых решеток  $s=1$ ), мы можем переписать это соотношение в виде

$$\frac{d\Phi_z}{dl} = -\frac{3s}{2} \frac{d \ln \bar{\omega}^2}{dt} \bar{\epsilon} - \frac{3}{l} V_z p. \quad (13.3a)$$

Как было установлено в § 11, все величины в правой части (13.3а) можно брать в положении минимума ( $\tilde{l}$ ); левая часть содержит вдобавок разность  $l - \tilde{l} = \delta l$ , которую надлежит вычислить. Разлагая  $\Phi_z(l)$  вблизи минимума потенциальной энергии и принимая во внимание, что

$$\left. \frac{d\Phi_z}{dl} \right|_{l=\tilde{l}} = 0 \quad \text{и} \quad \left. \frac{d^2\Phi_z}{dl^2} \right|_{l=\tilde{l}} = \frac{9\tilde{V}_z}{\tilde{\chi} \tilde{l}^2},$$

где  $\tilde{\chi}$  — коэффициент всестороннего сжатия в гармоническом приближении, получаем

$$\Phi_z(l) = \Phi_z(\tilde{l}) + \frac{9\tilde{V}_z}{2\tilde{\chi} \tilde{l}^2} \delta l^2. \quad (13.4)$$

Далее, на основании (11.1) и табл. 1,

$$\bar{\omega}^2 = \frac{1}{3M} \sum_i \Phi_{ii}^{00} = \frac{\alpha_0}{M}. \quad (13.5)$$

Подставляя выражения (13.4) и (13.5) в (13.3а), находим

$$\delta l = -\frac{s}{6} \frac{\tilde{\chi} \tilde{l}^2}{\tilde{V}_z \alpha_0} \frac{d\alpha_0}{dl} \varepsilon - \frac{1}{3} \tilde{\chi} \tilde{l} p, \quad (13.6)$$

или, сравнивая это с (13.1),

$$D_0 = -\frac{s}{6} \frac{\tilde{\chi} \tilde{l}}{\tilde{V}_z \alpha_0} \frac{d\alpha_0}{dl}; \quad d_0 = \frac{1}{3} \tilde{\chi}. \quad (13.7)$$

Величина  $d\alpha_0/dl$  (равно как и производные от прочих параметров связи по постоянной решетки) всегда берется при  $l = \tilde{l}$ . Это будет молчаливо предполагаться и ниже.

До сих пор мы рассматривали только кубические кристаллы (у которых тепловое расширение изотропно), однако никаких предположений о числе взаимодействующих соседей не делалось. Необходимость в подобном предположении возникает лишь при вычислении производной  $d\alpha_0/dl$  в различных частных случаях. Поскольку, согласно опытным данным, величина  $l(T)$  обычно растет с температурой, производная  $d\alpha_0/dl$  должна быть отрицательной, так как все прочие величины положительны. Вводя постоянную Грюнайзена<sup>1)</sup>

$$\gamma = -\frac{\tilde{l}}{6\alpha_0} \frac{d\alpha_0}{dl} > 0, \quad (13.8a)$$

получаем для  $D_0$  хорошо известное соотношение

$$D_0 = \frac{s\gamma\tilde{\chi}}{\tilde{V}_z} \quad (13.8б)$$

(ср. [2, 17, 46—50]). При сравнении с экспериментом следует пользоваться для  $\tilde{\chi}$  и  $\tilde{l}$  их значениями по гармонической теории. Эти значения получаются путем экстраполяции линейной температурной зависимости  $\chi^{\text{ад}}(T)$  и  $l(T)$  из области

<sup>1)</sup> Постоянная Грюнайзена обычно определяется как

$$-\gamma J = \frac{V_z}{\omega_J} \frac{d\omega_J}{dV_z} = \frac{l}{3\omega_J} \frac{d\omega_J}{dl} = \frac{l}{6\omega_J^2} \frac{d\omega_J^2}{dl},$$

т. е. она, вообще говоря, еще зависит от  $J$ . По нашему определению  $\gamma$  от  $J$  не зависит, поскольку мы заменили  $\omega_J^2$  его средним значением.

Таблица 7

Данные, необходимые для вычисления термического уравнения состояния в случае взаимодействия между ближайшими соседями

	Объемноцентрированная кубическая решетка	Гранецентрированная кубическая решетка
$\tilde{a}$	$2\tilde{l}/\sqrt{3}$	$\sqrt{2}\tilde{l}$
$\tilde{V}_z$	$\tilde{a}^3/2 = 4\tilde{l}^3/3\sqrt{3}$	$\tilde{a}^3/4 = \tilde{l}^3/\sqrt{2}$
$\frac{1}{\tilde{\chi}}$	$-\frac{2}{3\tilde{a}}(4\gamma_3 - \alpha_3)$	$-\frac{4}{3\tilde{a}}(2\gamma_2 - \alpha_2)$
$\gamma$	$\frac{\tilde{a}}{12} \frac{a'_4 + 2\gamma'_4}{\alpha_3}$	$\frac{\tilde{a}}{12} \frac{\alpha'_2 + \delta'_2 + \varepsilon'_2}{2\beta_2 + \alpha_2}$
$\alpha_0$	$-8\alpha_3$	$-4(2\beta_2 + \alpha_2)$
$\frac{d\alpha_0}{da}$	$4(\alpha'_4 + 2\gamma'_4)$	$4(\alpha'_2 + \delta'_2 + \varepsilon'_2)$
$\frac{d^2\alpha_0}{da^2}$	$2(\alpha''_3 + 2\beta''_3 + 2\varepsilon''_3 + 4\gamma''_3)$	$2(\beta''_2 + \gamma''_2 + \delta''_2 + \varepsilon''_2 + 2\gamma''_2) + 4K^*$
$\frac{d\alpha_3}{da}$	$-\frac{1}{2}(\alpha'_4 + 2\beta'_4)$	$\frac{d\alpha_2}{da} = -(\gamma'_2 + 2\alpha'_3 + 2\beta'_3)$
$\frac{d\gamma_3}{da}$	$-\frac{1}{2}(\beta'_4 + \gamma'_4 + \delta'_4)$	$\frac{d\beta_2}{da} = -\frac{1}{2}(\alpha'_2 + \beta'_2 - 2\alpha'_3 - 4\beta'_3 + 2\gamma'_3)$
		$\frac{d\gamma_2}{da} = -\frac{1}{2}(\beta'_2 + \delta'_2 - 2\beta'_3 - 2\delta'_3 - 2\varepsilon'_3 - 2\gamma'_3)$

\*)  $K = \Phi_{1111}^{00hh'} + 2\Phi_{1112}^{00hh'} + \Phi_{1132}^{00hh'} + 2\Phi_{2211}^{00hh'} + 2\Phi_{2212}^{00hh'} + 2\Phi_{2231}^{00hh'} + 2\Phi_{2232}^{00hh'}$ , где  $\mathbf{h} = 101$ ,  $\mathbf{h}' = 110$ . Эти параметры связи в табл. 4 не приведены. Ниже они нам не понадобятся.

высоких температур к  $T=0$  (ср. со случаем линейной цепочки, § 8, п. г). Методы расчета  $\gamma$  и  $d\alpha_0/dl$  кратко изложены в приложении, § 26.

В табл. 7 представлены результаты для объемноцентрированной и гранецентрированной кубических решеток со взаимодействующими ближайшими соседями. Как явствует из табл. 7, по нашей модели

$$\frac{d\alpha_0}{dl} = -8 \frac{d\alpha_3}{dl},$$

что, по-видимому, не соответствует истинному положению вещей. Однако это кажущееся противоречие немедленно разрешается, если учесть условие для трансляций (2.11) или условие  $\beta'_4 = \gamma'_4$ , выведенное в § 2, п. е. То же самое относится и к гранецентрированной кубической решетке. Здесь еще раз видно, сколь важно учитывать соотношения симметрии и инвариантности, оперируя с произвольными параметрами связи.

Следует также заметить, что, приняв во внимание примечание на стр. 123, мы получаем в точности то же значение, что и в работе Стерна, где постоянная Грюнайзена обозначена через  $\gamma'$ .

#### б. Модули упругости

Разделив равенство (11.6) на  $V_0 = NV_z$  и вычислив производную от логарифма, получаем следующее выражение для модулей упругости:

$$C_{ik,jl}^{ad} = \frac{1}{V_z} \frac{\partial^2 \Phi_z}{\partial \mathcal{V}_{ik} \partial \mathcal{V}_{jl}} + \frac{3s}{2\bar{\omega}^2 V_z} \left( \frac{\partial^2 \bar{\omega}^2}{\partial \mathcal{V}_{ik} \partial \mathcal{V}_{jl}} - \frac{1}{2\bar{\omega}^2} \frac{\partial \bar{\omega}^2}{\partial \mathcal{V}_{ik}} \frac{\partial \bar{\omega}^2}{\partial \mathcal{V}_{jl}} \right) \bar{\varepsilon} - p (\delta_{ij} \delta_{kl} + \delta_{il} \delta_{jk} - \delta_{ik} \delta_{jl}). \quad (13.9)$$

Как уже отмечалось в § 11, все величины во втором члене, содержащем  $\bar{\varepsilon}$ , можно заменить их гармоническими средними ( $l = \tilde{l}$  и т. д.), в то время как первое слагаемое следует разложить вплоть до членов первого порядка по  $\delta l$ .

Рассмотрим сначала это первое слагаемое. Оно имеет такой же вид, как и выражение для модулей упругости в гармоническом приближении, где положения покоя  $\tilde{l}$  за-

менены средними положениями  $\tilde{l}$ . Принимая во внимание формулу (13.1), имеем

$$\begin{aligned} \frac{1}{V_z} \frac{\partial^2 \Phi_z}{\partial \mathcal{V}_{ik} \partial \mathcal{V}_{jl}} &= C_{ik,jl}(\tilde{l}) + \frac{dC_{ik,jl}}{dl} \delta l = \\ &= C_{ik,jl}(\tilde{l}) + (D_0 \bar{\varepsilon} - d_0 p) \tilde{l} \frac{dC_{ik,jl}}{dl}. \end{aligned} \quad (13.10)$$

Гармонические модули

$$C_{ik,jl}(\tilde{l}) = \tilde{C}_{ik,jl} = \tilde{c}_{\alpha\beta}$$

вычисляются просто (ср., например, [1, 2, 56, 57]). Точно так же с помощью табл. 7 легко вычислить и производные  $d\tilde{c}_{\alpha\beta}/dl$ .

Подставляя (13.10) в (13.9) и принимая во внимание (13.6) — (13.8), мы получаем для адиабатических модулей общее выражение вида (13.2), где

$$\begin{aligned} \tilde{V}_z \tilde{C}_{ik,jl} D_{ik,jl} &= - \left[ \frac{3}{2\bar{\omega}^2} \frac{\partial^2 \bar{\omega}^2}{\partial \mathcal{V}_{ik} \partial \mathcal{V}_{jl}} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{3}{4(\bar{\omega}^2)^2} \frac{\partial \bar{\omega}^2}{\partial \mathcal{V}_{ik}} \frac{\partial \bar{\omega}^2}{\partial \mathcal{V}_{jl}} + \gamma \tilde{x} \tilde{l} \frac{dC_{ik,jl}}{dl} \right], \end{aligned} \quad (13.11)$$

$$\tilde{C}_{ik,jl} d_{ik,jl} = - \left[ \delta_{ij} \delta_{kl} + \delta_{il} \delta_{jk} - \delta_{ik} \delta_{jl} + \frac{1}{3} \tilde{x} \tilde{l} \frac{dC_{ik,jl}}{dl} \right].$$

Вычисление  $\partial \bar{\omega}^2 / \partial \mathcal{V}_{ik}$ , ... несколько громоздко и потому приведено в приложении, § 26. Результаты его для нашей модели даны в табл. 8.

#### в. Рассмотрение специальной модели (натрий)

Из очень сложных выражений (13.11) трудно извлечь какие-либо конкретные выводы. Из формул (13.1) и (13.2) видна только общая зависимость от температуры и давления, но для получения количественных результатов необходим численный расчет коэффициентов в (13.11). Даже при учете взаимодействия одних только ближайших соседей получается, вообще говоря, так много параметров связи, что их нельзя определить экспериментально. Стерн [17] уменьшил число этих параметров, постулировав, что величины  $\Phi_{ij}^{0m}$  не зависят от  $i, j, \dots$ . Эта модель оказывается неустойчивой, поскольку в ней модуль сдвига  $(c_{11}^{ad} - c_{12}^{ad})/2$  обращается в нуль даже в квазигармоническом приближении.

Таблица 8

Модули упругости и их производные по деформации  
в случае взаимодействия между ближайшими соседями

	Объемноцентрированная кубическая решетка	Гранецентрированная кубическая решетка
$\tilde{a} \tilde{c}_{11}$	$-2\alpha_3$	$-4\beta_2$
$\tilde{a} \tilde{c}_{12}$	$-2(2\gamma_3 - \alpha_3)$	$-2(2\gamma_2 - \beta_2 - \alpha_2)$
$\tilde{a} \tilde{c}_{44}$	$-2\alpha_3$	$-2(\beta_2 + \alpha_2)$
$a \frac{dc_{11}}{da}$	$\alpha'_4 + 2\beta'_4 + 2\alpha_3/a$	$2\alpha'_2 + 2\beta'_2 - 4\alpha'_3 - 8\beta'_3 +$ $+ 4\gamma'_3 + 4\beta_2/a$
$a \frac{dc_{12}}{da}$	$-\alpha'_4 + 2\gamma'_4 + 2\delta'_4 +$ $+ 4\gamma_3/a - 2\alpha_3/a$	$-\alpha'_2 + \beta'_2 - 2\gamma'_2 + 2\delta'_2 - 2\alpha'_3 -$ $- 2\gamma'_3 - 4\delta'_3 - 4\epsilon'_3 - 8\zeta'_3 -$ $- 2\alpha_2/a - 2\beta_2/a + 4\gamma_2/a$
$a \frac{dc_{44}}{da}$	$\alpha'_4 + 2\beta'_4 + 2\alpha_3/a$	$\alpha'_2 + \beta'_2 + 2\gamma'_2 + 2\alpha'_3 - 4\beta'_3 +$ $+ 2\gamma'_3 + 4\zeta'_3 + 2\alpha_2/a +$ $+ 2\beta_2/a$
$\frac{3M}{4a} \frac{\partial \bar{\omega}^2}{\partial \gamma_{11}}$	$\alpha'_4 + 2\gamma'_4$	$\alpha'_2 + \delta'_2 + \epsilon'_2$
$\frac{3M}{4a} \frac{\partial \bar{\omega}^2}{\partial \gamma_{12}}$	0	0
$\frac{3M}{2a^2} \frac{\partial^2 \bar{\omega}^2}{\partial \gamma_{11}^2}$	$\alpha''_3 + 2\beta''_3 - 2\alpha'_4/a -$ $- 4\gamma'_4/a$	$\beta''_2 + \gamma''_2 + \delta''_2 - \frac{2}{a}(\alpha'_2 + \delta'_2 +$ $+ \epsilon'_2) + 2K_{11} *$
$\frac{3M}{2a^2} \frac{\partial^2 \bar{\omega}^2}{\partial \gamma_{11} \partial \gamma_{22}}$	$2\zeta''_3 + \epsilon''_3$	$\gamma''_2 + \frac{1}{2} \delta''_2 + K_{12} *$
$\frac{3M}{2a^2} \frac{\partial^2 \bar{\omega}^2}{\partial \gamma_{12}^2}$	$2\zeta''_3 + \epsilon''_3$	$\gamma''_2 + \frac{1}{2} \delta''_2 + K_{44} *$

\*)  $K_{11} = \Phi_{1111}^{00hh'} + 2\Phi_{2211}^{00hh'}$ ,  
 $K_{12} = 2\Phi_{1112}^{00hh'} + \Phi_{1132}^{00hh'} + 2\Phi_{2212}^{00hh'} + 2\Phi_{2231}^{00hh'} + 2\Phi_{2232}^{00hh'}$ ,  
 $K_{44} = 2\Phi_{1121}^{00hh'} + \Phi_{1123}^{00hh'} + 2\Phi_{2221}^{00hh'} + 2\Phi_{2213}^{00hh'} + 2\Phi_{2223}^{00hh'}$ ,  
 где  $\mathbf{h} = 101$ ,  $\mathbf{h}' = 110$  (ср. табл. 7).

В объемноцентрированных кубических кристаллах со взаимодействующими ближайшими соседями с учетом условий (2.9) и (2.11) для поворотов и трансляций число независимых параметров уменьшается до четырех. Эту модель мы рассмотрим несколько более детально.

Выберем в качестве независимых параметров  $\alpha_3$ ,  $\gamma_3$ ,  $\alpha'_4$ ,  $\alpha''_3$ . Условия, налагаемые на параметры связи второго и третьего порядка, даны в § 2, п. е. Для параметров четвертого порядка условие для трансляций (2.11) дает

$$\Phi_{ijkl}^{000h} + \Phi_{ijkl}^{00hh} = 0. \quad (13.12)$$

Параметры связи, содержащие один индекс  $\mathbf{h}$ , выражаются через параметры, приведенные в табл. 3. Условие для поворотов (2.9) приводит к равенствам

$$\alpha''_3 - \zeta''_3 = \frac{2}{a}(2\beta'_4 + \gamma'_4), \quad \delta''_3 - \zeta''_3 = -\frac{4}{a}\delta'_4,$$

$$\beta''_3 - \zeta''_3 = \frac{2}{a}(\alpha'_4 - 2\beta'_4), \quad \gamma''_3 - \zeta''_3 = \frac{2}{a}(\alpha'_4 - \gamma'_4 - \beta'_4), \quad \epsilon''_3 - \delta''_3 = 0, \quad (13.13)$$

где

$$l = \frac{\sqrt{3}}{2} a.$$

Отсюда

$$\beta'_4 = \gamma'_4 = \alpha'_4 + \frac{4\gamma_3}{a},$$

$$\delta'_4 = \alpha'_4 + \frac{6\gamma_3}{a},$$

$$\beta''_3 = \gamma''_3 = \alpha''_3 - \frac{8\alpha'_4}{a} - \frac{40\gamma_3}{a^2}, \quad (13.14)$$

$$\delta''_3 = \epsilon''_3 = \alpha''_3 - \frac{10\alpha'_4}{a} - \frac{48\gamma_3}{a^2},$$

$$\zeta''_3 = \alpha''_3 - \frac{6\alpha'_4}{a} - \frac{24\gamma_3}{a^2}.$$

В формулах (13.14) шесть оставшихся параметров связи четвертого порядка выражены с помощью (13.13) через один

независимый параметр связи четвертого порядка  $\alpha'_4$  и параметры связи низшего порядка. С учетом этих соотношений получаем

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tilde{x}} &= -\frac{2}{3\tilde{a}}(4\gamma_3 - \alpha_3), & \gamma &= \frac{\tilde{a}}{12\alpha_3} \left( 3\alpha'_4 + \frac{8\gamma_3}{a} \right), \\ D_0 &= \frac{2}{\tilde{a}^3} \tilde{\gamma} \tilde{x}, & d_0 &= \frac{1}{3} \tilde{x}, & \tilde{c}_{11} D_{11} &= -\frac{\tilde{x}}{6\tilde{a}^2 \alpha_3} (B_1 + B_2 + B_4), \\ & & \tilde{c}_{12} D_{12} &= -\frac{\tilde{x}}{6\tilde{a}^2 \alpha_3} (B_1 + B_3 + B_4), \\ & & \tilde{c}_{44} D_{44} &= -\frac{\tilde{x}}{6\tilde{a}^2 \alpha_3} (B_1 + B_2), \end{aligned} \quad (13.15)$$

где

$$\begin{aligned} B_1 &= 9\alpha_4'^2 + 12\alpha_3''\gamma_3 - 3\alpha_3''\alpha_3, \\ B_2 &= -\frac{40\alpha_4'\gamma_3}{a} + \frac{28\alpha_4'\alpha_3}{a} - \frac{320\gamma_3^2}{a^2} + \frac{112\gamma_3\alpha_3}{a^2}, \\ B_3 &= \frac{8\alpha_4'\gamma_3}{a} + \frac{16\alpha_4'\alpha_3}{a} - \frac{192\gamma_3^2}{a^2} + \frac{80\gamma_3\alpha_3}{a^2}, \\ B_4 &= \left( \frac{4\gamma_3}{\alpha_3} - 1 \right) \left( \frac{3}{2}\alpha_4'^2 + \frac{8\alpha_4'\gamma_3}{a} + \frac{32\gamma_3^2}{3a^2} \right). \end{aligned}$$

Изменение модуля всестороннего сжатия под действием давления есть

$$\frac{d}{dp} \frac{1}{x^{\text{ад}}} = -\frac{1}{\tilde{x}^2} \frac{d\tilde{x}^{\text{ад}}}{dp} = -\tilde{x} \left[ \alpha_4' + \frac{4}{9x} (16\gamma_3 - \alpha_3) \right]. \quad (13.16)$$

Эта модель может оказаться приближенно справедливой для натрия, где опыт дает  $c_{11} = c_{44}$  (ср. табл. 8). В табл. 9 собраны экспериментальные данные Квимби и Зигеля [58] и Свенсона [59]. Квимби и Зигель измеряли температурную зависимость постоянных решетки и упругих характеристик. Табл. 9 содержит значения, полученные линейной экстраполяцией данных их измерений к  $T=0$ , а также значения  $D_{\alpha\beta}$ , вычисленные по наклону кривых (см. фиг. 14 и 15). Свенсон измерил коэффициент изменения постоянных решетки

(объема) с давлением. Отсюда по формулам (13.1) и (13.7) определяется значение  $\tilde{x}$ . Оно существенно отличается от

Таблица 9  
Упругие характеристики и параметры связи для натрия

	По Квимби и Зигелю [58]	По Свенсону [59]
$\tilde{a}$ , $10^{-8}$ см	4,206	
$D_0 = 2\tilde{\gamma}\tilde{x}/\tilde{a}^3$ , $10^{11}$ эрг $^{-1}$	4,986	
$\tilde{c}_{11}$ , $10^{11}$ дин/см $^2$	0,65	(0,88)
$\tilde{c}_{12}$ , $10^{11}$ дин/см $^2$	0,49	(0,66)
$\tilde{c}_{44}$ , $10^{11}$ дин/см $^2$	0,665	(0,90)
$1/\tilde{x} = 1/3 d_0$	0,54	0,73
$D_{11}$ , $10^{11}$ эрг $^{-1}$	49,6	
$D_{12}$ , $10^{11}$ эрг $^{-1}$	47,4	
$D_{44}$ , $10^{11}$ эрг $^{-1}$	91,5	
$\gamma$	1,00	1,35
$\alpha_3$ , $10^3$ дин/см	-1,37	-1,85
$\gamma_3$ , $10^3$ дин/см	-1,20	-1,62
$\alpha_4'$ , $10^{11}$ дин/см $^2$	-0,54	-1,35
$\alpha_3''$ (по $D_{11}$ ), $10^{19}$ дин/см $^3$	-3,2	-3,0
$\alpha_3''$ (по $D_{12}$ ), $10^{19}$ дин/см $^3$	-1,4	+0,2
$\alpha_3''$ (по $D_{44}$ ), $10^{19}$ дин/см $^3$	-5,9	-7,5

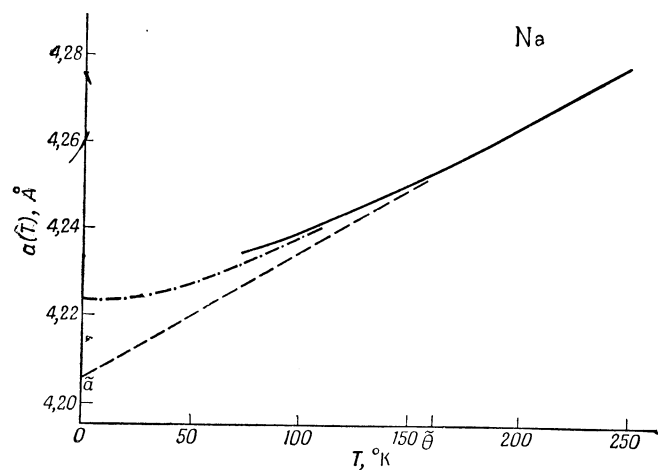
значения, полученного Квимби и Зигелем. В табл. 9 приведены также параметры связи, определенные из этих данных в предположении, что значения  $c_{\alpha\beta}$  по Свенсону больше значений по Квимби и Зигелю в такое же число раз, как и соответствующие значения  $1/\tilde{x}$ . Различия между теми и другими весьма велики,



Однако гораздо серьезней оказываются трудности из-за различия значений  $\alpha_3''$ , связанного с различием в наборах констант. Наша модель дает, разумеется, грубое приближение<sup>1)</sup>, однако, как видно из общих соотношений (13.11), в квазигармоническом приближении для кубических кристаллов

$$\tilde{c}_{44}D_{44} < \tilde{c}_{11}D_{11}.$$

Это и должно быть так, поскольку в обоих случаях первый и третий члены лишь незначительно отличаются друг от

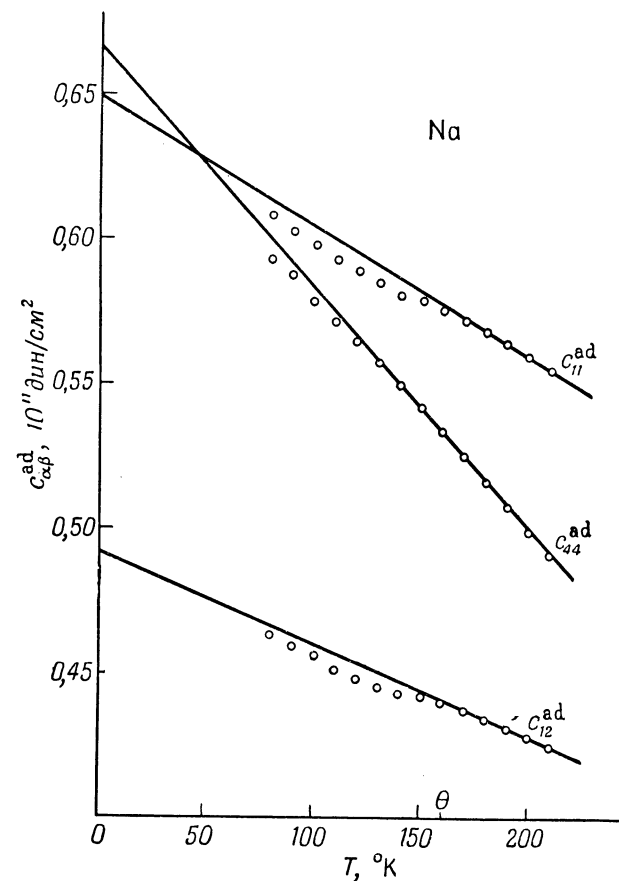


Фиг. 14. Зависимость постоянной решетки натрия от температуры.

Сплошная линия — по Кримби и Зигелю [58]; пунктирная — линейная экстраполяция к  $T=0^\circ\text{K}$ ; штрих-пунктирная линия — результат расчета по формуле (13.1) в предположении дебаевского спектра с характеристической температурой  $\theta=155^\circ\text{K}$ .

друга, а второй член у  $D_{44}$  отсутствует, а у  $D_{11}$  положителен. Это подтверждается существующими данными (натрий со-

<sup>1)</sup> Расстояние между следующими после ближайших соседями только в 1,15 раза больше расстояния между ближайшими соседями.



Фиг. 15. Модули упругости натрия.

Линии подогнаны под экспериментальные точки Кримби и Зигеля [58] и экстраполированы к  $T=0^\circ\text{K}$ .

ставляет *единственное* исключение). Эти экспериментальные данные также свидетельствуют, что во всех случаях, опять-таки за исключением натрия, значения  $c_{44}$  (а также и  $\tilde{c}_{44}$ , полученное путем линейной экстраполяции) меньше  $c_{11}$  (см.

фиг. 15)<sup>1)</sup>. Линейная экстраполяция, естественно, включает в себе некоторую неопределенность, приводящую к соответствующим неопределенностям в значениях параметров связи в табл. 9. Нужно поэтому проявлять осторожность в суждении о надежности численных данных.

Пригодность теории, в частности квазигармонического приближения, — это, конечно, другой вопрос. Для высоких температур ( $T > \Theta$ ) теория дает линейную связь между  $c_{\alpha\beta}$  и  $T$ . Она, вообще говоря, хорошо подтверждается на опыте. Каждое следующее приближение дает отклонения от линейной зависимости. Другая существенная аппроксимация состоит в замене  $d \ln \omega^2/dl$  на  $d \ln \bar{\omega}^2/dl$ . Последствия ее, вообще говоря, трудно предсказать, однако вносимые ею изменения не должны быть столь большими, чтобы существенно изменить результаты. Желательно более точное исследование других моделей, как экспериментальное, так и теоретическое, однако здесь мы не будем этим заниматься и далее рассмотрим более детально лишь случай центрального взаимодействия.

### § 14. Центральные силы

Если между атомами действуют только центральные силы, то соотношения, приведенные в предыдущих параграфах, во многих случаях можно упростить и рассмотреть более полно. Поэтому почти во всех работах, посвященных ангармонизму [11—16, 46—50], рассматривается только центральное взаимодействие. Эта аппроксимация должна быть хороша для благородных газов в твердом состоянии, а также для ионных кристаллов (щелочно-галогидных соединений), где

<sup>1)</sup> Модули сдвига щелочных металлов были впервые вычислены теоретически К. Фуксом [60] (ср. также работы [2] и [57]). Согласно Фуксу,

$$\tilde{c}_{44} = \frac{0,742e^2}{\tilde{a}^4}, \quad \tilde{c}_{11} - \tilde{c}_{12} = \frac{0,199e^2}{\tilde{a}^4},$$

или для нашего значения  $\tilde{a}$

$$\tilde{c}_{44} = 0,547 \cdot 10^{11} \text{ дин/см}^2, \quad \tilde{c}_{11} - \tilde{c}_{12} = 0,147 \cdot 10^{11} \text{ дин/см}^2.$$

Эти величины очень хорошо согласуются с абсолютными значениями, приводимыми Квимби и Зигелем.

большая часть взаимодействия, видимо, обусловлена центральными силами.

Потенциальная энергия взаимодействия  $\varphi_{\mu\nu}(\mathbf{R}_{\mu\nu}^h)$  между двумя частицами  $\nu^0$  и  $\mu^h$  зависит только от расстояния между ними:

$$\mathbf{R}_{\mu\nu}^h = |\mathbf{A}h + \mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu|.$$

Тогда потенциальная энергия, отнесенная к элементарной ячейке, есть

$$\Phi_z = \frac{1}{2} \sum'_{\substack{h \\ \mu\nu}} \varphi_{\mu\nu}(\mathbf{R}_{\mu\nu}^h), \quad (14.1)$$

а значение  $\bar{\omega}^2$  определяется из соотношения

$$3s\bar{\omega}^2 = \sum_{\nu i} \frac{1}{M_\nu} \Phi_{\nu i}^{00} = - \sum'_{\substack{h \\ \mu\nu}} \frac{1}{M_\nu} \Phi_{\nu i}^{h0} = \\ = \sum'_{\substack{h \\ \mu\nu}} \frac{1}{M_\nu} \Delta \varphi_{\mu\nu}(\mathbf{R}_{\mu\nu}^h). \quad (14.2)$$

Здесь и в дальнейшем суммирование  $\sum'$  производится по всем точкам решетки, за исключением  $h=0, \mu=\nu$ . Символ  $\Delta$  означает оператор Лапласа. Функции  $G(R)$ , зависящие только от расстояния  $R$  между двумя точками, легко разлагаются, как и в (8.2), по степеням деформации  $\mathcal{V}_{ik}$  вблизи равновесных или средних положений  $\bar{\mathbf{R}}$ . На основании (4.5)

$$\mathbf{R}^2 - \bar{\mathbf{R}}^2 = 2(\bar{\mathbf{R}}, \mathcal{V}\bar{\mathbf{R}}) = 2 \sum_{ik} \bar{X}_i \bar{X}_k \mathcal{V}_{ik}.$$

Откуда, вводя обозначение

$$O = 2 \frac{\partial}{\partial R^2} = \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R}, \quad (14.3)$$

немедленно получаем, что

$$G(\mathbf{R}) = G(\bar{\mathbf{R}}) + \sum_{ik} (OG) \bar{X}_i \bar{X}_k \mathcal{V}_{ik} + \\ + \frac{1}{2} \sum_{ikjl} (O^2G) \bar{X}_i \bar{X}_j \bar{X}_k \bar{X}_l \mathcal{V}_{ik} \mathcal{V}_{jl} + \dots, \quad (14.4)$$

где в качестве  $G$  может фигурировать  $\varphi_{\mu\nu}$ ,  $\Delta\varphi_{\mu\nu}$  и т. д.<sup>1)</sup>

С учетом равенства (14.4) условия равновесия (11.5) можно переписать в виде

$$\frac{\partial\Phi_z}{\partial\mathcal{V}_{ik}} = \frac{1}{2} \sum'_{\substack{h \\ \mu\nu}} (O\varphi) \bar{X}_i \bar{X}_k = -\frac{3s}{2} \frac{\partial \ln \bar{\omega}^2}{\partial \mathcal{V}_{ik}} \bar{\varepsilon} - V_z p \delta_{ik}. \quad (14.5)$$

Здесь, как всегда, в правой части фигурируют величины, вычисленные в положениях равновесия ( $\sim$ ). Функцию  $(O\varphi) \bar{X}_i \bar{X}_k$  надо разложить вблизи минимума потенциальной энергии (положения покоя). Определяя „тепловое“ расширение как

$$\mathcal{V}_{ij}^{\text{th}} = \varepsilon_{ij}^{\text{th}}$$

(различать  $\mathcal{V}_{ij}^{\text{th}}$  и  $\varepsilon_{ij}^{\text{th}}$  в этом приближении не имеет смысла, см. § 4, п. а), мы имеем

$$\bar{X}_i - \tilde{X}_i = \sum_{ij} \varepsilon_{ij}^{\text{th}} \tilde{X}_j. \quad (14.6)$$

Тогда

$$(O\varphi) \bar{X}_i \bar{X}_k = (\tilde{O}\varphi) \tilde{X}_i \tilde{X}_k + 2 \sum_l (\tilde{O}\varphi) \tilde{X}_i \tilde{X}_l \varepsilon_{il}^{\text{th}} + \sum_{jl} \frac{\partial}{\partial X_j} (O\varphi) \tilde{X}_i \tilde{X}_k \tilde{X}_l \varepsilon_{jl}^{\text{th}}. \quad (14.7)$$

Выражения

$$\sum'_{\substack{h \\ \mu\nu}} (\tilde{O}\varphi) \tilde{X}_i \tilde{X}_k$$

в минимуме потенциальной энергии равны нулю (условие равновесия в гармоническом приближении имеет вид  $\partial\Phi_z/\partial\mathcal{V}_{ik} = 0$ ), и с учетом тождества

$$\frac{\partial}{\partial X_j} = \frac{X_j}{R} \frac{\partial}{\partial R} = X_j O$$

<sup>1)</sup> Для упрощения обозначений мы часто будем опускать индексы  $\mu\nu$  у  $\varphi_{\mu\nu}$  и  $h_{\mu\nu}$  у  $R_{\mu\nu}^h$ . За исключением случаев, когда оговорено иное, такие выражения следует всегда понимать как  $\varphi_{\mu\nu}$  и  $R_{\mu\nu}^h$ .

мы получаем

$$\frac{\partial\Phi_z}{\partial\mathcal{V}_{ik}} = \frac{1}{2} \sum_{jl} \sum_{\substack{h \\ \mu\nu}} (\tilde{O}\varphi) \tilde{X}_i \tilde{X}_k \tilde{X}_j \tilde{X}_l \varepsilon_{jl}^{\text{th}} = \tilde{V}_z \sum_{jl} \tilde{C}_{ik,jl} \varepsilon_{jl}^{\text{th}}. \quad (14.8)$$

Здесь  $\tilde{C}_{ik,jl}$  — модули упругости в гармоническом приближении<sup>1)</sup>. Вводя тензор упругости постоянных

$$S_{jl,ik} = (C^{-1})_{jl,ik},$$

можно разрешить уравнение для  $\varepsilon_{jl}^{\text{th}}$ , получаемое подстановкой (14.8) в (14.5), и получить

$$\varepsilon_{jl}^{\text{th}} = \frac{3s}{\tilde{V}_z} \sum_{ik} \tilde{S}_{jl,ik} \gamma_{ik} \bar{\varepsilon} - \sum_i \tilde{S}_{jl,ii} p. \quad (14.9)$$

Это есть обобщение равенства (13.1) на случай некубических кристаллов. Обобщенной постоянной Грюнаизена  $\gamma_{ik}$  является тензор

$$\gamma_{ik} = -\frac{1}{2} \frac{\partial \ln \bar{\omega}^2}{\partial \mathcal{V}_{ik}} = -\frac{1}{2} \sum' (O\tilde{\Delta}\varphi) \frac{\tilde{X}_i \tilde{X}_k}{M_\nu} \left( \sum' \frac{\Delta\varphi}{M_\nu} \right)^{-1}. \quad (14.10)$$

Для кубических кристаллов расширение изотропно и, воспользовавшись соотношениями

$$\varepsilon_{jl}^{\text{th}} = \frac{\delta l}{\tilde{V}} \delta_{jl} \quad \text{и} \quad \gamma_{ik} = \gamma \delta_{ik},$$

мы получим

$$\frac{\delta l}{\tilde{V}} = \frac{s}{\tilde{V}_z} \gamma \bar{\varepsilon} - \frac{\tilde{z}}{3} p \quad (14.9a)$$

и

$$\gamma = -\frac{1}{6} \sum' \frac{R^2 (O\Delta\varphi)}{M_\nu} \left( \sum' \frac{\Delta\varphi}{M_\nu} \right)^{-1} \quad (14.10a)$$

в соответствии с (13.1), (13.7) и (13.8).

<sup>1)</sup> Для центральных сил тензор  $\tilde{C}_{ik,jl}$  полностью симметричен относительно перестановки всех индексов. Соотношение (6.12) принимать во внимание не нужно (ср. примечание на стр. 73). Постоянные  $\tilde{S}_{\alpha\beta}$ , получаемые из  $\tilde{S}_{jl,ik}$  путем перехода к обозначениям Фохта, не совпадают с упругими постоянными, определяемыми соотношением

$$\tilde{S}_{\alpha\beta} = (\tilde{C}^{-1})_{\alpha\beta}.$$

Более детально этот вопрос рассмотрен, например, в работах [1, 2, 28, 29, 45].

Модули упругости получаются таким же образом, как и в случае (13.9). Первый член разлагается вблизи минимума потенциальной энергии, и для кубических кристаллов мы находим

$$\begin{aligned} \frac{1}{V_z} \frac{\partial^2 \Phi_z}{\partial \mathcal{V}_{ik} \partial \mathcal{V}_{jl}} &= \frac{1}{2V_z} \sum'_{\mathbf{h}} (O^2 \varphi) \bar{X}_i \bar{X}_k \bar{X}_j \bar{X}_l = \\ &= \tilde{C}_{ik, jl} + \frac{\delta l}{l} \left[ \tilde{C}_{ik, jl} + \frac{1}{2\tilde{V}_z} \sum'_{\mathbf{h}} \tilde{R}^2 (\tilde{O}^3 \varphi) \tilde{X}_i \tilde{X}_k \tilde{X}_j \tilde{X}_l \right]. \end{aligned} \quad (14.11)$$

Здесь первое слагаемое обусловлено изменением  $V_z$  и  $\bar{X}_i$  с изменением  $\delta l$ , а второе — изменением  $O^2 \varphi$ . Подставляя выражение (14.11) в (13.9) и вычисляя  $\partial^2 \omega^2 / \partial \mathcal{V}_{ik}^2 \partial \mathcal{V}_{jl}^2$ , получаем модули упругости в виде (13.2)

$$c_{\alpha\beta}^{\text{ad}} = \tilde{c}_{\alpha\beta} (1 - D_{\alpha\beta} \bar{\varepsilon}). \quad (14.12)$$

Здесь будут даны только выражения для трех кубических модулей упругости, поскольку общие формулы довольно длинны и не очень наглядны. Однако описанным выше методом нетрудно получить выражения для модулей упругости и в других случаях.

Мы имеем

$$\tilde{c}_{\alpha\beta} D_{\alpha\beta} = \frac{3s}{\tilde{V}_z} (\gamma \Gamma_{\alpha\beta} - \Gamma'_{\alpha\beta}) \quad (14.13a)$$

и

$$\frac{1}{\chi^{\text{ad}}} = \frac{1}{\tilde{\chi}} - \frac{3s}{\tilde{V}_z} (\gamma \Gamma - \Gamma') \bar{\varepsilon} + \Gamma p = \frac{1}{\tilde{\chi}} (1 - D_x \bar{\varepsilon} + d_x p). \quad (14.13b)$$

Зависимость от давления приведена только для модуля всестороннего сжатия, поскольку именно его изменения при давлении исследовались в большинстве экспериментальных

работ. Введем сокращенные обозначения:

$$\begin{aligned} \Gamma_{11} &= -\frac{\tilde{\chi}}{6\tilde{V}_z} \sum' \tilde{R}^2 \tilde{X}^4 (\tilde{O}^3 \varphi), \\ \Gamma_{12} = \Gamma_{44} &= -\frac{\tilde{\chi}}{6\tilde{V}_z} \sum' \tilde{R}^2 \tilde{X}^2 \tilde{Y}^2 (\tilde{O}^3 \varphi), \\ \Gamma'_{11} &= -\gamma^2 + \gamma \tilde{\chi} \frac{\tilde{c}_{11}}{3} + \sum' \tilde{X}^4 \frac{(O^2 \tilde{\Delta} \varphi)}{M_v} \left( 2 \sum' \frac{\Delta \varphi}{M_v} \right)^{-1}, \quad (14.14a) \\ \Gamma'_{12} = \Gamma'_{44} - \gamma^2 &= -\gamma^2 + \frac{\gamma \tilde{\chi} \tilde{c}_{12}}{3} + \\ &+ \sum' \tilde{X}^2 \tilde{Y}^2 \frac{(O^2 \tilde{\Delta} \varphi)}{M_v} \left( 2 \sum' \frac{\Delta \varphi}{M_v} \right)^{-1}, \end{aligned}$$

где учтено соотношение Коши

$$\tilde{c}_{12} = \tilde{c}_{44},$$

справедливое для случая центральных сил в гармоническом приближении, если каждая частица есть центр симметрии. Далее

$$\begin{aligned} \Gamma &= \frac{1}{3} (\Gamma_{11} + 2\Gamma_{12}) = -\frac{\tilde{\chi}}{54\tilde{V}_z} \sum' \tilde{R}^6 (\tilde{O}^3 \varphi), \\ \Gamma' &= \frac{1}{3} (\Gamma'_{11} + 2\Gamma'_{12}) = -\gamma^2 + \frac{\gamma}{3} + \\ &+ \sum' \tilde{R}^4 \frac{(O^2 \tilde{\Delta} \varphi)}{M_v} \left( 18 \sum' \frac{\Delta \varphi}{M_v} \right)^{-1}. \end{aligned} \quad (14.14b)^1$$

<sup>1)</sup> Наша константа  $\Gamma'$  выбрана так, что она равна „второй“ постоянной Грюнайзена, введенной Дэвисом и Парке [50], обозначавшими ее через  $\gamma'$ . По определению

$$\gamma' = \frac{V_z^2}{\omega_J} \frac{d^2 \omega_J}{dV_z^2}.$$

Однако мы заменили  $\omega_J$  на  $\sqrt{\omega^2}$ , в то время как Дэвис и Парке пользовались несколько иными средними значениями. Их формула для изотермической сжимаемости [формула (24) работы [50]]

$$\frac{V}{\gamma} = V^2 \frac{d^2 \Phi}{dV^2} + \gamma' U_s - \gamma^2 T C_v$$

совпадает с формулой, вытекающей из (14.13b) и (14.14) после подстановки выражения для  $V^2 d^2 \Phi / dV^2$ .

Легко также вычислить и разность между адиабатическим и изотермическим модулями упругости. С учетом соотношений (14.10) и

$$C_v^s = 3sNc_v^s$$

из формулы (8.18) следует, что

$$C_{ik, jl}^{ad} - C_{ik, jl}^{is} = \frac{3s}{\bar{V}_z} \gamma_{ik} \gamma_{jl} T c_v^s. \quad (14.15a)$$

Отсюда для кубических кристаллов

$$\begin{aligned} c_{11}^{ad} - c_{11}^{is} &= c_{12}^{ad} - c_{12}^{is} = \frac{3s}{\bar{V}_z} \gamma^2 T c_v^s, \\ c_{44}^{ad} &= c_{44}^{is}, \quad c_{11}^{ad} - c_{12}^{ad} = c_{11}^{is} - c_{12}^{is} \end{aligned} \quad (14.15b)$$

в соответствии с тем, что различие между адиабатическими и изотермическими модулями сдвига и в общем случае отсутствует.

Из формул (14.13a) и (14.14a) вытекают два результата, которые следует подчеркнуть особо.

1. Соотношения Коши, которые здесь имели бы вид

$$c_{12} = c_{44},$$

не имеют места ни в одном случае, даже если все прочие условия (чисто центральное взаимодействие и каждая точка решетки — центр симметрии) выполнены. Дело в том, что при центральных силах, согласно (14.14a),

$$\Gamma'_{12} < \Gamma'_{44},$$

т. е., в силу (14.13a) и (14.12),

$$c_{12}^{ad} < c_{44}^{ad}. \quad (14.16)$$

Разность между двумя модулями не обращается в нуль даже при абсолютном нуле температуры, поскольку нулевая энергия  $\bar{\epsilon}(0) \neq 0$ .

2. По той же самой причине для чисто центрального взаимодействия

$$\frac{dc_{12}^{ad}}{dT} < \frac{dc_{44}^{ad}}{dT}. \quad (14.17)$$

т. е. если производная  $dc_{44}/dT$  отрицательна, как это обычно бывает, то производная  $dc_{12}/dT$  также отрицательна и больше по абсолютной величине:

$$\left| \frac{dc_{12}}{dT} \right| > \left| \frac{dc_{44}}{dT} \right|.$$

Поэтому в данном случае  $c_{44}^{ad}$  зависит от температуры слабее, чем  $c_{12}^{ad}$  (и, разумеется, слабее, чем  $c_{11}^{ad}$ ). Если, однако,

$$\frac{dc_{44}}{dT} > 0,$$

то производная  $dc_{12}/dT$  может быть как отрицательной, так и положительной в зависимости от того,  $dc_{44}/dT$  меньше или больше  $3s\gamma^2 c_v^s / \bar{V}_z$ .

Если неравенства (14.16) и (14.17) на опыте не выполняются, можно быть уверенным, что существенная часть взаимодействия обусловлена многочастичными силами.

## § 15. Вандерваальсовы кристаллы

В настоящем параграфе мы рассмотрим простейший возможный тип взаимодействия, когда потенциальная энергия взаимодействия двух частиц имеет вид (см. примечание на стр. 94)

$$\varphi(R) = -\frac{A_m}{R^m} + \frac{A_n}{R^n}, \quad n > m \geq 4. \quad (15.1)$$

Если силы притяжения имеют „чисто“ вандерваальсову природу, то  $m = 6$ <sup>1)</sup>. Для удобства отталкивание также часто описывается степенным законом ( $n = 12$ ), хотя, согласно квантовой теории химической связи, фактически здесь следует ожидать экспоненциальной зависимости. Данная модель должна быть весьма полезной для кристаллов, состоящих из частиц с замкнутыми электронными оболочками (благородные газы, молекулярные кристаллы типа  $H_2$ ,  $Cl_2$  и т. п.).

Если не ограничиваться случаем взаимодействия между ближайшими соседями, то для дальнейшего потребуется

<sup>1)</sup> Мы не будем здесь обсуждать вопрос, можно ли пользоваться законом притяжения с  $m = 6$  на расстояниях, фактически характерных для решетки (постоянная решетки) (ср., например, [61]).

вычислить несколько решеточных сумм, характеризующих эффективное число соседей  $z$ . Последнее для простых кубических решеток мы определим следующим образом:

$$z_m = \sum_{h \neq 0} \left( \frac{l}{R^h} \right)^m, \quad z_m^{\alpha\beta} = 3 \sum_{h \neq 0} \frac{(X_\alpha^h X_\beta^h)^2}{(R^h)^4} \left( \frac{l}{R^h} \right)^m, \\ \alpha, \beta = 1, 2, 3 \quad (15.2)$$

и, кроме того,

$$z_m^{44} = z_m^{12}.$$

Здесь  $l$  — расстояние между ближайшими соседями. При  $m \geq 4$  эти суммы сходятся. Они табулированы в работах Джонса и Ингхэма (для  $z_m$ ) [62] и Мисры (для  $z_m^{\alpha\beta}$ ) [63]. Далее, имеет место следующее тождество:

$$z_m^{11} + 2z_m^{12} = z_m. \quad (15.2a)$$

Условие равновесия в гармоническом приближении есть

$$\frac{\partial \Phi_z}{\partial \tilde{v}_{ik}} = \sum_{\mathbf{h}} (\tilde{O}\varphi) \tilde{X}_i \tilde{X}_k = \frac{1}{3} \sum_{\mathbf{h}} (\tilde{O}\varphi) \tilde{R}^2 \delta_{ik} = 0. \quad (15.3)$$

Для простых кубических решеток оно дает с учетом (15.1) и (14.5)<sup>1)</sup>

$$mz_m A_m \tilde{l}^{n-m} - nz_n A_n = 0.$$

Отсюда расстояние между ближайшими соседями в гармоническом приближении определяется как

$$\tilde{l}^{n-m} = \frac{nz_n A_n}{mz_m A_m}. \quad (15.4)$$

Вводя обозначение

$$\Phi_z(\tilde{l}) = - \frac{(n-m)z_m A_m}{2n\tilde{l}^m} = -\eta \quad (15.5)$$

<sup>1)</sup> Энергия на один атом (на элементарную ячейку) есть

$$\Phi_z = - \frac{z_m A_m}{l^m} + \frac{z_n A_n}{l^n}.$$

Равенство (15.4) определяет значение  $\tilde{l}$ , при котором  $\Phi_z$  достигает минимума.

для потенциальной энергии на элементарную ячейку в минимуме, мы можем переписать формулу (15.1) в виде

$$\varphi(R) = - \frac{2\eta}{n-m} \left[ \frac{n}{z_m} \left( \frac{\tilde{l}}{R} \right)^m - \frac{m}{z_n} \left( \frac{\tilde{l}}{R} \right)^n \right]. \quad (15.1a)$$

Здесь  $\eta$  — теплота испарения на одну частицу (без учета нулевой энергии), равная для вандерваальсовых кристаллов примерно 0,1 эв.

На основании (15.1a) с учетом (2.19a), (2.19б) и (15.2) легко вычислить все величины (14.13) и (14.14). Мы приведем только результаты и выражения ( $\rightarrow$ ), которые получаются для гранецентрированной кубической решетки ( $z_m = 12$ ,  $z_m^{11} = 6$ ,  $z_m^{12} = 3$ ) в приближении ближайших соседей.

Модули упругости в гармоническом приближении суть

$$\frac{\tilde{V}_z \tilde{c}_{\alpha\beta}}{\eta} = \frac{mn}{3(n-m)} \left[ \frac{(n+2)z_n^{\alpha\beta}}{z_n} - \frac{(m+2)z_m^{\alpha\beta}}{z_m} \right] \rightarrow \\ \rightarrow \begin{cases} \frac{mn}{6} & \text{при } \alpha\beta = 11, \\ \frac{mn}{12} & \text{при } \alpha\beta = 12 \text{ или } 44, \end{cases} \quad (15.6)$$

$$\frac{\tilde{V}_z}{\tilde{x}\eta} = \frac{mn}{9}.$$

Ангармонические константы имеют вид

$$\gamma = \frac{1}{6} \frac{(n+2)(n-1)z_{n+2}/z_n - (m+2)(m-1)z_{m+2}/z_m}{(n-1)z_{n+2}/z_n - (m-1)z_{m+2}/z_m} \rightarrow \\ \rightarrow \frac{m+n+1}{6},$$

$$\Gamma_{\alpha\beta} = \frac{1}{n-m} \left[ \frac{(n+4)(n+2)z_n^{\alpha\beta}}{z_n} - \frac{(m+4)(m+2)z_m^{\alpha\beta}}{z_m} \right] \rightarrow \\ \rightarrow \begin{cases} \frac{m+n+6}{2} & \text{при } \alpha\beta = 11, \\ \frac{m+n+6}{4} & \text{при } \alpha\beta = 12 \text{ или } 44, \end{cases}$$

$$\Gamma = \frac{m+n+6}{3},$$

$$\begin{aligned} \Gamma'_{11} + \gamma^2 - \frac{\tilde{\gamma} \tilde{c}_{11}}{3} &= \\ &= \frac{1}{6} \frac{(n+4)(n+2)(n-1)z_{n+2}^{11}/z_n - (m+4)(m+2)(m-1)z_{m+2}^{11}/z_m}{(n-1)z_{n+2}/z_n - (m-1)z_{m+2}/z_m} \rightarrow \\ &\rightarrow \frac{(n^2 + nm + m^2 + 5n + 5m + 2)}{12}, \quad (15.7) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Gamma'_{12} + \gamma^2 - \frac{\tilde{\gamma} \tilde{c}_{12}}{3} &= \Gamma'_{44} - \frac{\tilde{\gamma} \tilde{c}_{12}}{3} = \\ &= \frac{1}{6} \frac{(n+4)(n+2)(n-1)z_{n+2}^{12}/z_n - (m+4)(m+2)(m-1)z_{m+2}^{12}/z_m}{(n-1)z_{n+2}/z_n - (m-1)z_{m+2}/z_m} \rightarrow \\ &\rightarrow \frac{(n^2 + nm + m^2 + 5n + 5m + 2)}{24}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Gamma' + \gamma^2 - \frac{\gamma}{3} &= \\ &= \frac{1}{18} \frac{(n+4)(n+2)(n-1)z_{n+2}/z_n - (m+4)(m+2)(m-1)z_{m+2}/z_m}{(n-1)z_{n+2}/z_n - (m-1)z_{m+2}/z_m} \rightarrow \\ &\rightarrow \frac{(n^2 + nm + m^2 + 5n + 5m + 2)}{18}. \end{aligned}$$

В табл. 10 приведены основные величины, а именно  $\tilde{c}_{\alpha\beta}$ ,  $D_{\alpha\beta}$ ,  $\gamma$ ,  $\Gamma'$  и  $\Gamma$ , для различных значений  $m$  и  $n$ . Из табл.

10 видно, что относительное изменение модулей упругости с температурой

$$\frac{\tilde{c}_{\alpha\beta} - c_{\alpha\beta}^{\text{ад}}}{\tilde{c}_{\alpha\beta}} = D_{\alpha\beta} \bar{\varepsilon} \quad (15.8)$$

не очень различается для разных значений параметров  $m$ ,  $n$  (при  $\bar{\varepsilon}/\eta = \text{const}$ ). Разброс значений этой величины порядка 10% (для  $\eta D_{44}$ ) или 4% (для  $\eta D_x$ ). Относительные изменения, будучи почти независимыми от  $m$  и  $n$ , должны начинаться в сравнительно хорошем согласии с экспериментом, в то время как абсолютные значения модулей упругости существенно зависят от предположений относительно  $m$

Таблица 10

Данные, необходимые для вычисления термического уравнения состояния в случае потенциалов взаимодействия вида (15.1)

$m$	$n$	$\tilde{V}_z \tilde{c}_{11}/\eta$	$\tilde{V}_z \tilde{c}_{12}/\eta = \tilde{V}_z \tilde{c}_{44}/\eta$	$\tilde{V}_z/\kappa \eta$	$\gamma$	$\Gamma$	$\Gamma'$	$\eta D_{11}$	$\eta D_{12}$	$\eta D_{44}$	$\eta D_x$	$\eta d_x \tilde{V}_z$
4	8	4,65	3,01	3,56	1,89	6,00	5,09	4,46	5,90	2,34	5,27	1,69
	9	5,29	3,35	4,00	2,08	6,33	5,79	4,65	6,23	2,36	5,54	1,58
	10	5,96	3,69	4,44	2,24	6,67	6,66	4,64	6,35	2,27	5,58	1,50
5	9	6,73	4,13	5,00	2,28	6,67	6,51	4,33	5,93	2,16	5,21	1,33
	10	7,57	4,55	5,56	2,46	7,00	7,31	4,41	6,13	2,14	5,35	1,26
	11	8,40	4,97	6,11	2,63	7,33	8,21	4,44	6,27	2,10	5,44	1,20
	12	9,23	5,38	6,67	2,81	7,67	9,10	4,57	6,50	2,10	5,60	1,15
6	9	8,17	4,90	6,00	2,49	7,00	7,16	4,24	5,88	2,09	5,14	1,12
	10	9,20	5,40	6,67	2,67	7,33	7,97	4,28	6,03	2,07	5,22	1,10
	11	10,19	5,90	7,33	2,84	7,67	8,88	4,29	6,12	2,02	5,27	1,05
	12	11,20	6,40	8,00	3,01	8,00	9,83	4,31	6,23	1,99	5,34	1,00
	13	12,20	6,90	8,67	3,19	8,33	10,78	4,40	6,42	1,99	5,47	0,96
	14	13,21	7,39	9,33	3,36	8,67	11,83	4,45	6,55	1,97	5,56	0,93

и  $n$ , если молекулярное взаимодействие в кристалле может быть целиком представлено потенциалом типа (15.1).

Сравним теперь теоретические результаты с экспериментальными значениями для твердого аргона. Это единственный благородный газ, для которого экспериментальных данных достаточно для подобного сравнения. Для  $\eta$  и  $\tilde{l}$  мы примем следующие значения<sup>1)</sup> по данным работы [64]:

$$\eta = 1,42 \cdot 10^{-13} \text{ эрг},$$

$$\tilde{l} = 3,71 \cdot 10^{-8} \text{ см}, \quad \tilde{a} = 5,25 \cdot 10^{-8} \text{ см}. \quad (15.9a)$$

Здесь считается, что  $m = 6$ ,  $n = 12$ . Это согласуется с данными для теплоты испарения (на атом),  $Q_L$ , и с постоянной решетки при абсолютном нуле  $a(0)$ :

$$Q_L = 1,29 \cdot 10^{-13} \text{ эрг}, \quad a(0) = 5,31 \cdot 10^{-8} \text{ см}. \quad (15.9b)$$

Различие между  $\eta$  и  $Q_L$ , а также между  $a$  и  $a(0)$  соответствует нулевой энергии. Если, следуя Дебаю, взять в качестве нулевой энергии  $9k\tilde{\Theta}/8$ , то  $\tilde{\Theta} = 84^\circ\text{K}$ <sup>2)</sup>, в то время как температура плавления есть  $83,9^\circ\text{K}$ . Вблизи точки плавления согласия ожидать не следует, поскольку здесь влияние ангармонизма, несомненно, сильнее, чем допускалось квазигармоническим приближением.

<sup>1)</sup> Соотношение между параметрами  $\epsilon$  и  $\sigma$  (см. работу [64]), входящими в выражение

$$\varphi(R) = -4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 - \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} \right],$$

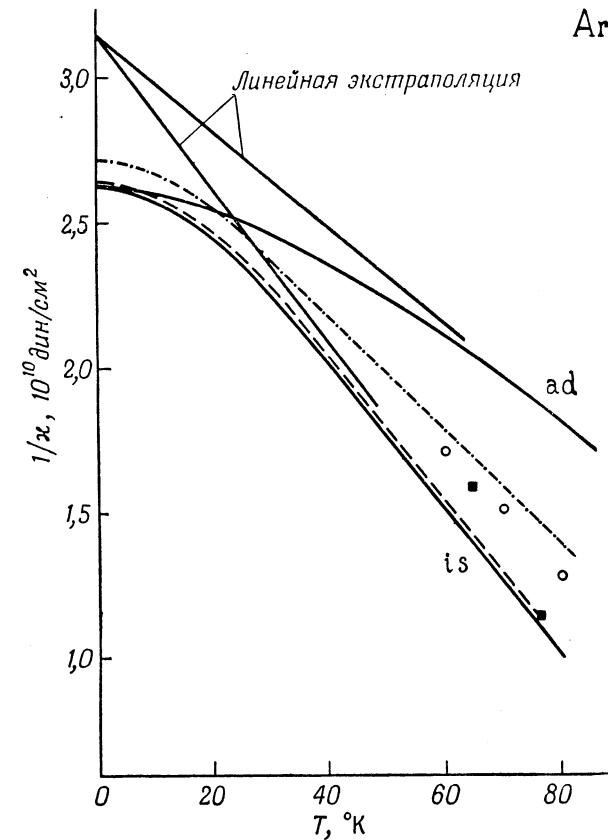
с одной стороны, и  $\eta$  и  $\tilde{l}$  — с другой, имеет вид

$$\eta = \frac{\epsilon z_6^2}{2z_{12}}, \quad \left( \frac{\tilde{l}}{\sigma} \right)^6 = \frac{2z_{12}}{z_6}.$$

<sup>2)</sup> Из формулы (6.236) и из данных для модулей упругости в гармоническом приближении (табл. 10) следует

$$\tilde{\Theta} = 95^\circ\text{K}$$

— значение, правильное по порядку величины.



Фиг. 16. Зависимость обратных сжимаемостей  $1/\kappa^{is}$  и  $1/\kappa^{ad}$  для аргона от температуры.

○ — данные Баркера и Доббса; ■ — данные Стюарта; сплошные линии — расчет по формуле (15.10); пунктирная — по Дэвису и Парке; штрих-пунктирная — по Цуккеру.

На фиг. 16 и 17 изображена температурная зависимость изотермического и адиабатического модулей всестороннего сжатия, вычисленных по формулам (14.136) и (14.156),

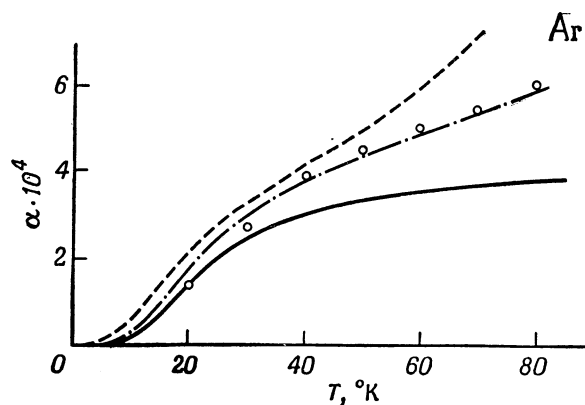
$$\frac{1}{\kappa^{is}} = \frac{1}{\kappa} \left( 1 - D_x \bar{\epsilon} - \frac{3\tilde{\kappa}\gamma^2}{\tilde{V}_z} T c_v^s \right), \quad (15.10)$$



и коэффициенты линейного расширения, вычисленные по формуле (14.9a),

$$\alpha = \frac{1}{\tilde{l}} \frac{dl}{dT} = \frac{\tilde{\gamma} \tilde{\chi}}{\tilde{V}_z} c_v^s \quad (15.11)$$

с помощью приведенных выше значений параметров<sup>1)</sup>. Указаны также экспериментальные значения [65—68] и построены



Фиг. 17. Зависимость коэффициента линейного расширения аргона  $\alpha(T)$  от температуры.

О — данные Доббса; сплошная линия — расчет по формуле (15.11); пунктирная — по Дэйвису и Парке; штрих-пунктирная — по Цуккеру.

кривые Цуккера и Дэйвиса и Парке [48, 50]. Для сжимаемости согласие с экспериментом оказывается сравнительно хорошим. Кривая Дэйвиса и Парке и кривая, построенная по формуле (15.10), практически совпадают, поскольку оба расчета различаются только способом усреднения свободной

<sup>1)</sup> С помощью формулы (4.32) равенство (15.11) можно переписать в виде

$$\alpha = \frac{\tilde{\gamma} \chi^{ad} c_p}{\tilde{V}_z}$$

В квазигармонической теории, однако, следовало бы подставлять в (15.11) значения для сжимаемости и удельной теплоемкости (ср. § 8, п. б), даваемые гармонической теорией, согласно которой

$$\chi^{is} = \chi^{ad} \quad \text{и} \quad C_p = C_v.$$

энергии и ее производных (по параметрам решетки) по спектру частот. Цуккер получил лучшее согласие, подобрав значения  $\eta$  и  $\tilde{l}$  в соответствии с поведением коэффициента сжимаемости. На фиг. 16 видно, что влияние ангармонизма велико и при  $T=0$ . Отсюда ясно, что аргон — это плохой объект для проверки квазигармонического приближения. Неприятно, в частности, что область, в которой справедливы наши приближенные предположения, и область, в которой кристалл можно рассматривать классически, не перекрываются. По этой причине сомнительна также возможность линейной экстраполяции.

Соответственно имеют место большие различия в ходе кривых  $\alpha(T)$ . Причина этого следующая: наша кривая вычислена с помощью последовательного квазигармонического приближения (ср. § 7, п. в и § 10, п. а), т. е. в качестве  $\tilde{\chi}$  и  $C_v^s$  в (15.11) подставлялись значения, даваемые гармонической теорией, а именно вместо  $C_v^s$  — теплоемкость  $C_v^h$ , вычисленная с помощью дебаевского спектра (однако выбор спектра здесь не играет роли). Поэтому отклонения при „высоких“ температурах не удивительны, так как вблизи точки плавления члены  $F_3, F_4, \dots$  (§ 7, п. в и § 10, п. а), несомненно, должны быть существенны<sup>1)</sup>.

С другой стороны, Дэйвис и Парке полностью учли влияние ангармонизма при вычислении  $\Phi_0$  и  $F_s$  и, таким образом, использовали в (15.11) значения  $\chi^{is}(T)$  и  $C_v(T)$ , существенно зависящие от температуры. Однако они пренебрегали членами  $F_3, F_4$  и т. д. Это непоследовательно при больших отклонениях  $\chi^{is}(T)$  и  $C_v^s(T)$  от гармонических значений  $\tilde{\chi}$  и  $C_v^h$ . Действительно, если при „высоких“ температурах  $\alpha \sim T$ , так что  $a(T)$  содержит член, пропорциональный  $T^2$ , то в первом приближении величины  $F_3$  и  $F_4$ , а также  $\Phi_0$  и  $F_s$  вносят вклад в этот квадратичный член,

<sup>1)</sup> Следует ожидать, что квазигармоническая теория пригодна только при температурах, меньших примерно  $2/3$  температуры плавления, когда коэффициент  $\alpha(T)$  приблизительно постоянен. Если при высоких температурах

$$\frac{\partial \alpha}{\partial T} \neq 0,$$

то необходимо учесть члены более высокого порядка.

иначе говоря, квазигармоническое приближение пригодно, только если, например, постоянная решетки  $a(T)$  при высоких температурах пропорциональна  $T$ . Изложенную здесь теорию можно, конечно, обобщить на предмет учета высших приближений. Больших трудностей при этом не возникает, однако математические выкладки становятся весьма громоздкими. Здесь Цуккер также пользовался своими, несколько отличными от наших, значениями констант. Вдобавок постоянная Грюнайзена была скорее подогнана, чем вычислена по заданному потенциалу. Далее он использовал значения  $\chi^{is}(T)$  и  $C_v(T)$ .

Согласие теории с опытом для аргона остается все же скорее качественным, чем количественным. Несколько лучшего согласия следует ожидать для криптона и ксенона, где влияние ангармонизма не столь велико (большие  $\eta$ ). К сожалению, видимо, соответствующие измерения не производились.

Возникает вопрос, нельзя ли улучшить выбор потенциала. Несколько большие значения  $\eta$  увеличили бы значение  $1/\chi^{is}$ , оставив без изменения наклон кривых на фиг. 16, но уменьшили бы еще  $\alpha(T)$ . Точно так же использование других значений  $n$  (или  $m$ ) улучшило бы согласие с опытом в одних точках и ухудшило бы его в других, так что в итоге мы ничего бы не выиграли. Нужно, конечно, еще исследовать и другие потенциалы, которые нельзя представить в форме (15.1). На расстояниях, характерных для решетки, закон  $1/R^6$ , видимо, выполняется весьма плохо (ср., например, с [61]), не говоря уже о том, что постоянная  $A_m$  в (15.1) была определена из вириальных коэффициентов газов.

## § 16. Щелочно-галлоидные кристаллы

В основном мы будем следовать здесь работе Лейбфрида и Хана [16], сократив, разумеется, их изложение, поскольку нам достаточно лишь применить к данному частному случаю соотношения, полученные в предыдущих параграфах.

Потенциальная энергия взаимодействия двух ионов  $\mu, \nu$  ( $= 1, 2$ ) с зарядами  $\pm e$ , находящихся на расстоянии  $R$ , есть

$$\varphi_{\mu\nu}(R) = \overset{C}{\varphi_{\mu\nu}}(R) + \overset{NC}{\varphi_{\mu\nu}}(R), \quad \overset{C}{\varphi_{\mu\nu}}(R) = (-1)^{\mu+\nu} \frac{e^2}{R}, \quad (16.1)$$

если между ними действуют только центральные силы. Функция  $\overset{C}{\varphi}(R)$  содержит кулоновскую часть взаимодействия, а  $\overset{NC}{\varphi}(R)$  — другую часть, обусловленную некулоновскими центральными силами (ионное отталкивание, вандерваальсовы силы). Многочастичными силами, обусловленными, например, электрической поляризацией смещенных ионов, мы будем пренебрегать. Вдобавок мы будем считать, что некулонов-

ская энергия  $\overset{NC}{\varphi}(R)$  убывает с расстоянием так быстро, что в этом взаимодействии участвуют только ближайшие соседи.

Во-первых, следует заметить, что только некулоновская часть,  $\overset{NC}{\varphi}(R)$ , дает вклад в  $\bar{\omega}^2$ . Действительно, в силу (14.2)

$$3S\bar{\omega}^2 = \sum_{\mu\nu}^{\prime} \frac{1}{M_\nu} \Delta \varphi_{\mu\nu}(R_{\mu\nu}^h) = \sum_{\nu} \frac{1}{M_\nu} \Delta \left[ \sum_{\mu (\neq \nu)}^h \varphi_{\mu\nu}(R_{\mu\nu}^h) \right], \quad (16.2)$$

но

$$\sum_{\mu (\neq \nu)}^C \varphi_{\mu\nu}(R_{\mu\nu}^h)$$

есть с точностью до множителя  $e$  электростатический потенциал  $\psi(R_\nu^0)$  всех ионов  $\mu$  (за исключением  $\nu$ ) в точке, где расположен ион  $\nu$ . Данный потенциал удовлетворяет уравнению

$$\Delta \psi(R_\nu^0) = -4\pi\rho_{el}(R_\nu^0) = 0, \quad (16.3)$$

где  $\rho_{el}(R)$  — плотность электрических зарядов в точке  $R$ .

Несколько эффективных чисел соседей, которые понадобятся нам впоследствии, приведено в табл. 11. Они определяются с помощью решеточных сумм, аналогичных (15.2):

$$z_1 = - \sum_{\mu (\neq \nu)}^h (-1)^{\mu+\nu} \frac{l}{R}, \quad z_1^{a\beta} = -3 \sum_{\mu (\neq \nu)}^h (-1)^{\mu+\nu} \frac{l}{R} \frac{X_\alpha^2 X_\beta^2}{R^4} \quad (16.4a)$$

и

$$z = \sum_{\text{п. п.}} 1, \quad z^{a\beta} = 3 \sum_{\text{п. п.}} \frac{X_\alpha^2 X_\beta^2}{l^4}. \quad (16.4b)$$

Таблица 11

Эффективные числа соседей для решеток  
типа NaCl и CsCl

	NaCl	CsCl
$z$	6	8
$z^{11}$	6	8/3
$z^{12} = z^{44}$	0	8/3
$z_1$	1,748	1,763
$z_1^{11}$	3,139	-1,841
$z_1^{12} = z_1^{44}$	-0,696	1,802
$a/l$	2	$2/\sqrt{3}$
$\tau = V_z/l^3$	2	$8/3\sqrt{3}$

Знак в (16.4a) выбран так, чтобы постоянная Маделунга  $z_1$  была положительна. Эти суммы, конечно, не зависят от того, какой из двух ионов в элементарной ячейке считать центральным. Суммирование в (16.4б) производится по всем ближайшим соседям, так что  $z$  — число этих соседей у данного иона. Здесь мы не будем заниматься вычислением сумм  $z_1^{\alpha\beta}$  более подробно. В работе [16] они выражены через кулоновский вклад в модули сдвига, вычисленный по Маделунгу, с учетом соотношений типа (26.8) и (26.9). Однако их можно вычислить и непосредственно, пользуясь  $\theta$ -функциями и обобщенными  $\zeta$ -функциями. Таким путем выражения для  $z_1^{\alpha\beta}$  удастся преобразовать в быстро сходящиеся ряды (ср. [62, 63]).

Теперь легко найти величины (14.10) и (14.14), характеризующие температурную зависимость постоянной решетки и модулей упругости. Полагая

$$\varphi = \varphi^{\text{NC}} \quad \text{и} \quad \tau = \frac{V_z}{l^3},$$

получаем

$$\begin{aligned} \tilde{\tau} c_{\alpha\beta} &= -\frac{z_1^{\alpha\beta} e^2}{\tilde{l}^4} + \frac{z^{\alpha\beta} \tilde{l} (O^2\varphi)}{3}, \\ \frac{3\tau}{z} &= -\frac{z_1 e^2}{\tilde{l}^4} + \frac{z \tilde{l} (O^2\varphi)}{3}, \end{aligned} \quad (16.5)$$

и, далее,

$$\begin{aligned} \gamma &= -\frac{\tilde{l}^2 (O\Delta\varphi)}{6\Delta\varphi}, \quad \Gamma = -\frac{\tilde{z}}{27\tau} \left[ \frac{\tilde{z}}{\tilde{l}^4} + z \tilde{l}^3 (O^3\varphi) \right], \\ \Gamma' &= -\gamma^2 + \frac{\gamma}{3} + \frac{\tilde{l}^4 (O^2\Delta\varphi)}{18\Delta\varphi}, \\ \Gamma_{\alpha\beta} &= -\frac{\tilde{z}}{9\tau} \left[ \frac{15z_1^{\alpha\beta} e^2}{\tilde{l}^4} + z^{\alpha\beta} \tilde{l}^3 (O^3\varphi) \right], \\ \Gamma'_{\alpha\beta} &= -\gamma^2 + \frac{\tilde{\gamma} \tilde{c}_{\alpha\beta}}{3} + \frac{z^{\alpha\beta} \tilde{l}^4 (O^2\Delta\varphi)}{6z\Delta\varphi} \quad \text{при } \alpha, \beta = 1, 2, \\ \Gamma'_{44} &= \frac{\tilde{\gamma} \tilde{c}_{44}}{3} + \frac{z^4 \tilde{l}^4 (O^2\Delta\varphi)}{6z\Delta\varphi}. \end{aligned} \quad (16.6)$$

Здесь  $O^2\varphi$ ,  $O^3\varphi$ ,  $\Delta\varphi$ ,  $O\Delta\varphi$  и  $O^2\Delta\varphi$  суть выражения (2.19a) и (2.19б), где мы положили

$$\varphi^I(\tilde{l}) = \tilde{e}, \quad \varphi^{II}(\tilde{l}) = \tilde{f}, \quad \varphi^{III}(\tilde{l}) = \tilde{g}, \quad \varphi^{IV}(\tilde{l}) = \tilde{h}.$$

Первая производная,  $\varphi^I(\tilde{l})$ , связана с  $\tilde{l}$  условием равновесия в гармоническом приближении, требующим минимума  $\Phi_z$  (ср., например, [2]),

$$z\varphi^I(\tilde{l}) = z\tilde{e} = -\frac{z_1 e^2}{\tilde{l}^2}. \quad (16.7)$$

Значения  $\tilde{l}$ ,  $\tilde{f}$ ,  $\tilde{g}$ ,  $\tilde{h}$  можно вычислить, если известен потенциал  $\varphi^{\text{NC}}(R)$ . Рассмотрим в качестве примера потенциал Борна — Майера

$$\varphi^{\text{NC}}(R) = B e^{-R/\rho}, \quad (16.8)$$

описывающий взаимное отталкивание атомов, и будем учитывать его только для ближайших соседей.

Два параметра,  $B$  и  $\rho$ , фиксируются условием равновесия (16.7), если считать заданными экспериментальное значе-

ние  $\tilde{l}$  и один из модулей упругости (16.5). Обычно для этого используется сжимаемость  $\kappa$ , измеренная для всех щелочно-галогидных соединений (при комнатной температуре!). Однако у кристаллов типа NaCl лучше использовать для этой цели модуль  $c_{11}$ , если только он измерялся<sup>1)</sup>, ибо в гармоническом приближении величина

$$\varphi_{II}^{NC}(\tilde{l}) = \tilde{f}$$

не входит в выражение для  $c_{12}$  в силу равенства

$$z_{12} = 0.$$

Затем, вычисляя соответствующие производные, находим  $\tilde{g}$  и  $\tilde{h}$ .

Вычисленные с помощью (16.8) величины  $\tilde{c}_{\alpha\beta}$ ,  $\tilde{c}_{\alpha\beta}^3 D_{\alpha\beta}$  и  $D_0$  приведены в табл. 12 как функции отношения  $\Lambda = \tilde{l}/\rho$ . Чтобы грубо оценить их ожидаемый порядок величины, там же даны их значения для  $\Lambda = 10$ . Это значение получено путем приведения  $1/\kappa$  или  $\tilde{c}_{11}$  в соответствие с экспериментальными данными; оно оказывается примерно одним и тем же для всех щелочно-галогидных соединений (ср. [1, 2]).

Не следует, однако, ожидать, что значения, приведенные в табл. 12, в частности ангармонические значения, окажутся в хорошем соответствии с опытом, поскольку в такое соответствие приводились только величины, дававшиеся гармонической теорией. Поэтому, даже если все гармонические величины удастся хорошо подогнать под эксперимент путем данного выбора параметров, производные высшего порядка могут

<sup>1)</sup> В работе [16] значение  $\tilde{f}$  определяется по  $\tilde{\kappa}$ . Поскольку, однако, в кристаллах типа NaCl в гармоническом приближении  $\tilde{f}$  входит только в  $\tilde{c}_{11}$  (и не входит в  $\tilde{c}_{12}$ ), видимо, лучше и определять эту величину по  $\tilde{c}_{11}$ . Поскольку  $z_{12} = 0$ ,  $\tilde{h}$  тоже входит только в  $\tilde{c}_{11} D_{11}$ , и этот выбор означает, что *один* модуль упругости приводится в соответствие с экспериментальной зависимостью во всем интервале температур. Для теоретических кривых работы [16] (фиг. 6—8) это означает попросту параллельное смещение кривой для  $c_{11}$  до совпадения с экспериментальной кривой температурной зависимости. С другой стороны, в кристаллах типа CsCl величина  $\tilde{f}$  (ср. табл. 12) вносит в равной мере вклад в  $\tilde{c}_{11}$  и  $\tilde{c}_{12}$ , следовательно, не дает вклада в разность  $\tilde{c}_{11} - \tilde{c}_{12}$ . Поэтому  $\tilde{f}$  можно определять по  $\tilde{c}_{11}$  так же, как по  $\tilde{c}_{12}$  и по  $1/\kappa$ .

Таблица 12  
Данные, необходимые для вычисления термического уравнения состояния при потенциале отгалкивания (16.8) между ближайшими соседями ( $\Lambda = \tilde{l}/\rho$ )

	Типа NaCl		Типа CsCl		$\Lambda = 10$
	$\Lambda = 10$	$\Lambda = 10$	$\Lambda = 10$	$\Lambda = 10$	
$\tilde{c}_{11} \tilde{l}^4/e^2$	0,291 $\Lambda - 1,27$	1,64	0,127 $\Lambda + 1,32$	2,59	
$\tilde{c}_{12} \tilde{l}^4/e^2 = \tilde{c}_{44} \tilde{l}^4/e^2$	0,35	0,35	0,127 $\Lambda - 1,04$	0,23	
$\tilde{l}^4/\kappa e^2$	0,097 $\Lambda - 0,19$	0,78	0,127 $\Lambda - 0,25$	1,02	
$\gamma$	$\Lambda/6 - 1/3\Lambda - 2/3\Lambda^2$	1,63	$\Lambda/6 - 1/3\Lambda - 2/3\Lambda^2$	1,63	
$D_0 e^2/\tilde{l}$	$1,72 + 3,44/\Lambda + 3,44/\Lambda^2$	2,10	$1,71 + 3,41/\Lambda + 3,41/\Lambda^2$	2,09	
$\Gamma$	$\Lambda/3 + 5/3 - 2/3\Lambda - 4/3\Lambda^2$	4,91	$\Lambda/3 + 5/3 - 2/3\Lambda - 4/3\Lambda^2$	4,91	
$\Gamma'$	$\Lambda^2/36 + \Lambda/9 - 1/9 - 7/9\Lambda - 16/9\Lambda^2$	3,68	$\Lambda^2/36 + \Lambda/9 - 1/9 - 7/9\Lambda - 16/9\Lambda^2$	3,68	
$\tilde{\Gamma}^3 \tilde{c}_{11} D_{11}$	$\Lambda^2/12 + 3\Lambda/2 - 5,11 - 10,89/\Lambda - 9,55/\Lambda^2$	17,0	$\Lambda^2/12 + \Lambda/2 + 7,93 + 15,86/\Lambda + 16,53/\Lambda^2$	23,0	
$\tilde{\Gamma}^3 \tilde{c}_{12} D_{12}$	$\Lambda^2/12 + 2,06 + 4,44/\Lambda + 4,78/\Lambda^2$	10,9	$\Lambda^2/12 + \Lambda/2 - 4,47 - 8,93/\Lambda - 8,26/\Lambda^2$	7,9	
$\tilde{\Gamma}^3 \tilde{c}_{44} D_{44}$	$+ 2,39 + 4,78/\Lambda + 4,78/\Lambda^2$	2,9	$\Lambda/2 - 4,13 - 8,60/\Lambda - 8,26/\Lambda^2$	0,09	
$\tilde{\Gamma}^3 D_{\kappa}/\kappa$	$\Lambda^2/12 + \Lambda/2 - 0,33 - 0,67/\Lambda$	12,9	$\Lambda^2/12 + \Lambda/2 - 0,33 - 0,67/\Lambda$	12,9	

казаться в плохом согласии с опытом. Дело в том, что потенциал Борна — Майера — это в конце концов всего лишь гипотетический потенциал отталкивания; в ионных кристаллах, несомненно, присутствуют и другие центральные силы, например, вандерваальсовы силы отталкивания.

Поэтому в тех случаях, когда имеется достаточное количество экспериментальных данных (LiF, NaCl, NaJ, KCl, KBr, KJ), имеет смысл применить предложенный выше более общий метод приведения теоретических данных в соответствие с опытом. В этом методе все четыре производные,  $\tilde{e}$ ,  $\tilde{f}$ ,  $\tilde{g}$ ,  $\tilde{h}$ , определяются по своим эмпирическим значениям. Преимущество такой процедуры состоит в том, что, во-первых, удается избежать появления всех более или менее неточных выражений для потенциалов центральных сил, действующих между ближайшими соседями, и, во-вторых, сюда включается и часть нецентральных сил, которая дает то же самое формальное соотношение между упругими модулями и подгонными параметрами. Соответственно мы определяем<sup>1)</sup>

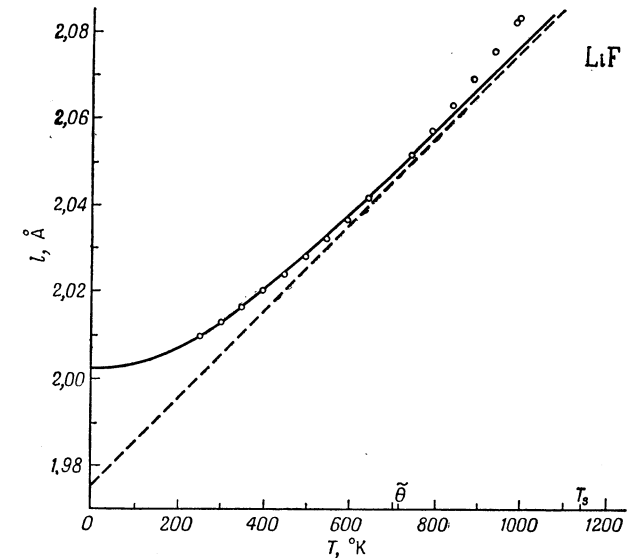
$$\begin{aligned} \tilde{e} & \text{ по } \tilde{l} & \text{ с помощью (16.7);} \\ \tilde{f} & \text{ по } \tilde{c}_{11} & \text{ с помощью (16.5), (2.19a) и (2.19б);} \\ \tilde{g} & \text{ по } \tilde{l}D_0 & \text{ с помощью (16.6), (2.19a) и (2.19б), (13.1);} \\ \tilde{h} & \text{ по } \tilde{c}_{11}D_{11} & \text{ с помощью (16.6), (2.19a) и (2.19б), (14.3a).} \end{aligned}$$

Использовавшиеся экспериментальные данные (жирный шрифт) и константы, вычисленные по ним с помощью соотношений (16.5), (16.6), (2.19a) и (2.19б), приведены в табл. 12. Вдобавок там даны и значения температуры Дебая  $\tilde{\Theta}$ , полученные с помощью формулы (6.23б) по значениям  $\tilde{c}_{\alpha\beta}$ , приведенным в табл. 13.

На фиг. 18—25 произведено сравнение теоретических значений с экспериментальными результатами различных авторов, измерявших постоянные решетки [69] и модули упругости [70—81]. В отличие от таблиц Лейбфрида и Хана [16] здесь даны адиабатические модули упругости. Это дает два преимущества. Во-первых, отпадает необходимость переводить адиабатические модули, определенные главным образом по измерению скорости звука, в изотермические. Во-вторых,

<sup>1)</sup> См. примечание на стр. 166.

теоретически адиабатические модули упругости зависят от температуры так же, как и внутренняя энергия  $U_s$  или  $\bar{\epsilon}$ , в то время как для изотермических модулей входит еще член  $TC_s^s$



Фиг. 18. Зависимость постоянной решетки LiF от температуры.

$l$  — расстояние между ближайшими соседями;  $\odot$  — данные Эйкена и Доннелли; сплошная линия — расчет по формуле (13.1); пунктирная — линейная экстраполяция.

[ср. (11.6) и (11.7) или (13.2)]. Зависимость внутренней энергии от температуры мы определяем с помощью дебаевского спектра (6.22), что дает для  $\bar{\epsilon}$  выражение

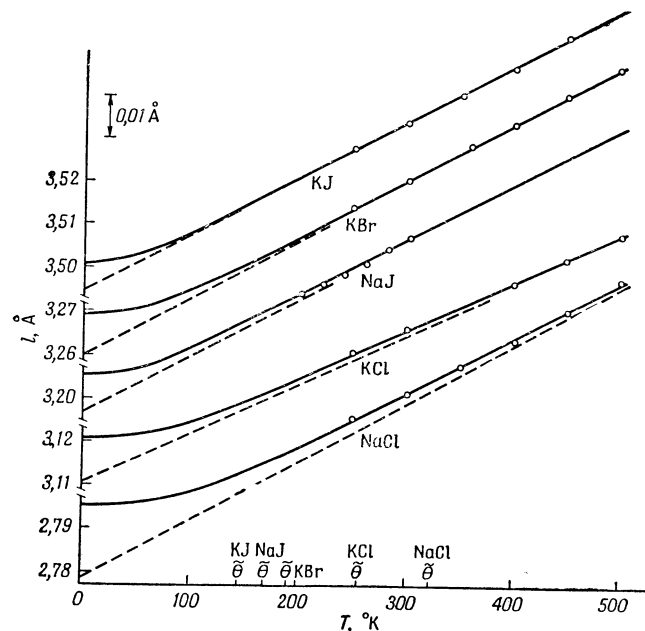
$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{8} k\tilde{\Theta} + 3k\tilde{\Theta} \left(\frac{T}{\tilde{\Theta}}\right)^4 \int_0^{\tilde{\Theta}/T} \frac{\eta^4}{e^\eta - 1} d\eta. \quad (16.9)$$

В качестве  $\tilde{\Theta}$  мы подставим сюда значения из табл. 13. Связанные с этим неточности, видимо, не больше, чем погрешности в экспериментальных данных или в вычисленных по ним значениях величин в табл. 13.

Таблица 13

Теоретические значения параметров, необходимых для расчета температурной зависимости постоянных решетки и модулей упругости некоторых щелочно-галогидных соединений

	LiF	NaCl	NaJ	KCl	KBr	KJ	CsCl
$\tilde{l}_1$ , $10^{-8}$ см	1,976 <sub>1</sub>	2,778 <sub>6</sub>	3,196 <sub>7</sub>	3,110 <sub>5</sub>	3,259 <sub>8</sub>	3,494 <sub>8</sub>	3,515
$\tilde{c}_{11}$ , $10^{11}$ дин/см <sup>2</sup>	15,43	6,20	3,96	5,15	4,38	3,47	4,22
$\tilde{c}_{12} = \tilde{c}_{44}$ , $10^{11}$ дин/см <sup>2</sup>	5,25	1,35	0,77	0,85	0,71	0,54	0,65
$1/\tilde{\alpha}$ , $10^{11}$ дин/см <sup>2</sup>	8,64	2,97	1,83	2,29	1,94	1,52	1,84
$k\tilde{c}$ , $10^{-13}$ эрг	0,995	0,448	0,232	0,354	0,264	0,202	0,222
$\tilde{\Theta}$ , °К	721	325	168	257	191	147	161
$\tilde{D}D_0$ , $10^3$ дин <sup>-1</sup>	6,99	9,83	9,58	8,35	9,65	8,48	10,90
$\gamma$	2,35	2,25	1,62	1,85	1,98	1,57	1,90
$\Gamma$	6,39	6,05	4,73	5,37	5,63	4,80	5,47
$\Gamma'$	3,36	2,19	-2,21	-1,21	-0,33	-2,31	4,84
$\tilde{c}_{11}D_{11}$ , $10^{24}$ см <sup>-3</sup>	8,05	2,99	2,24	2,47	2,14	1,62	0,61
$\tilde{c}_{12}D_{12}$ , $10^{24}$ см <sup>-3</sup>	2,90	0,90	0,33	0,44	0,43	0,23	0,27
$\tilde{c}_{44}D_{44}$ , $10^{24}$ см <sup>-3</sup>	0,75	0,19 <sub>1</sub>	0,08 <sub>3</sub>	0,09 <sub>2</sub>	0,08 <sub>5</sub>	0,05 <sub>2</sub>	0,02
$D_{\alpha}/\tilde{\alpha}$ , $10^{24}$ см <sup>-3</sup>	4,62	1,60	0,94	1,12	1,00	0,69	0,39
$\tilde{e}$ , $10^{-4}$ дин	-1,72	-0,87	-0,56	-0,69	-0,63	-0,55	-0,48
$\tilde{f}$ , $10^4$ дин/см	6,88	3,03	2,37	2,59	2,28	1,90	1,59
$\tilde{g}$ , $10^{13}$ дин/см <sup>2</sup>	-4,46	-1,41	-0,65	-0,95	-0,84	-0,55	-0,52
$\tilde{h}$ , $10^{22}$ дин/см <sup>3</sup>	2,27	0,44	0,01 <sub>7</sub>	0,11	0,13	0,01 <sub>7</sub>	0,17



Фиг. 19. Зависимость постоянных решетки NaCl, KCl, NaJ, KBr, KJ от температуры.

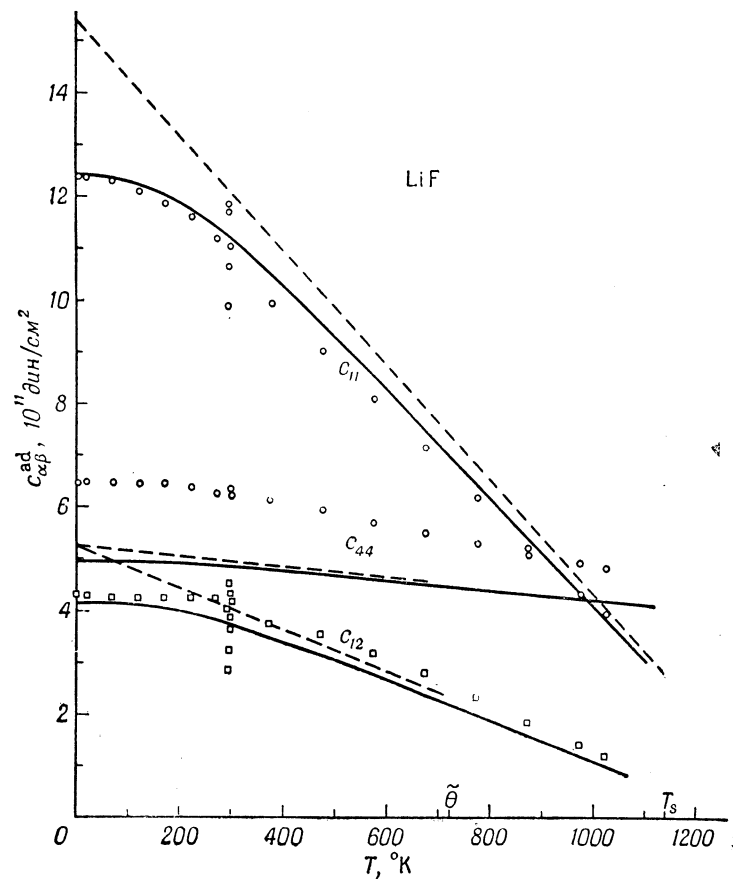
Линии подогнаны под экспериментальные точки Квимби и Зигеля [58] и экстраполированы к  $T=0^\circ\text{K}$ .

увеличению массы уменьшаются значения  $\tilde{\Theta}$ , что особенно сильно проявляется в уменьшении вклада в ангармонизм за счет нулевых колебаний<sup>1)</sup>.

Хорошее согласие теории с результатами измерений  $l(T)$  и  $c_{11}^{\text{ad}}(T)$  не очень существенно, поскольку эти величины были

<sup>1)</sup> Естественно, ионные радиусы и массы — величины не независимые.

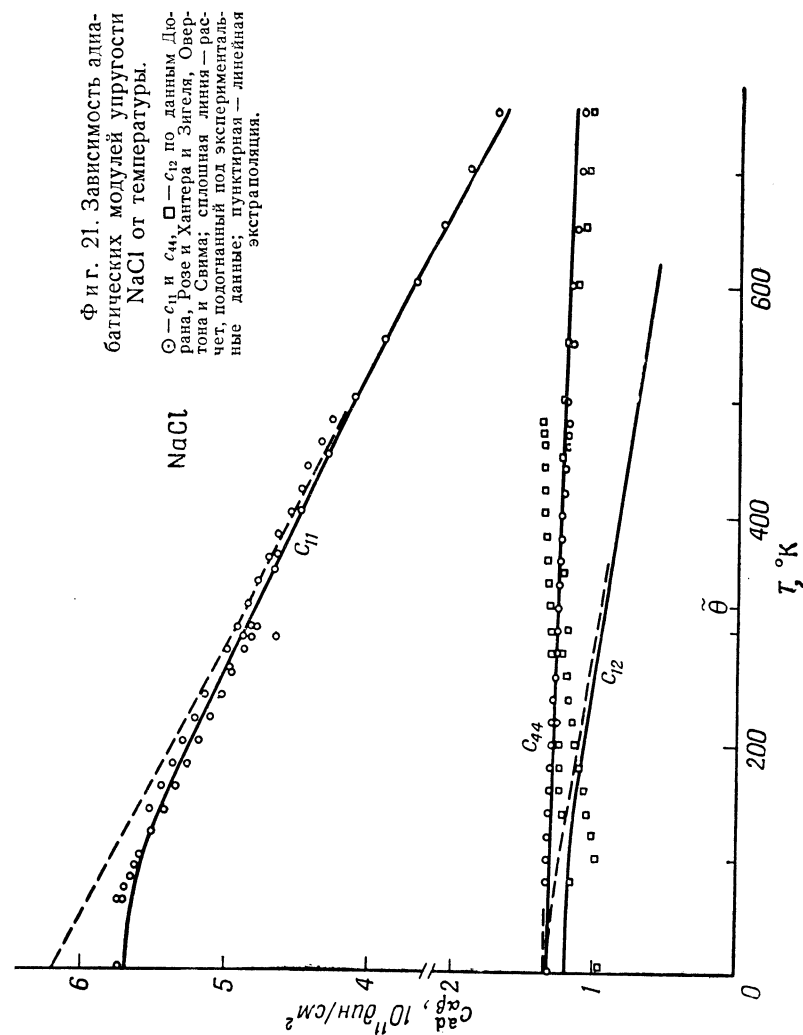
фактически подогнаны под эксперимент. То, что это согласие не везде одинаково, может быть связано с использованием



Фиг. 20. Зависимость адиабатических модулей упругости LiF от температуры.

○ —  $c_{11}$  и  $c_{44}$ , □ —  $c_{12}$  по данным Зусса, Брискоу и Сквайра; сплошная линия — расчет, подогнанный под экспериментальные данные; пунктирная — линейная экстраполяция.

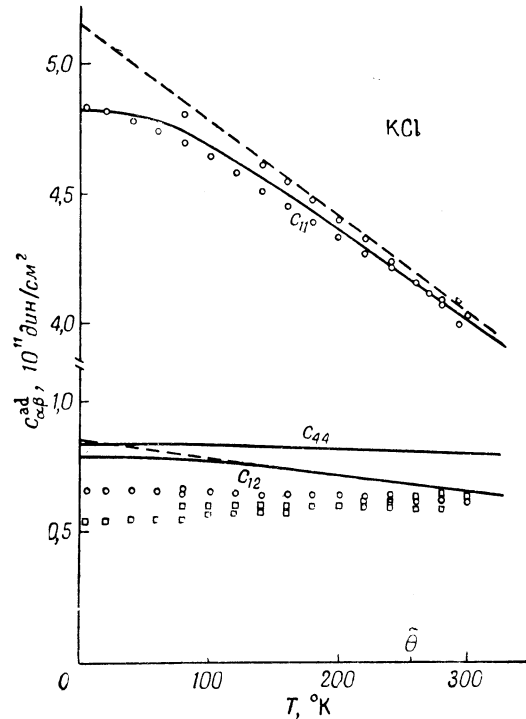
дебаевского спектра колебаний решетки; это приближение, возможно, является не вполне хорошим. В случае LiF для  $l(T)$  заметны расхождения между теорией и опытом при



Фиг. 21. Зависимость адиабатических модулей упругости NaCl от температуры.

○ —  $c_{11}$  и  $c_{44}$ , □ —  $c_{12}$  по данным Дюррана, Розе и Хантера и Зигеля, Овертона и Свика; сплошная линия — расчет, подогнанный под экспериментальные данные; пунктирная — линейная экстраполяция.

температурах выше  $\tilde{\Theta}_{\text{LIF}}$ . Они обусловлены тем, что здесь уже недостаточно первое ангармоническое приближение. То же самое относится и к KJ при температурах выше примерно



Фиг. 22. Зависимость адиабатических модулей упругости KCl от температуры.

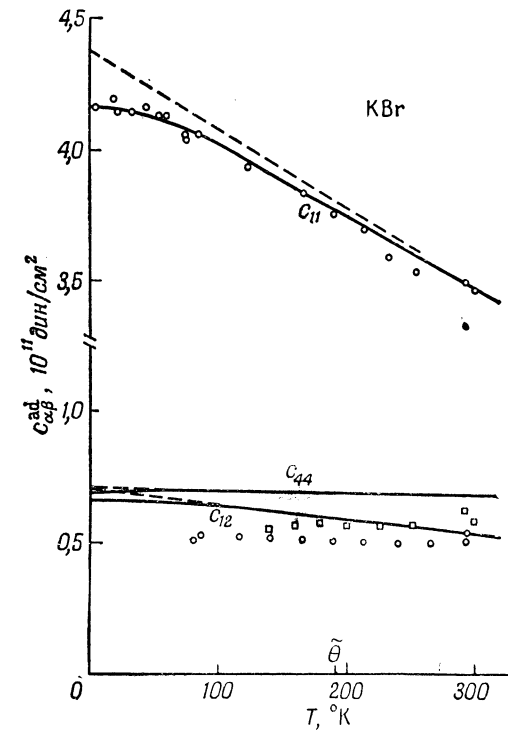
○ —  $c_{11}$  и  $c_{44}$ , □ —  $c_{12}$  по данным Дюрана, Норвуда и Брискоу; сплошная линия — расчет, подогнанный под экспериментальные данные; пунктирная — линейная экстраполяция.

$450^\circ \text{K} \approx 3\tilde{\Theta}_{\text{KJ}}$ . Наше приближение пригодно лишь для температур, не слишком близких к точке плавления

$$T \leq \frac{2}{3} T_s$$

или не слишком превышающих температуру Дебая, если последняя очень мала.

Основные черты приближенной температурной зависимости  $c_{12}$  и  $c_{44}$  представлены весьма хорошо. Однако количественное расхождение между теорией и опытом значительно. В итоге можно прийти к следующим выводам.



Фиг. 23. Зависимость адиабатических модулей упругости KBr от температуры.

○ —  $c_{11}$  и  $c_{44}$ , □ —  $c_{12}$  по данным Голта; сплошная линия — расчет, подогнанный под экспериментальные данные; пунктирная — линейная экстраполяция.

1. Теоретически в рамках нашей модели всегда

$$c_{44}(T) > c_{12}(T).$$

Это подтверждается на опыте при низких температурах. Для высоких температур в некоторых случаях (NaJ, KCl, KBr, KJ)

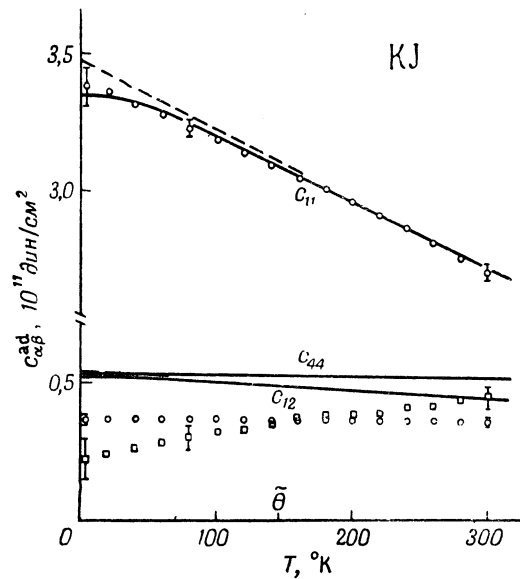
$$c_{12} > c_{44}.$$



Соотношение Коши

$$c_{12} = c_{44}$$

не имеет места даже при абсолютном нуле. В отсутствие многочастичных сил это соотношение справедливо только для констант, экстраполированных к  $T=0$ .



Фиг. 24. Зависимость адиабатических модулей упругости КJ от температуры.

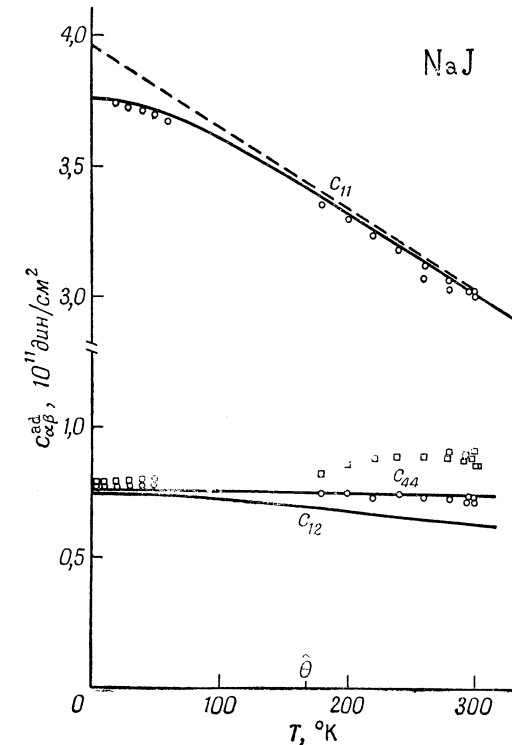
○ —  $c_{11}$  и  $c_{44}$ , □ —  $c_{12}$  по данным Норвуда и Брискоу; сплошная линия — расчет, подогнанный под экспериментальные данные; пунктирная — линейная экстраполяция.

2. В то время как  $c_{11}$  сильно зависит от температуры,  $c_{12}$  зависит от температуры слабо, а  $c_{44}$  почти не зависит. Модуль  $c_{11}$  примерно в 5 раз больше, чем  $c_{44}$  или  $c_{12}$ .

3. При сопоставлении различных солей также бросается в глаза, что для LiF теоретическое значение  $c_{44}$  меньше экспериментального, в то время как для NaJ, KCl, KBr, KJ

дело обстоит наоборот, а для NaCl обе кривые, грубо говоря, совпадают.

4. Далее, экспериментальные значения  $dc_{12}^{ad}/dT$  для LiF отрицательны, а для NaJ, KCl, KBr, KJ — положительны. Поведение NaCl имеет промежуточный характер и в этом



Фиг. 25. Зависимость адиабатических модулей упругости NaJ от температуры.

○ —  $c_{11}$  и  $c_{44}$ , □ —  $c_{12}$  по данным Клейтора и Маршалла, Давена и Гарланда; сплошная линия — расчет, подогнанный под экспериментальные данные; пунктирная — линейная экстраполяция.

случае. Нужно заметить, что к экспериментальным данным тоже следует относиться с осторожностью, поскольку из

всех модулей упругости погрешность при измерении  $c_{12}$  наибольшая. По нашей модели теоретически для всех солей<sup>1)</sup>

$$\frac{dc_{12}^{\text{ад}}}{dT} < 0,$$

и с точки зрения теории обратный знак этой производной можно объяснить только многочастичными силами. Согласно § 14, центральные силы, даже с учетом следующих соседей, всегда дают отрицательное значение производной  $dc_{12}^{\text{ад}}/dT$ . Влияние многочастичных сил проявляется также и в величине экспериментального значения разности

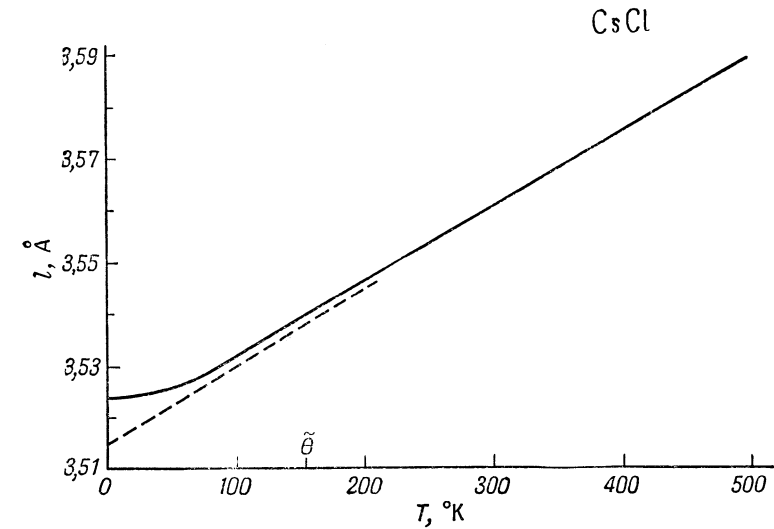
$$\tilde{c}_{44} - \tilde{c}_{12}.$$

Следовательно, их вклад должен быть наибольшим для NaJ, KJ (большое положительное значение  $dc_{12}^{\text{ад}}/dT$ ) и для LiF (большое значение разности  $\tilde{c}_{44} - \tilde{c}_{12}$ ).

Чтобы получить грубое представление о роли многочастичных сил, можно было бы рассмотреть кулоновское взаимодействие с произвольными параметрами связи второго порядка, описывающими взаимодействие между ближайшими соседями. С помощью такой модели можно было бы попытаться привести в лучшее согласие данные для  $\tilde{c}_{12}$  и  $\tilde{c}_{44}$  и гармонические значения. Однако из формул (2.29) и (2.34) видно, что в сумму  $\tilde{c}_{12} + \tilde{c}_{44}$  в данной модели дает вклад *только* кулоновское взаимодействие. Таким путем можно получить лучшие значения модулей только для LiF, поскольку здесь экспериментальные значения  $\tilde{c}_{12}$  и  $\tilde{c}_{44}$  расположены примерно симметрично по отношению к теоретическому значению  $(\tilde{c}_{12} + \tilde{c}_{44})/2$ , фиксируемому приведенными выше предположениями. Это означает, что для лучшего описания щелочно-галогидных соединений следует учитывать многочастичные силы, так же как и более далеких соседей; однако из-за этих уточнений существенно возрастает сложность расчетов.

<sup>1)</sup> Изотермические модули, вычисленные по экспериментальным данным для адиабатических модулей, все удовлетворяют условию  $dc_{12}^{\text{ис}}/dT < 0$  (ср. [16]).

К сожалению, измерения температурной зависимости для солей CsCl отсутствуют. Чтобы получить представление об этой зависимости, в табл. 13 даны величины, вычисленные с помощью потенциала Борна — Майера (16.8). Величина  $\tilde{l}$  здесь определялась по постоянным решетки, экстраполированным линейно к  $T=0$ , а  $\Lambda$  — по сжимаемости при комнатной

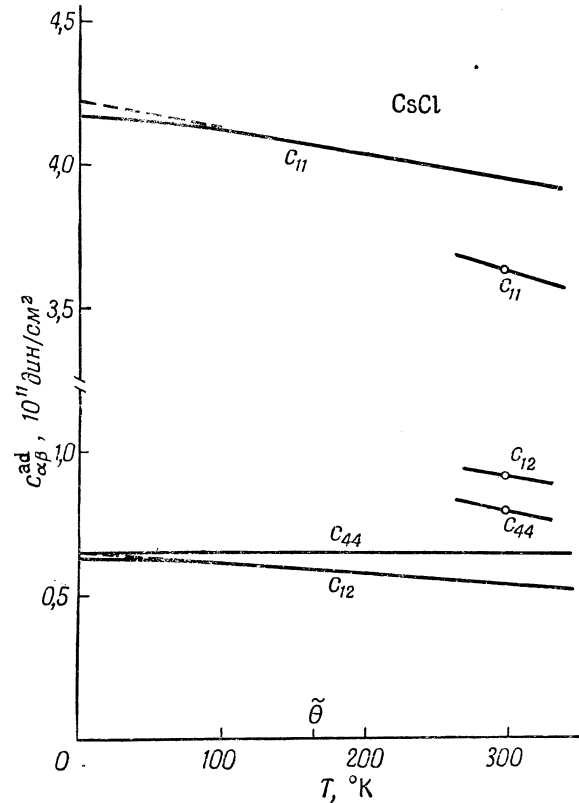


Фиг. 26. Зависимость постоянных решетки (расстояния между ближайшими соседями) CsCl от температуры, вычисленная с помощью потенциала Борна — Майера.

температуре. Зависимость  $l(T)$  и  $c_{\alpha\beta}^{\text{ад}}(T)$  представлена на фиг. 26 и 27. Здесь не видно существенного отличия от солей типа NaCl, за исключением того, что  $c_{11}$  слабее зависит от температуры [82]<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Недавние измерения модулей упругости CsBr [82] качественно согласуются с результатами на фиг. 27. Различия между вычисленными и измеренными значениями того же порядка, что и соответствующие различия для солей типа NaCl.

Резюмируя, можно сказать, что температурная зависимость термических данных качественно вполне хорошо объясняется



Фиг. 27. Зависимость адиабатических модулей упругости CsCl от температуры, вычисленная с помощью потенциала Борна — Майера.

Данные, полученные из опыта Хауссюла [29] (табл. 5), отмечены кр. жками.

развитой здесь теорией; для полного же количественного описания необходимо, в частности, исследовать роль много-частичных сил.

## КАЛОРИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ

### § 17. Общая теория для случая высоких температур

Начнем с формулы (12.5), справедливой при температуре выше дебаевской

$$C_v = 3sNk \left[ 1 + kT \left( \frac{3s^2P}{2} - \frac{3sQ}{4} \right) \right]. \quad (17.1)$$

Здесь  $P$  и  $Q$  даются выражениями (12.4). Далее мы будем рассматривать теплоемкость  $C_p$ , поскольку именно эта величина всегда определяется экспериментально. Согласно равенствам (4.31), (13.1) и (13.86), разность  $C_p - C_v$  для кубических кристаллов при высоких температурах есть<sup>1)</sup>

$$C_p - C_v = 3sNk^2TsP', \quad (17.2)$$

где

$$P' = \frac{3\tilde{\chi}\gamma^2}{V_z}. \quad (17.2a)$$

Отсюда

$$\frac{c_p}{k} = 1 + kT \left[ \frac{3s^2P}{2} - \frac{3sQ}{4} + sP' \right]. \quad (17.3)$$

В этих формулах  $C_p = 3sNc_p$ , а  $c_p$  — удельная теплоемкость, приходящаяся на одну степень свободы.

Поправки к высокотемпературному значению (17.3) даются вторым членом в формуле (12.1в), в который  $F_3$  и  $F_4$  не вносят вклада

$$\frac{c_p}{k} = \dots - \frac{1}{12} \frac{\hbar^2 \bar{\omega}^2}{(kT)^2} + \dots \quad (17.4)$$

Вообще говоря, этот член выражается через дебаевскую температуру  $\Theta_\infty$  (ср., например, [2, 7, 8]). Для дебаевского

<sup>1)</sup> Так определенная величина  $P'$  в нашем приближении совпадает с величиной  $P'$ , определенной равенством (12.11). Доказательство этого дано в § 19.

спектра (6.22) мы получаем

$$\bar{\omega}^{2D} = \frac{3}{5} \omega_D^2 = \frac{3}{5} \frac{k^2}{h^2} \Theta_D^2, \quad (17.5)$$

откуда

$$\frac{c_p}{k} = \dots - \frac{1}{20} \left( \frac{\Theta_\infty}{T} \right)^2 + \dots, \quad (17.6)$$

где

$$\Theta_\infty^2 = \Theta_D^2 \frac{\bar{\omega}^2}{\omega_D^2} = \frac{5}{3} \frac{h^2}{k^2} \bar{\omega}^2. \quad (17.7)$$

С учетом ангармонизма среднее значение  $\bar{\omega}^2$  зависит от средних положений как от параметров, поэтому можно разложить  $\Theta_\infty$  вблизи положений покоя ( $\sim$ ):

$$\Theta_\infty = \tilde{\Theta}_\infty \left( 1 + \frac{d \ln \Theta_\infty}{dl} \delta l \right).$$

Воспользовавшись равенствами (13.1), (13.5) и (13.8), находим

$$\frac{d \ln \Theta_\infty}{dl} = \frac{1}{2} \frac{d \ln \bar{\omega}^2}{dl} = -\frac{3\gamma}{\tilde{\gamma}}, \quad \delta l = s \frac{\tilde{\gamma}_z}{V_z} \tilde{\gamma} \varepsilon.$$

Из определения (17.2a) следует, что

$$\Theta_\infty = \tilde{\Theta}_\infty (1 - sP' \varepsilon). \quad (17.8)$$

Поскольку при высоких температурах  $\bar{\varepsilon} = kT$ , мы получаем окончательно

$$\frac{c_p}{k} = \dots - \frac{1}{20} \left( \frac{\tilde{\Theta}_\infty}{T} \right)^2 + \frac{1}{10} sP' k \tilde{\Theta}_\infty \left( \frac{\tilde{\Theta}_\infty}{T} \right) + \dots \quad (17.9)$$

В рассматриваемой области член, пропорциональный  $1/T$ , составляет примерно 10% от члена, пропорционального  $1/T^2$ .

Осталось только вычислить параметры  $P'$ ,  $P$ ,  $Q$ . Величины, которые, согласно (17.2a), входят в выражение для  $P'$ , следует брать непосредственно из гл. VI. Вычисления  $P$  и  $Q$  довольно трудоемки. Мы рассмотрим более подробно лишь объемноцентрированные кубические решетки с учетом взаимодействия только между ближайшими соседями, а также общий случай центральных сил в беспараметрических решетках.

В этих случаях параметры связи  $\Phi_{ijk}^{0hg}$  отличны от нуля, лишь если из трех пар индексов  $v, \mu, x$  имеются только две пары различных. С помощью соотношения (2.11в) легко показать, что при данных условиях

$$\sum_{ijk} \sum_{\substack{hg \\ \nu\mu x}} \left| \frac{\Phi_{ijk}^{0hg}}{M_\nu M_\mu M_x} \right|^2 = \sum_{ijk} \sum_{\substack{h \\ \nu\mu}} \frac{3}{2M_\mu M_\nu} \left( \frac{1}{M_\mu} + \frac{1}{M_\nu} \right) \left| \Phi_{ijk}^{00h} \right|^2, \quad (17.10)$$

где в сумме по  $\nu\mu$  при  $\mu = \nu$  член с  $h = 0$  следует отбросить (ср. § 14).

Аналогичные преобразования с учетом соотношений (2.11) и (11.1) дают

$$P = \frac{\sum_{h\nu\mu} \frac{3}{2M_\mu M_\nu} \left( \frac{1}{M_\mu} + \frac{1}{M_\nu} \right) \sum_{ijk} \left| \Phi_{ijk}^{00h} \right|^2}{(3s\bar{\omega}^2)^3 + \sum_{h \neq 0} \left\{ \sum_{i\nu} \frac{\Phi_{i\nu}^{0h}}{M_\nu} \right\}^3}, \quad (17.11a)$$

$$Q = \frac{\sum_{h\nu\mu} \frac{1}{2} \left( \frac{1}{M_\mu} + \frac{1}{M_\nu} \right)^2 \sum_{ij} \Phi_{ij}^{00h\nu\mu}}{(3s\bar{\omega}^2)^2}. \quad (17.11b)$$

Согласно (11.16),  $\bar{\omega}^2$  содержит сумму по всем  $h \neq 0$ , которая возводится в третью степень в первом члене знаменателя (17.11a), в то время как во втором члене суммирование по всем  $h \neq 0$  производится после возведения в третью степень. Таким образом, если  $z$  есть число ближайших соседей, то второй член примерно в  $1/z^2$  раз меньше первого, т. е. в трехмерных решетках он практически пренебрежимо мал<sup>1)</sup>.

Найдем теперь все величины, входящие в формулы (17.11), для случая центральных сил. С помощью соотношений (2.19),

<sup>1)</sup> Это относится только к случаю, когда взаимодействуют ближайшие соседи. Иначе второй член может оказаться того же порядка, что и первый, и тогда его следует учитывать. Для линейной цепочки  $z = 2$ , и вклад от второго члена составляет 25% вклада от первого члена (ср. стр. 118 и 119). Поскольку  $\Phi_{ii}^{0h} < 0$  при  $h \neq 0$ , он всегда отрицателен.

справедливых и для сложных решеток, а также в случае, когда индексы 0 заменяются на  $\nu$ , а  $\mathbf{h}$  — на  $\mathbf{h}_\mu$ , можно немедленно показать, что

$$\sum_{ijk} \left| \Phi_{ijk}^{00\mathbf{h}} \right|^2 = (\varphi_{\mu\nu}^{\text{III}})^2 + 6R^2 (O^2 \varphi_{\mu\nu})^2,$$

$$\sum_{ij} \Phi_{ij}^{00\mathbf{h}\mathbf{h}} = \Delta \Delta \varphi_{\mu\nu}, \quad \sum_i \Phi_{ii}^{0\mathbf{h}} = \Delta \varphi_{\nu\nu}, \quad (17.12)$$

$$\bar{\omega}^2 = \frac{1}{3s} \sum_{\mu\nu} \frac{1}{M_\mu} \Delta \varphi_{\mu\nu}.$$

Здесь, как и раньше, мы пишем  $R$  вместо  $R_{\mu\nu}^{\mathbf{h}}$ , смысл прочих сокращений ясен из (2.19а) и (2.19б). Видно, что кулоновские силы дают вклад в числитель  $P$  [ср. (16.2), (16.3)], но не оказывают никакого влияния на  $Q$ .

## § 18. Примеры

### а. Объемноцентрированная кубическая решетка (натрий).

Рассмотренная в § 13, п. в, модель для расчета модулей упругости (объемноцентрированный кубический кристалл со взаимодействием между ближайшими соседями) использовалась Стерном [17] для расчета ангармонического вклада в удельную теплоемкость при высоких температурах. Однако, как и в § 13, п. в, мы рассмотрим модель, несколько отличную от применявшейся в работе [17]. Последняя имеет то преимущество, что позволяет точно вычислить весьма сложное выражение (12.2) для удельной теплоемкости в классическом предельном случае, но, с другой стороны, страдает и определенными дефектами (ср. § 13). Недостаток нашего метода состоит в необходимости иметь дело со средними значениями от  $P$  и  $Q$  по спектру, однако его легче применить к другим моделям. Качественно оба метода дают одинаковые результаты.

Выражения (17.11) с параметрами связи по нашей модели [ср. табл. 1—3 и (13.14)] теперь легко вычисляются, и мы

получаем

$$P = -\frac{1}{63\alpha_3'} \left( 3\alpha_4'^2 + \frac{24\alpha_4'\gamma_3}{\tilde{a}} + \frac{56\gamma_3^2}{\tilde{a}^2} \right) > 0, \quad (18.1a)$$

$$Q = \frac{1}{12\alpha_3'^2} \left( 3\alpha_3'' - \frac{16\alpha_4'}{\tilde{a}} - \frac{80\gamma_3}{\tilde{a}^2} \right). \quad (18.1б)$$

Таблица 14

Расчетные данные, определяющие удельную теплоемкость натрия при высоких температурах

	По Квимби и Зигелю [58]	По Свенсону [59]
$P', 10^{11} \text{ эрг}^{-1}$	14,80	20,10
$P, 10^{11} \text{ эрг}^{-1}$	5,63	6,31
$Q, 10^{11} \text{ эрг}^{-1}$	−9,45	+8,42
$k (P' + 3P/2 - 3Q/4), 10^{-4} \text{ град}^{-1}$	4,18	3,21

Значения  $P'$ ,  $P$  и  $Q$  для Na, вычисленные по данным табл. 9, приведены в табл. 14 (значение  $\alpha_3''$  определялось по  $D_{11}$ ). Сюда необходимо добавить вклад от электронов проводимости, который, согласно Стерну, равен

$$\Delta c_{el} = 0,2 \cdot 10^{-4} kT.$$

Окончательно мы получаем при значениях констант по Квимби и Зигелю

$$\frac{c_p}{k} = 1 + 4,38 \cdot 10^{-4} T \quad (18.2a)$$

и по Свенсону

$$\frac{c_p}{k} = 1 + 3,41 \cdot 10^{-4} T. \quad (18.2б)$$

В то же время модель Стерна [17] в комбинации со значениями констант по Квимби и Зигелю дает

$$\frac{c_p}{k} = 1 + 2,54 \cdot 10^{-4} T. \quad (18.2в)$$

Чтобы учесть при этих температурах существенно квантовые эффекты (отличие результатов гармонической теории от классических), нужно принять во внимание поправочные члены (17.9).

На фиг. 28 различные результаты представлены графически. Кроме классического значения ( $c_p/k = 1$ ), приведены также кривая, полученная на основании гармонической теории, и кривые, соответствующие формулам (18.2а) и (18.2б), построенные по значениям табл. 9 с помощью (17.9). Значение  $\tilde{\Theta}_\infty$  вычислено по формуле (17.7) с учетом (13.5) и равно

$$\tilde{\Theta}_\infty = \frac{5}{3} \frac{\hbar^2}{k^2} \frac{\alpha_0}{M},$$

где

$$\alpha_0 = -8\alpha_3.$$

Согласно данным табл. 9, это дает

$$\tilde{\Theta}_\infty = 167^\circ\text{K} \text{ (Квимби и Зигель)}$$

или

$$\tilde{\Theta}_\infty = 194^\circ\text{K} \text{ (Свенсон)}$$

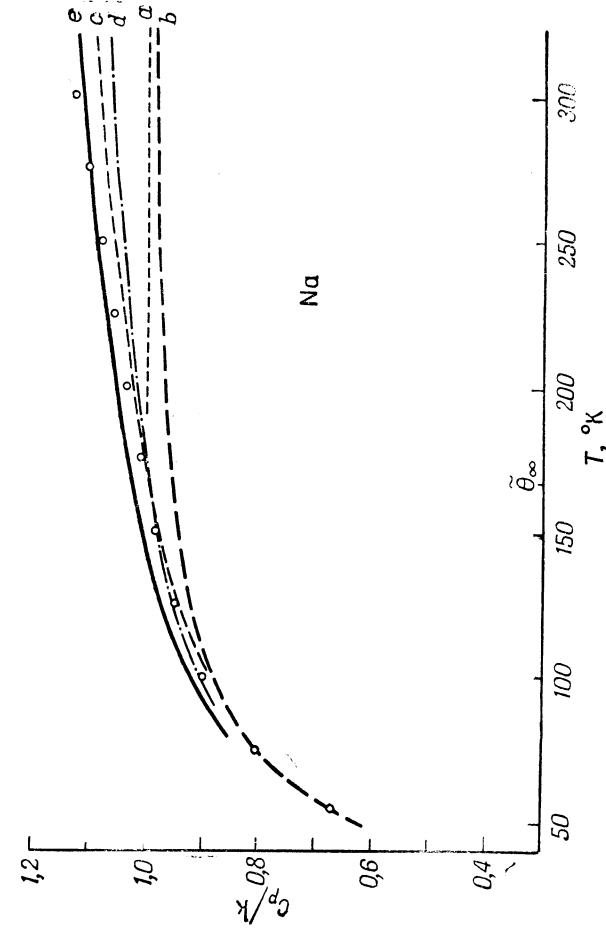
(ср. также табл. 17).

Как мы видим, теоретические кривые находятся во вполне приличном качественном соответствии с экспериментальными данными [83]. Существуют, естественно, количественные различия, которые, однако, не должны вызывать удивления, если вспомнить, что они не больше различий между экспериментальными данными, по которым вычислялись значения (18.2а) и (18.2б). Создается впечатление, что рассмотренная здесь модель приводит к несколько лучшему согласию с экспериментом, чем модель Стерна. Рассмотрение прочих моделей связано, к сожалению, со значительными математическими трудностями. Следует также заметить, что по данным табл. 14 при высоких температурах  $C_p$  линейно зависит от  $T$  в отличие от слабого убывания, следующего из модели Стерна [17]<sup>1</sup>).

#### б. Вандерваальсовы кристаллы

Ангармонический вклад в удельную теплоемкость кристаллов этого типа (благородных газов) кратко рассматривался Людвигом [20], причем учитывалось только взаимодействие между ближайшими соседями. Нетрудно, однако, вы-

<sup>1</sup>) Существует и другое различие между обеими моделями. Стерн в своих расчетах определял параметры связи по сжимаемости, а мы — по модулям  $c_{11}$  и  $c_{44}$ .



Фиг. 28. Удельная теплоемкость натрия  $c_p/k$ .  
 О — данные Лоффине, Мак-Дональда и Престон-Томаса; а — классическое значение (по закону Дюлонга и Пти); б — гармоническая теория с дебаевским спектром ( $\theta = 155^\circ\text{K}$ ) без электронной части; с — согласно формуле (18.2б); д — по формуле (18.2в); е — согласно формуле (18.2а).

числить величины (17.11) и (17.12) для потенциала (15.1а) при учете и более далеких соседей. Мы приведем здесь только результаты:

$$\gamma P = \frac{3(n-m)}{2nm} \frac{A_{nn} + A_{mm} - 2A_{nm}}{(D_n - D_m)^3 - (n-m)^3/z^2}, \quad (18.3a)$$

$$\gamma Q = \frac{n-m}{nm} \frac{B_n - B_m}{(D_n - D_m)^2}, \quad n > m \geq 4, \quad (18.3b)$$

где

$$A_{nm} = (n+2)(m+2)[6 + (n+1)(m+1)] \frac{z_{n+m+6}}{z_n z_m},$$

$$B_m = (m-1)(m+1)(m+2) \frac{z_{m+4}}{z_m}, \quad (18.4)$$

$$D_m = (m-1) \frac{z_{m+2}}{z_m}.$$

Смысл обозначений здесь ясен из § 15. Табл. 15, как и табл. 10, содержит значения параметров для нескольких типичных степенных законов. Можно видеть, что эти значения при различных  $m$  и  $n$  не слишком отличаются друг от

Таблица 15

Расчетные данные, определяющие удельную теплоемкость вандерваальсовых кристаллов

$m$	$n$	$\gamma P'$	$\gamma P$	$\gamma Q$	$\gamma(P' + 3P/2 - 3Q/4)$
4	8	3,01	0,64	2,73	1,92
	9	3,25	0,67	3,00	2,01
	10	3,39	0,70	3,26	2,00
5	9	3,12	0,65	2,98	1,86
	10	3,26	0,68	3,16	1,91
	11	3,40	0,70	3,39	1,91
	12	3,55	0,72	3,60	1,93
6	9	3,10	0,65	2,96	1,86
	10	3,20	0,66	3,11	1,86
	11	3,30	0,68	3,29	1,85
	12	3,40	0,69	3,45	1,85
	13	3,52	0,70	3,58	1,89
	14	3,63	0,71	3,72	1,91

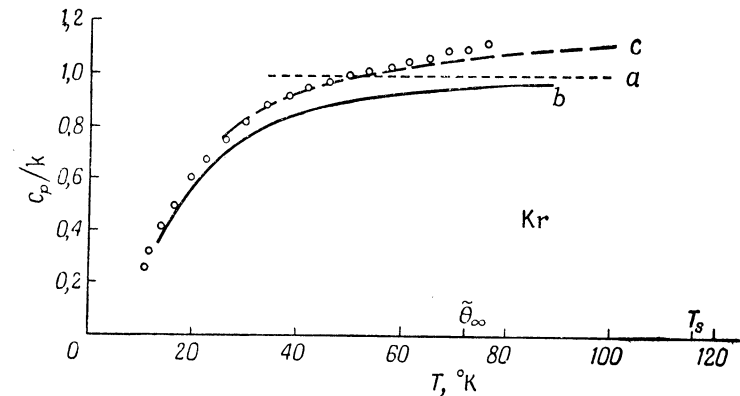
друга. По этой причине следует ожидать хорошего согласия с экспериментом, если только энергия взаимодействия атомов в кристалле хорошо аппроксимируется потенциалом вида (15.1).

Только результаты для криптона можно сравнить с опытом. Для аргона не выполняется условие высоких температур ( $T \gg \Theta$ ), а для ксенона нам не известны какие бы то ни было измерения.

Полагая  $\eta = 1,95 \cdot 10^{-13}$  эрг, что соответствует данным о теплоте испарения,  $m = 6$ ,  $n = 12$ , мы получаем

$$\frac{c_p}{k} = \frac{c_v^s}{k} + 1,31 \cdot 10^{-3} T + \frac{1,26}{T}, \quad \tilde{\Theta}_\infty = 72,2^\circ \text{K}. \quad (18.5)$$

Эта зависимость вместе с гармоническим значением  $c_v^s$  и опытными данными Клузиуса [84] представлены на графике (фиг. 29). Согласие оказывается несколько лучше, чем

Фиг. 29. Удельная теплоемкость  $c_p/k$  криптона.

○ — данные Клузиуса;  $a$  — классическое значение (по закону Дюлонга и Пти);  $b$  — гармоническое приближение с дебаевским спектром ( $\Theta = 64^\circ \text{K}$ );  $c$  — по формуле (18.5).

для модели Людвига [20], учитывающей взаимодействие только ближайших соседей. Оставшееся различие может быть связано, во-первых, с неточностью выражения (15.1) для потенциала и, во-вторых, — с ангармоническими эффектами

высшего порядка, поскольку температура плавления  $T_s$  в данном случае сравнительно низка. В нашей модели при высоких температурах теплоемкость  $C_v$  линейно убывает с ростом  $T$ .

#### в. Щелочно-галогидные соединения

Как уже отмечалось в § 17, кулоновская часть входит только в знаменатель  $P$ . Согласно формулам (17.12а) и (16.1), мы получаем

$$(\varphi^{III})^2 + 6R^2(O^2\varphi)^2 - (-1)^{u+v} \frac{12e^2}{R} (O^3\varphi) + 90 \frac{e^4}{R^3}, \quad (18.6)$$

где, как и раньше,

$$\varphi = \varphi_{\mu\nu}^{NC}$$

Поскольку некулоновское взаимодействие принимается во внимание только между ближайшими соседями, при вычислении суммы в (17.11а) суммирование производится по всей решетке только в последнем члене (18.6). Необходимые значения решеточных сумм<sup>1)</sup>

$$\sum_{h \neq 0} \left( \frac{l}{R_{11}^h} \right)^n = z_n^{++}, \quad \sum_{\text{по всем } h} \left( \frac{l}{R_{12}^h} \right)^n = z_n^{+-} \quad (18.7)$$

можно взять из таблиц Джонса и Ингхэма [62]. Очевидно,

$$z_n^{++} + z_n^{+-} = z_n,$$

где  $z_n$  — решеточная сумма для простой кубической решетки (для решеток типа NaCl) или объемноцентрированной кубической решетки (для решеток типа CsCl). Значения ее суть: для решеток типа NaCl

$$z_8^{++} = 0,800, \quad z_8^{+-} = 6,146, \quad z_8 = 6,946;$$

для решеток типа CsCl

$$z_8^{++} = 2,198, \quad z_8^{+-} = 8,157, \quad z_8 = 10,355. \quad (18.8)$$

<sup>1)</sup> Эти суммы, очевидно, не зависят от того, находится ли начало координат в ионе типа 1 или в ионе типа 2.

Расчет выполняется просто, и в результате мы получаем

$$P = \frac{3M_1M_2}{z^2(M_1+M_2)^2(\Delta\varphi)^3} \left\{ (\varphi^{III})^2 + 6l^2(O^2\varphi)^2 + 12(O^3\varphi) \frac{e^2}{l} + \right. \\ \left. + 90 \frac{z_8 e^4}{z l^3} \left[ 1 + \frac{(M_1 - M_2)^2}{M_1 M_2} \frac{z_8^{++}}{z_8} \right] \right\} \quad (18.9a)$$

и

$$Q = \frac{\Delta\Delta\varphi}{z(\Delta\varphi)^2}. \quad (18.9б)$$

Все величины здесь берутся в положениях покоя ( $\sim$ ), но там, где это не может привести к недоразумениям, значок  $\sim$  опускается.

Численные результаты для щелочно-галогидных соединений, рассмотренных в § 16, приведены в табл. 16. К сожалению, измерения удельной теплоемкости при достаточно высоких температурах, когда возможно сравнение с теорией ( $T \geq \Theta$ ), известны только для NaCl, KBr, KJ, KCl [85, 86] (ср. фиг. 30—33). Теоретические кривые всегда проходят выше экспериментальных<sup>1)</sup>.

Таблица 16

Ангармонический вклад в удельную теплоемкость некоторых щелочно-галогидных соединений

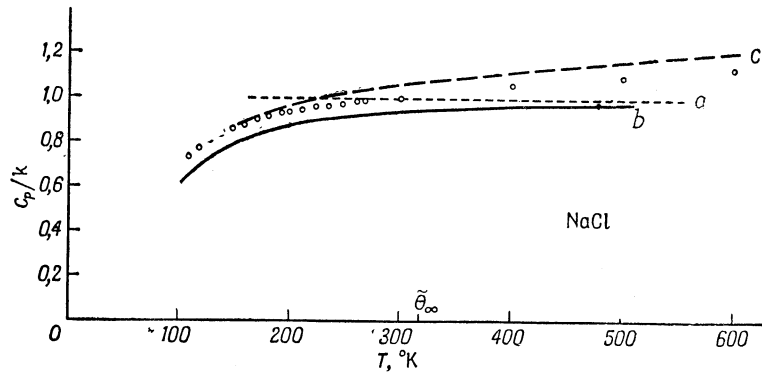
	LiF	NaCl	NaJ	KCl	KBr	KJ	CsCl
$P', 10^{11} \text{ эрг}^{-1}$	12,43	11,92	6,60	7,46	8,80	5,71	8,70
$P, 10^{11} \text{ эрг}^{-1}$	1,59	2,04	0,71	1,40	1,42	0,82	0,51
$Q, 10^{11} \text{ эрг}^{-1}$	8,65	6,94	-3,94	-0,44	1,26	-3,03	6,50
$\frac{c_p - c_v^s}{kT}, 10^{-4} \text{ град}^{-1}$	2,96	3,54	3,22	3,30	3,34	2,88	1,48

Причина такого расхождения может быть, например, связана с неточным знанием параметров связи. Поскольку некоторые члены в правой части (18.9а) отрицательны ( $O^3\varphi$ ),

<sup>1)</sup> При теоретических расчетах по формулам (17.3) и (17.9) брались значения  $\tilde{\Theta}_\infty$  из табл. 17.



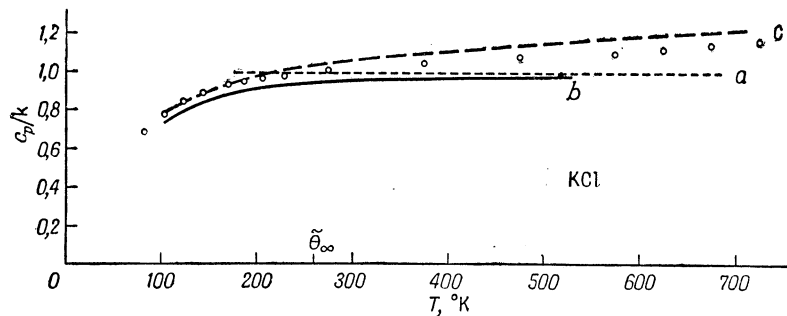
может иметь место, как и в случае (17.3), компенсация различных членов. Поэтому небольшая неточность в параметрах



Фиг. 30. Удельная теплоемкость  $c_p/k$  для NaCl.

○ — экспериментальные значения; *a* — классическое значение (по закону Дюлонга и Пти); *b* — с учетом ангармонического вклада по табл. 16; *c* — гармоническое приближение с дебаевским спектром.

может оказаться весьма существенной. Другая возможная причина расхождения может состоять в том, что для сложных решеток данный метод усреднения *P* и *Q* оказывается



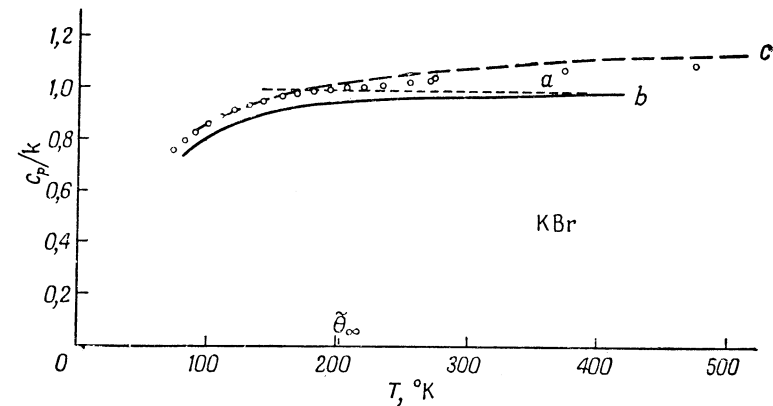
Фиг. 31. Удельная теплоемкость  $c_p/k$  для KCl.

Обозначения те же, что и на фиг. 30.

не столь хорошим: здесь ситуация усложняется из-за наличия оптических ветвей колебаний решетки.

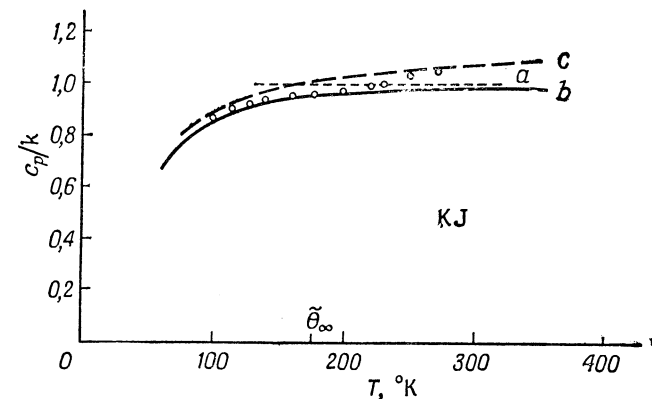
Чувствительность всех величин к значениям параметров связи выступает, в частности, при рассмотрении  $C_v$ . Согласно

формуле (17.1) и данным табл. 16 для *P* и *Q*, теплоемкость  $C_v$  должна убывать при высоких температурах для LiF



Фиг. 32. Удельная теплоемкость  $c_p/k$  для KBr

Обозначения те же, что и на фиг. 30.



Фиг. 33. Удельная теплоемкость  $c_p/k$  для KJ.

Обозначения те же, что и на фиг. 30.

и CsCl и возрастать для всех прочих солей. Относительно малые изменения  $\varphi^{IV}$  могут заметно сказаться на этих результатах, например, если определить величины  $\varphi^{II}$ ,  $\varphi^{III}$  не путем

подгонки модулей упругости, а из потенциала Борна — Майера<sup>1)</sup>

$$\varphi(R) = Be^{-R/\rho}, \quad \frac{\tilde{l}}{\rho} = \Lambda \approx 10, \quad (18.10)$$

то получатся совершенно другие значения (например,  $\varphi_{\text{В. м.}}^{\text{IV}}$  окажется примерно в 2 раза больше). Тогда

$$Q_{\text{В. м.}} = \frac{\tilde{l}}{z_1 e^2} \frac{\Lambda^2 (\Lambda - 4)}{(\Lambda - 2)^2} = \frac{\tilde{l}}{z_1 e^2} \cdot 9,38, \quad \Lambda = 10 \quad (18.11)$$

и

$$P_{\text{В. м.}} = \frac{\tilde{l}}{z_1 e^2} \frac{3}{z (\Lambda - 2)^3} \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \left\{ \Lambda^4 + 6\Lambda^2 + 12\Lambda + 6 - \frac{12z}{z_1} (\Lambda^2 + 3\Lambda + 3) + \frac{90zz_8}{z_1^2} \left[ 1 + \frac{(M_1 - M_2)^2}{M_1 M_2} \frac{z_8^{++}}{z_8} \right] \right\} =$$

$$= \begin{cases} \frac{\tilde{l}}{z_1 e^2} \frac{6,32M_1 M_2 + 0,14(M_1 - M_2)^2}{(M_1 + M_2)^2} & \text{для решетки} \\ & \text{типа NaCl} \end{cases}, \quad \Lambda = 10.$$

$$= \begin{cases} \frac{\tilde{l}}{z_1 e^2} \frac{4,31M_1 M_2 + 0,38(M_1 - M_2)^2}{(M_1 + M_2)^2} & \text{для решетки} \\ & \text{типа CsCl} \end{cases} \quad (18.12)$$

Член  $4P - Q$ , существенным образом определяющий  $C_v$ , отрицателен при всех значениях  $M_1$  и  $M_2$ , т. е.  $C_v$  линейно убывает с температурой  $T$ . То же самое относится ко всем значениям  $\Lambda$  в пределах от 7 до 13, встречающимся на практике.

На этом примере мы еще раз видим, сколь осторожно следует пользоваться выражениями, основанными на неточно известном потенциале взаимодействия между атомами.

### § 19. Температуры Дебая (низкие температуры)

Поскольку рассмотрение удельной теплоемкости, как правило, не очень плодотворно из-за неточного знания спектра

<sup>1)</sup> Недавно Зеегер и Манн [87] предприняли попытку определить характеристики Борна — Майера для некоторых благородных металлов (Cu, Ag, Au). Согласно их результатам, потенциал Борна — Майера находится в резком несоответствии с экспериментальными данными.

колебаний решетки, ограничимся здесь случаем самых низких температур, где справедлив „настоящий“ закон  $T^3$  ( $T \leq \Theta/50$ ), см. § 6, п. б. Необходимые для этого соотношения уже получены в § 12. Из них следует, что даже при учете ангармонизма закон  $T^3$  остается справедливым, но с эффективной температурой Дебая  $\Theta_{\text{eff}}$ , отличной от значения  $\tilde{\Theta}$ , даваемого гармонической теорией. Согласно формуле (12.14),

$$\Theta_{\text{eff.}} = \tilde{\Theta} \left[ 1 - \bar{\epsilon}_0 \left( sP' + \frac{9s^2P}{8} - \frac{3sQ}{4} \right) \right]. \quad (19.1)$$

Здесь

$$\bar{\epsilon}_0 = \frac{3k\tilde{\Theta}}{8}$$

есть средняя нулевая энергия, приходящаяся на один гармонический осциллятор, параметры  $P$ ,  $P'$  и  $Q$  определены в § 12 и уже вычислялись в § 17 и 18 при рассмотрении теплоемкости  $C_p$  при высоких температурах. Однако следует еще показать, что величины  $P'$ , определяемые равенствами (17.2) и (12.11), совпадают друг с другом (в нашем приближении). Ограничимся кубическими кристаллами, хотя обобщение на прочие случаи не представляет трудностей. Величина  $\Theta$ , определяемая формулой (12.11), содержит среднее положение  $l$ , не совпадающее с гармоническим средним  $\tilde{l}$  даже при  $T=0$ . Поэтому

$$\Theta(l) = \Theta(\tilde{l}) + \left( \frac{d\Theta}{dl} \right)_{l=\tilde{l}} (l - \tilde{l}) = \tilde{\Theta} + \frac{d\Theta}{dl} \delta l = \tilde{\Theta} \left( 1 + \frac{d \ln \Theta}{dl} \delta l \right).$$

Поскольку величина  $\Theta$  пропорциональна  $V\bar{\omega}^2$ , можно заметить  $d \ln \Theta / dl$  на  $\frac{1}{2} d \ln \bar{\omega}^2 / dl$  с той же степенью точности, с которой мы при рассмотрении термического уравнения состояния заменяли  $d \ln \omega^2 / dl$  на  $d \ln \bar{\omega}^2 / dl$  (ср. § 11, а также приложение, § 24). Согласно (13.5) и (13.8а),

$$\frac{d \ln \bar{\omega}^2}{dl} = -\frac{6\gamma}{l}.$$

Следовательно,

$$\Theta(l) = \tilde{\Theta} \left( 1 - \frac{3\gamma}{l} \delta l \right).$$

Далее, из формул (13.1) и (13.8б) вытекает, что

$$\delta l = \frac{s\tilde{\gamma}z}{\tilde{V}_z} \tilde{l}\varepsilon.$$

Сопоставляя это с равенством (12.11) при  $T=0$ , когда  $\varepsilon = \varepsilon_0$ , мы получаем

$$P' = \frac{3z\tilde{\gamma}^2}{\tilde{V}_z}, \quad (19.2)$$

что совпадает с (17.2а)<sup>1)</sup>.

В табл. 17 приведены значения различных температур Дебая. Именно в порядке следования столбцов таблицы там содержатся:

1) температура  $\tilde{\Theta}_\infty$ , вычисленная по формуле (17.7) с помощью теоретических значений табл. 13;

2) температура  $\tilde{\Theta}$ , вычисленная по формуле (6.23б) с помощью значений  $\tilde{c}_{\alpha\beta}$  из табл. 13;

3) температура  $\Theta^0$ , вычисленная по формуле (6.23б) с помощью теоретических значений модулей упругости  $c_{\alpha\beta}^{\text{ад}}(0)$  при  $T=0$ ;

4) температура  $\Theta_{\text{eff}}$ , вычисленная по формуле (19.1) с помощью данных из табл. 13—16;

<sup>1)</sup> Легко видеть, что для  $P'$  должно получиться выражение такой формы. Поскольку

$$\delta l \sim \gamma,$$

в выражении для  $\Theta(l)$  следует учесть только первый ангармонический член  $\Phi_3$ , который в кубическом случае выражается через  $\gamma$ . Тогда прочие множители определяются из соображений размерности. Или, иначе,  $\Theta(l)$  определяется из выражения для теплоемкости  $C_v^s$ , которое получается дифференцированием  $F_{qh}$  по  $T$  при фиксированном  $l(T)$ . При желании сравнить  $\Theta(l)$  с  $\tilde{\Theta}$  необходимо скомпенсировать „тепловое расширение“

$$l(T=0) - \tilde{l}$$

внешним давлением. Но это означает, что выражение для разности

$$\Theta(l) - \tilde{\Theta}$$

должно быть того же вида, что и разность

$$C_p - C_v.$$

Остается только определить численный множитель.

Таблица 17

Различные «температуры Дебая»  
Все значения приведены в °К

	Теоретические			Экспериментальные			По экспериментальным значениям модулей упругости, линейно-экстраполированным к $T=0$ , и по вычисленному ангармоническому вкладу, $\Theta_{\text{eff}}$	Ангармонический вклад $\Theta_{\text{eff}} - \tilde{\Theta}$
	по модулям упругости			по модулям упругости				
	гармоническое приближение $\tilde{\Theta}$	при $T=0$ °К $\Theta^0$	с учетом ангармонизма $\Theta_{\text{eff}}$	линейная экстраполяция $\tilde{\Theta}$	при $T=0$ °К $\Theta^0$	по удельной теплоемкости при $T=0$ °К $\Theta_{\text{eff}}$		
для высоких температур $\tilde{\Theta}_\infty$								
Na	167			153	150		150	-3
Ar	194		80			82*		4
Kr	88,5		62			63*		1,7
LiF	72,2	64	671	769	732	723, 722	714	-55
NaCl	768	721	313	326	322	315	314	-12
NaJ	318	325	165	170	167	163, 164	167	3
KCl	222	168	250	240	236	233, 234	233	7
KBr	260	257	187	177	174	174	173	4
KJ	202	191	145	132	130	128, 130	130	2
CsCl	176	147	159					1,3
	201	161						

\* Измерено при 15° К.

5) температура  $\tilde{\Theta}$ , вычисленная по формуле (6.236) с помощью линейной экстраполяции измеренных модулей упругости (фиг. 15—27);

6) температура  $\Theta^0$ , вычисленная по формуле (6.236) с помощью измеренных модулей упругости при  $T=0$  (фиг. 15—27);

7) температура  $\Theta_{\text{eff}}$ , определенная с помощью измерений удельной теплоемкости при  $T=0$ ;

8) температура  $\Theta_{\text{eff}}$ , вычисленная по значениям  $\tilde{\Theta}$  в столбце 6 с учетом теоретического ангармонического вклада по данным табл. 14—16;

9) ангармонический вклад в  $\Theta_{\text{eff}}$ , согласно табл. 14—16.

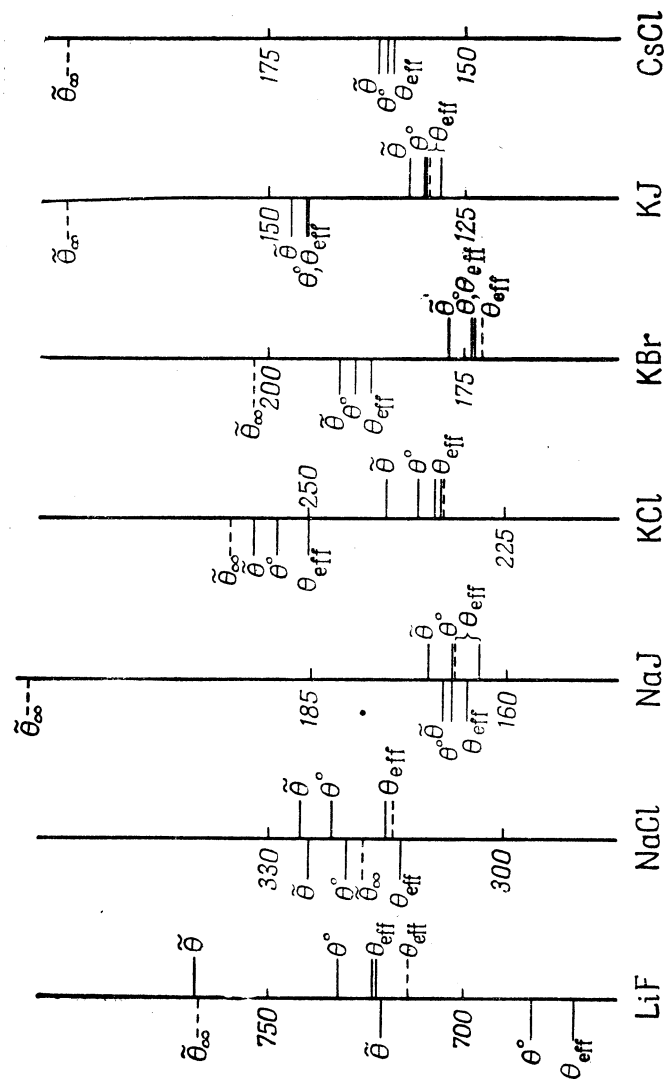
На фиг. 34 эти величины представлены графически. Следует отметить, что во всех случаях при вычислении температур Дебая по модулям упругости (столбцы 3, 4, 6, 7) применялся метод Квимби и Саттона [41]. Другие методы такого расчета были недавно предложены де Лонеом [54] и Маркусом<sup>1)</sup>. Различия между значениями  $\Theta$ , вычисленными этими тремя методами, не превышают 1%, причем значение по Квимби и Саттону находится, как правило, между прочими двумя.

Значения в столбце 8 взяты из экспериментов различных авторов по измерению удельной теплоемкости<sup>2)</sup>. При экстраполяции к  $T=0$  мы считали, что ниже примерно  $\Theta/50$  величина  $\Theta(T)$  постоянна. Этот метод предложен Блэкменом и широко использовался вплоть до настоящего времени. Недавно Бэррон и Моррисон [93] выдвинули против него возражения, которые мы не можем считать полностью справедливыми вследствие неопределенности их метода экстраполяции, из-за которой их значения  $\Theta_{\text{eff}}$  могут оказаться столь же неточными, как и наши.

В силу всех этих причин от сравнения различных значений в табл. 17 нельзя ожидать слишком многого. Даже в случае LiF, обнаруживающего наибольшее расхождение

<sup>1)</sup> Magcus, частное сообщение.

<sup>2)</sup> Значения для LiF взяты из работы [88], для LiF и KJ из [89], для LiF и NaCl из [90], для KCl из [91], для KCl, KBr, KJ и NaJ из [92].



Фиг. 34. Различные значения  $\Theta$  для некоторых щелочно-галогенных соединений. Теоретические значения приведены слева от вертикальной линии (столбцы 3—5 табл. 17). Слева даны экспериментальные значения (столбцы 6—8 табл. 17). Значение столбца 9 изображено пунктиром.

значений  $\Theta$ <sup>1)</sup>, точность всех расчетов недостаточна для того, чтобы отдать предпочтение какой-нибудь одной из моделей.

Вообще же можно утверждать, что значения  $\Theta$ , определенные по модулям упругости при  $T = 0^\circ \text{K}$  (столбец 7) и по удельной теплоемкости (столбец 8), не обязательно совпадают<sup>2)</sup>.

Напротив, значения в столбцах 8 и 9 должны совпадать, если только вычисленные теоретически величины  $P$ ,  $P'$  и  $Q$  не слишком неточны. Если учесть недостаточность наших сведений о потенциале взаимодействия между атомами, а также аппроксимации, использованные при вычислении членов  $F_3$  и  $F_4$ , то расхождения неудивительны. Для лучшего сравнения значений  $\Theta$  необходимо всестороннее теоретическое исследование, однако неясно, смогут ли небольшие, по всей вероятности, уточнения оправдать значительные усилия, затраченные на выполнение расчетов.

<sup>1)</sup> Значение 0,02 для  $(\Theta_{\text{eff}} - \tilde{\Theta})/\tilde{\Theta}$ , приведенное Людвигом [20], основано на грубой оценке, которая, очевидно, совершенно несправедлива в случае LiF (0,07) и NaCl (0,04).

<sup>2)</sup> Для линейной цепочки, где можно получить точные выражения, было показано, что

$$\Theta^0 \neq \Theta_{\text{eff}}$$

Известен один весьма примечательный пример, а именно Be, когда по экспериментальным значениям модулей упругости при  $T = 0$  [94]

$$\Theta^0 = 1462^\circ \text{K},$$

а по измерениям удельной теплоемкости [95]

$$\Theta_{\text{eff}} = 1160^\circ \text{K},$$

значение же  $\tilde{\Theta}$ , полученное на основании гармонической теории, равно

$$\tilde{\Theta} = 1780^\circ \text{K}.$$

## СКОРОСТЬ ЗВУКА<sup>1)</sup>

### § 20. Предварительные замечания

Распространение звуковых волн можно описать посредством медленно меняющегося поля смещений. На это поле налагаются тепловые смещения атомов. Мы будем считать, что длина звуковых волн много больше постоянной решетки, и ограничимся случаем высоких температур, когда достаточно классического рассмотрения.

Мы предприняли это рассмотрение потому, что несколько попыток описать поведение звукового поля в ангармонической теории были непоследовательными [20, 22, 23]. Нам неизвестно доказательство того, что распространение звука действительно адиабатично и что для вычисления скорости звука можно пользоваться адиабатическими модулями упругости. Ниже будет показано, что распространение звука действительно определяется адиабатическими характеристиками.

Далее, имеется несколько дисперсионных кривых  $\omega(\mathbf{k})$ , физический смысл которых ясно не определен. Вообще говоря, эти дисперсионные кривые определяют некоторые „скорости“ звука  $(\omega/k)_{k \rightarrow 0}$ , которые не обязательно совпадают с истинными звуковыми скоростями. Чтобы проиллюстрировать это, рассмотрим некоторые из этих дисперсионных кривых. Опыты по рассеянию нейтронов дают дисперсионные кривые, зависящие от температуры. На вопрос о физическом смысле этих кривых ответить нелегко. В теоретической работе [43] по рассеянию рентгеновских лучей при высоких температурах было показано, что кривая  $\omega(\mathbf{k})$  при малых  $\mathbf{k}$  определяет „изотермические скорости звука“, а не адиабатические<sup>2)</sup>. Несомненно, могут существовать несколько

<sup>1)</sup> См. [96].

<sup>2)</sup> Х. Хан в своей диссертации (Аахен, 1961) показал, что этот результат имеет место при всех температурах.

законов дисперсии, в зависимости от того, какое упругое поведение исследуется в данном опыте. Одним из них может быть „квазигармонический“ закон  $\omega[\mathbf{k}, l(T)]$ , „экспериментальный“ смысл которого нам неизвестен.

Постараемся описать эту ситуацию следующим образом. Смещения состоят из механических упругих смещений  $\mathbf{s}$  в звуковом поле и тепловых амплитуд  $\mathbf{u}$ , которые характеризуются тепловым распределением. Это распределение задает температуру как функцию положения и времени<sup>1)</sup>. Параметры связи, входящие в формулу для потенциальной энергии и определяющие распределение этих тепловых амплитуд, выражаются в каждой точке в виде разложений вблизи точек, заданных температурными и механическими смещениями. Предположим, что при определении этих параметров связи можно считать, что звуковое поле производит в каждой точке только однородную деформацию. Это, несомненно, естественное предположение при рассмотрении длинных волн.

Возможно, наше определение температуры не вполне согласованно, поскольку в разложении при заданных звуковых смещениях, несомненно, имеются и члены, линейные по  $\mathbf{u}$ . Они происходят из-за изменения деформации с координатой, т. е. связаны со второй пространственной производной от  $\mathbf{s}$ <sup>2)</sup>. Но такие линейные члены должны отсутствовать, поскольку тепловые смещения в среднем равны нулю. На самом деле следовало бы, как и в § 10, п. 6 (ср. [38]), начать с задания сил, а затем производить разложение около равновесных положений, получившихся под действием этих сил. При этом, вероятно, никакого линейного члена в разложении не возникло бы. Такой расчет до сих пор не был проделан, и мы для простоты будем пользоваться описанным выше определением температуры. К тому же в предельном случае длинных волн этот эффект не должен играть роли.

Ниже мы поступим по аналогии с доказательством адиабатичности звуковых колебаний в газах. Это доказательство

<sup>1)</sup> Если такого распределения не существует, то нельзя ввести само понятие температуры.

<sup>2)</sup> В неоднородно деформированной решетке, когда вторая производная от  $\mathbf{s}$  отлична от нуля, отсутствует преобразование симметрии, из которого вытекает равенство нулю  $\Phi_l^m$ . Тогда в разложении имеется член, линейный по  $\mathbf{u}$ .

будет рассмотрено здесь для линейного случая<sup>1)</sup>. Пусть газ описывается функцией распределения<sup>2)</sup>

$$F(x, v, t) = n(x, t) \sqrt{\frac{M}{2\pi kT}} \exp\left\{-\frac{M}{2kT} [v - a(x, t)]^2\right\}, \quad (20.1)$$

в которую распределения плотности и скоростей входят мультипликативно. Максвелловское распределение определяет температуру  $T(x, t)$ ; скорости распределены симметрично вблизи среднего значения

$$\bar{v} = a(x, t),$$

характеризующего результирующий поток. Тогда можно написать три закона сохранения:

*числа частиц*

$$\frac{\partial}{\partial t} n + \frac{\partial}{\partial x} n \bar{v} = 0, \quad \text{или} \quad \frac{\partial}{\partial t} n + \frac{\partial}{\partial x} n a = 0, \quad (20.2a)$$

*импульса*

$$\frac{\partial}{\partial t} n \bar{v} + \frac{\partial}{\partial x} n \bar{v}^2 = 0, \quad \text{или} \quad \frac{\partial}{\partial t} n a + \frac{\partial}{\partial x} n \frac{kT}{M} = 0 \quad (20.2b)$$

*и энергии*

$$\frac{\partial}{\partial t} n \bar{v}^2 + \frac{\partial}{\partial x} n \bar{v}^3 = 0, \quad \text{или} \quad \frac{\partial}{\partial t} n \frac{kT}{M} + 3 \frac{\partial}{\partial x} n a \frac{kT}{M} = 0. \quad (20.2в)$$

Эти три уравнения остаются справедливыми и при наличии столкновений между атомами газа. Они получаются уже из уравнения переноса (кинетического уравнения без интеграла столкновений)

$$\frac{\partial F}{\partial t} + v \frac{\partial F}{\partial x} = 0 \quad (20.3)$$

<sup>1)</sup> Трехмерный случай можно рассмотреть совершенно аналогичным образом.

<sup>2)</sup> Последующие рассуждения авторов существенно основаны на известном принципе локального равновесия, который, однако, не самоочевиден и имеет определенные пределы применимости (см., например, [126\*]). Поэтому результаты этого параграфа, видимо, несколько менее общи, чем можно было бы думать. — *Прим. ред.*

путем умножения его на 1,  $v$ ,  $v^2$  и интегрирования по  $v$ . При этом выводе скорость  $a$  считается малой, т. е. члены  $a^2$  и  $a^3$  отбрасываются.

Если считать отклонения от равновесия малыми, т. е. предполагать, что, помимо  $a$ , малы также и величины  $v$  и  $\vartheta$ , определяемые равенствами  $n = n_0 + v$ ,  $T = T_0 + \vartheta$ , то уравнения (20.2) примут вид

$$\dot{v} + n_0 a' = 0, \quad (20.4a)$$

$$n_0 \dot{a} + \frac{v' k T_0}{M} + \frac{n_0 k \vartheta'}{M} = 0, \quad (20.4б)$$

$$\frac{\dot{v} k T_0}{M} + \frac{n_0 k \dot{\vartheta}}{M} + \frac{3 n_0 k T_0 a'}{M} = 0. \quad (20.4в)$$

Комбинируя (20.4a) и (20.4в), находим

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{n_0 k \vartheta}{M} - \frac{2 k T_0 v}{M} \right) = 0. \quad (20.5)$$

Если в момент  $t=0$   $v=0$  и  $\vartheta=0$ , то равенство (20.5) дает связь между  $v$  и  $\vartheta$ , которая, как легко проверить, представляет собой адиабатическое уравнение состояния идеального (линейного!) газа:

$$n_0 \vartheta = 2 T_0 v. \quad (20.6)$$

Для изотермических процессов ( $T = T_0$ ,  $\vartheta = 0$ ) на основании (20.4a) и (20.4б) мы получаем

$$\ddot{v} = \frac{k T_0}{M} v'', \quad (20.7)$$

что определяет „изотермическую“ скорость звука  $\omega_{is}$ :

$$\omega_{is}^2 = \frac{k T_0}{M}. \quad (20.7a)$$

С другой стороны, принимая во внимание закон сохранения энергии (20.4в), имеем уравнение

$$v = 3 \frac{k T_0}{M} v'', \quad (20.8)$$

решение которого дает адиабатическую скорость звука

$$\omega_{ad}^2 = \frac{3 k T_0}{M}. \quad (20.8a)$$

Здесь, естественно, предполагается, что распределение, описываемое функциями  $T(x, t)$  и  $a(x, t)$ , фактически осуществляется (возникает в результате столкновений); это предположение, видимо, справедливо только для длинных волн, когда длина волны велика по сравнению с длиной свободного пробега атомов.

## § 21. Линейная цепочка

Начнем с общего уравнения движения линейной цепочки:

$$M \ddot{q}^m = - \sum_n \Phi^{mn} q^n - \frac{1}{2} \sum_{np} \Phi^{mnp} q^n q^p - \frac{1}{6} \sum_{npr} \Phi^{mnp r} q^n q^p q^r - \dots \quad (21.1)$$

Эти параметры связи, так же как, например, и в гл. II, относятся к средним положениям

$$\bar{X}^m = l m$$

при средней температуре  $T_0$ , где  $l$  есть расстояние между соседними атомами в цепочке. Смещения  $q^m$  из средних положений складываются из механических смещений в звуковом поле,  $s^m$ , и тепловых амплитуд  $u^m$ :

$$q^m = s^m + u^m. \quad (21.2)$$

Пусть функция распределения тепловых амплитуд имеет вид

$$\omega(\dots u^m \dots) \sim \exp \left[ - \frac{\beta}{2M} \sum (p^m)^2 - \frac{\beta}{2} \sum \Phi^{mn} u^m u^n \right], \quad (21.3)$$

где

$$\beta = \frac{1}{kT} = \beta(X, t).$$

Это распределение относится к случаю, когда в каждый момент времени присутствует звуковое поле

$$\Phi^{mn}(\dots \bar{X}^h(t) + s^h \dots),$$

на которое налагаются тепловые движения. При таком распределении величина

$$\overline{u^m} = \frac{\int u^m \omega(u^m) du^m}{\int \omega du^m}$$

равна нулю<sup>1)</sup>.

Подставим сумму (21.2) в уравнение (21.1) и пренебрежем всеми членами второго и более высокого порядка по  $s^m$ , поскольку нас интересует только скорость звука. Члены более высокого порядка описывают, например, внутреннее трение, которое, однако, можно сделать сколь угодно малым при малых звуковых амплитудах. Кроме того, мы сразу же усредним по тепловому распределению, причем средние вида  $\overline{u^m}$ ,  $\overline{u^m u^n u^p}$  и  $\overline{u^m}$  дают нуль. Тогда на основании (21.1) получаем

$$M \dot{s}^m = -\frac{1}{2} \sum_{np} \Phi^{mnp} \overline{u^n u^p} - \sum_n \left( \Phi^{mn} + \frac{1}{2} \sum_{pr} \Phi^{mnp} \overline{u^p u^r} \right) s^n. \quad (21.4)$$

Средние значения  $\overline{u^n u^p}$  легко вычисляются (ср., например, [2])

$$\overline{u^n u^p} = \frac{1}{N} \sum_k \frac{kT}{M\omega^2(k)} e^{ikl(n-p)}. \quad (21.5)$$

Здесь величина  $\omega^2(k)$  относится к средним положениям при учете звукового поля: это есть  $\omega^2(\dots s^m \dots, T)$ . Экспонента в формуле (21.5) не зависит от звукового поля (ср. § 3). Зависимостью  $\overline{u^n u^p}$  от  $s^m$  в последнем члене (21.4) можно пренебречь, поскольку этот член уже содержит  $s^n$  в качестве множителя.

Далее мы полагаем

$$T = T_0 + \vartheta,$$

<sup>1)</sup> Соотношение

$$p^m = M \dot{u}^m$$

не обязательно должно выполняться для смещенных положений. „Звуковые“ смещения  $s$  оказывают влияние только на движение центра масс. Однако движение центра масс для нас несущественно.

где  $T_0$  — средняя температура невозмущенной цепочки, а  $\vartheta$  — локальное изменение температуры, вызванное звуковой волной. Членами типа  $\vartheta s$ ,  $\vartheta^2$  и т. д. пренебрегаем. Чтобы перейти к описанию континуума, введем обычным образом медленно меняющиеся поля для смещений и изменений температуры и произведем разложение вблизи точки

$$\bar{X}^m = lm,$$

тогда

$$s^n = s + l(n-m)s' + \frac{1}{2} l^2 (n-m)^2 s'' + \dots, \quad (21.6)$$

$$T = T_0 + \vartheta + l(n-m)\vartheta' + \dots,$$

где штрих означает дифференцирование по координате.

Разложение первого члена в (21.4) дает

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \sum_{gh} \Phi^{gh0} \overline{u^{m-g+h} u^{m-g}} (\dots s^m \dots) = \\ = -\frac{1}{2} \sum_{gh} \Phi^{gh0} u^{m-g+h} u^{m-g} (\dots s^m = 0 \dots) - \\ -\frac{1}{2} \sum_{gh} \Phi^{gh0} \frac{\partial u^{m-g+h} u^{m-g}}{\partial v} s'_{m-g+h/2}, \end{aligned} \quad (21.7)$$

где  $n-p=h$ ,  $m-p=g$ ,  $v$  — деформация решетки под влиянием звуковой волны<sup>1)</sup> (ср. § 8). После подстановки (21.5) в (21.7) первый член в (21.7) можно переписать в виде

$$\frac{k}{2N} \sum_k \frac{1}{M\omega^2} \sum_{hg} \Phi^{gh0} (lg) e^{ikh} \vartheta'. \quad (21.8)$$

С другой стороны, по определению  $\omega^2$  для линейной цепочки

$$M\omega^2 = \sum_h \Phi^{0h} e^{ikh},$$

<sup>1)</sup> Величина

$$m - q + \frac{h}{2}$$

выбрана для указания точки, расположенной между  $m-g$  и  $m-g+h$ . Этот выбор несколько произволен, но в окончательный результат величина  $h/2$  не войдет.



отсюда

$$M \frac{\partial \omega^2}{\partial v} = \sum_{gh} \Phi^{0hg} (lg) e^{iklh}. \quad (21.9)$$

Окончательно выражение (21.8) принимает вид

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \sum_{gh} \Phi^{gh0} \overline{u^{m-g+h} u^{m-g}} (\dots s^m = 0 \dots) = \\ = \frac{k}{2N} \sum_k \frac{\partial \ln \omega^2}{\partial v} \vartheta' = \frac{1}{N} F_{T, \vartheta} \vartheta'. \end{aligned} \quad (21.10)$$

Здесь мы воспользовались соотношениями, полученными в § 8 и в приложении, § 26, а также равенством

$$\varepsilon(\omega, T) = kT,$$

справедливым при высоких температурах.

Для второго члена в (21.7) путем соответствующих выкладок с учетом (21.9) мы получаем, пренебрегая членами с  $\vartheta s$ ,

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \sum_{gh} \Phi^{gh0} \frac{\partial \overline{u^{m-g+h} u^{m-g}}}{\partial v} s'_{m-g+h/2} = \\ = \frac{1}{2} \sum_{hg} \Phi^{gh0} \frac{kT_0}{N} \sum_k \frac{1}{M\omega^4} \frac{\partial \ln \omega^2}{\partial v} e^{iklh} (lg) s'' = \\ = -\frac{kT_0}{2N} \sum_k \left( \frac{\partial \ln \omega^2}{\partial v} \right)^2 s''. \end{aligned} \quad (21.11)$$

Второй член в (21.4) можно переписать с помощью (21.6) и (21.5)

$$-\frac{1}{2} \sum_h \Phi^{0h} (lh)^2 s'' - \frac{1}{4} \sum_{hgg'} \Phi^{g'gh0} l^2 (g-g')^2 \frac{1}{N} \sum_k \frac{kT}{M\omega^2} e^{iklh} s''$$

или, если учесть соотношение, получающееся путем дифференцирования (21.9),

$$-\frac{1}{2} \sum_h \Phi^{0h} (lh)^2 s'' + \frac{kT_0}{2N} \sum_k \frac{1}{\omega^2} \frac{\partial^2 \omega^2}{\partial v^2} s''. \quad (21.12)$$

Подставляя выражения (21.10)—(21.12) в правую часть (21.4), находим окончательно

$$\rho \ddot{s} = \frac{1}{V} F_{T, \vartheta} \vartheta' + C^{is} s'', \quad (21.13)$$

где

$$\frac{M}{l^3} = \rho, \quad Nl^3 = V$$

и

$$C^{is} = -\frac{1}{2l^3} \sum_h \Phi^{0h} (lh)^2 + \frac{kT_0}{2V} \sum_k \frac{\partial^2 \ln \omega^2}{\partial v^2}. \quad (21.14)$$

Величина  $C^{is}$  совпадает с изотермическим модулем упругости для высоких температур, введенным в § 8. Чтобы убедиться в этом, напишем очевидное соотношение

$$\frac{1}{V} \frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial v^2} = \frac{1}{V} \sum_{mn} \Phi^{mn} (lm) (ln) = -\frac{1}{2l^3} \sum_h \Phi^{0h} (lh)^2$$

и условие равновесия (§ 8, п. б)

$$\frac{\partial \Phi_0}{\partial v} + \frac{1}{2} kT_0 \sum_k \frac{\partial \ln \omega^2}{\partial v} = 0.$$

Тогда с учетом результатов, полученных в приложении, § 26, и в § 8, п. а, формулу (21.14) можно переписать в виде

$$C^{is} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial v^2} + \frac{kT_0}{2V} \sum_k \frac{\partial^2 \ln \omega^2}{\partial v^2} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 (\Phi_0 + F_s)}{\partial v^2}, \quad (21.14a)$$

поскольку для линейной цепочки при высоких температурах

$$U_s = T_0 C_v = NkT_0.$$

Это, однако, есть в точности определение изотермических модулей упругости. Следует заметить, что в данном выводе не использовалась аппроксимация, применявшаяся в § 8, именно замена  $\partial \ln \omega^2 / \partial v$  на  $\partial \ln \bar{\omega}^2 / \partial v$ .

Уравнение (21.13) связывает изменения звукового поля с изменениями температуры. Чтобы исключить температуру, нужно найти второе соотношение между  $s$  и  $\vartheta$ . По аналогии с газами (ср. § 20) попытаемся получить его из закона сохранения энергии. Обычно закон сохранения плотности энергии

гии получается умножением уравнения движения на скорость. Умножим с этой целью равенство (21.1) на  $\dot{q}^m$ :

$$M\dot{q}^m\dot{q}^n + \sum \Phi^{mn}\dot{q}^m\dot{q}^n + \frac{1}{2} \sum \Phi^{mnp}\dot{q}^m\dot{q}^n\dot{q}^p + \frac{1}{6} \sum \Phi^{mnpq}\dot{q}^m\dot{q}^n\dot{q}^p\dot{q}^q = 0. \quad (21.15)$$

В качестве  $q^m$  сюда вновь следует подставить сумму (21.2), отбросив при этом члены высшего порядка по  $s$  и  $\vartheta$ <sup>1)</sup>, поскольку мы ищем линейную связь между  $s$  и  $\vartheta$ . Одновременно мы опять производим усреднение по тепловому распределению (21.3), в результате чего получаем

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{2} M \overline{(\dot{u}^m)^2} + \sum_h \Phi^{h0} \overline{u^m u^{m-h}} \right) = 0 \quad (21.15a)$$

(прочие члены содержат величины  $\vartheta$  и  $s$  в более высокой степени)<sup>2)</sup>. Принимая во внимание равенства

$$\overline{(\dot{u}^m)^2} = \frac{kT(X^m + s^m)}{M}$$

и (21.5), имеем

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{2} k\vartheta + \frac{1}{2N} \sum_h \Phi^{h0} \sum_k \frac{kT}{M\omega^2} e^{ikh} \right) = 0.$$

Второй член в скобках относится к положениям атомов, определенным с учетом звуковых смещений, как и в формуле (21.7), и его опять-таки следует разложить по степеням  $s$ . Поступая так же, как и при рассмотрении выражения (21.7), получаем

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{2} k\vartheta + \frac{1}{2} k\vartheta - \frac{kT_0}{2N} \sum_k \frac{\partial \ln \omega^2}{\partial v} s' \right) = 0$$

или с учетом (21.10)

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \vartheta - \frac{T_0}{kN} F_{T, \nu} s' \right) = 0. \quad (21.16)$$

<sup>1)</sup> Обычное уравнение непрерывности для плотности механической энергии содержит члены, квадратичные по  $s$ .

<sup>2)</sup> Первоначально уравнение (21.15) содержало члены вида  $u^m u^{m-h}$ . Вводя медленно меняющиеся поля и пренебрегая членами более высокого порядка, этим членам можно придать форму (21.15a).

Постоянная интегрирования равна нулю в силу начальных условий; и, следовательно,

$$\vartheta = \frac{T_0}{kN} F_{T, \nu} s'. \quad (21.17)$$

Это соотношение совпадает с адиабатическим соотношением (4.21), поскольку при высоких температурах для линейной цепочки

$$-F_{TT} = \frac{C_v}{T_0} = \frac{Nk}{T_0}.$$

Таким образом, звуковые волны в линейной цепочке распространяются адиабатически, если только их длина достаточно велика. Распространение звука описывается уравнениями (21.13) и (21.17) или после исключения  $\vartheta$  — волновым уравнением

$$\rho \ddot{s} = \left[ C^{is} + \frac{T_0}{VC_v} (F_{T, \nu})^2 \right] s'' = C^{ad} s''. \quad (21.18)$$

Последнее равенство вытекает из того, что второй член в скобках в точности равен разности между адиабатическим и изотермическим модулями [ср. (4.22)]. Уравнение (21.18) имеет такой же вид и в гармоническом приближении. Скорость звука определяется адиабатическими модулями упругости  $C^{ad}$  и плотностью  $\rho(T_0)$ :

$$\omega^2(T_0) = \frac{C^{ad}(T_0)}{\rho(T_0)}. \quad (21.19)$$

## § 22. Трехмерные решетки

Изложенный выше метод можно применить и к трехмерным решеткам. В результате получается такое же уравнение [96]:

$$\rho \ddot{s}_i = \frac{1}{V} \sum_k F_{T, ik} \vartheta_{|k} + \sum_{jkl} C_{ik, jl}^s s_{|kl}, \quad (22.1)$$

где

$$F_{T, ik} = -V \sum_{jl} \tilde{C}_{ik, jl}^2 s_{jl},$$

$$C_{ik, jl}^s = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial v_{ik} \partial v_{jl}} + \frac{kT_0}{2V} \sum_{kl} \frac{\partial^2 \ln \omega^2(k\lambda)}{\partial v_{ik} \partial v_{jl}} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 (F_s + \Phi_0)}{\partial v_{ik} \partial v_{jl}}, \quad (22.2)$$

и адиабатическое условие

$$\vartheta = \frac{T_0}{C_v} \sum_{jl} F_{T, jl} s_{jl}. \quad (22.3)$$

Исключая  $\vartheta$ , получаем

$$\rho \ddot{s}_i = \sum_{jkl} C_{ik, jl}^{\text{ad}} s_{j \setminus kl}, \quad (22.4)$$

где адиабатические модули упругости имеют вид

$$C_{ik, jl}^{\text{ad}} = C_{ik, jl}^{\text{is}} + \frac{T_0}{VC_v} F_{T, ik} F_{T, jl}. \quad (22.5)$$

### § 23. Вычисление $F_3^1$ )

*а. Общее выражение*

Выражение для  $F_3$  уже вычислялось Людвигом [20] для беспараметрических решеток, которые только и будут здесь рассмотрены. Благодаря наличию центра симметрии

$$\Phi_{i j k}^{-m-n-p} = -\Phi_{i j k}^{mnp}$$

мы имеем

$$\Phi_{\lambda \lambda' \lambda''}^{-k-k'-k''} = \Phi_{\lambda \lambda' \lambda''}^{kk'k''}. \quad (23.1a)$$

Далее,

$$\Phi_{\lambda \lambda' \lambda''}^{kk'k''} = \Phi_{\lambda' \lambda \lambda''}^{k'kk''} = \dots \quad (23.1b)$$

Введем сокращенные обозначения

$$\begin{matrix} \mathbf{k} \\ \lambda \end{matrix} \rightarrow \alpha, \quad \begin{matrix} \mathbf{k}' \\ \lambda' \end{matrix} \rightarrow \beta, \quad \begin{matrix} \mathbf{k}'' \\ \lambda'' \end{matrix} \rightarrow \gamma, \quad (23.2)$$

$$G_{\alpha\beta\gamma} = \frac{\hbar^{3/2}}{12\sqrt{2sN}} \frac{\Phi_{\alpha\beta\gamma}}{V \omega(\alpha) \omega(\beta) \omega(\gamma)},$$

$$A_{\alpha\beta\gamma} = b_{\alpha} b_{\beta} b_{\gamma} - 3b_{-\alpha}^+ b_{\beta} b_{\gamma}.$$

На основании (3.15), (3.17) и (3.18) имеем

$$\Phi_3 = \sum_{\alpha\beta\gamma} G_{\alpha\beta\gamma} [A_{\alpha\beta\gamma} - A_{-\alpha-\beta-\gamma}^+ + 3\delta_{-\alpha\beta} (b_{\gamma} - b_{-\gamma}^+)]. \quad (23.3)$$

Член

$$3 \sum_{\alpha\gamma} G_{\alpha-\alpha\gamma} (b_{\gamma} - b_{-\gamma}^+),$$

линейный по  $b_{\gamma}$ , равен нулю, поскольку, согласно § 3,  $G_{\alpha-\alpha\gamma}$  пропорционально символу Кронекера

$$\delta(\mathbf{k} - \mathbf{k} + \mathbf{k}'' - 2\pi B\mathbf{m}) = \delta(\mathbf{k}'' - 2\pi B\mathbf{m}) = \delta(\mathbf{k}'')$$

(где вектор  $\mathbf{k}$  лежит в первой зоне Бриллюэна) и поскольку движение центра масс (описываемое вектором  $\mathbf{k}'' = 0$ ) для

<sup>1)</sup> Ср. § 7, п. б, и § 10, п. а.

дальнейшего не представляет интереса. Из формул (23.1) следует, что

$$\sum_{\alpha\beta\gamma} G_{\alpha\beta\gamma} A_{-\alpha-\beta-\gamma}^+ = \sum_{\alpha\beta\gamma} G_{-\alpha-\beta-\gamma} A_{\alpha\beta\gamma}^+ = \sum_{\alpha\beta\gamma} G_{\alpha\beta\gamma} A_{\alpha\beta\gamma}^+$$

и

$$\Phi_3 = \sum_{\alpha\beta\gamma} G_{\alpha\beta\gamma} (A_{\alpha\beta\gamma} - A_{\alpha\beta\gamma}^+). \quad (23.4)$$

Теперь в соответствии с § 5, п. 6, нам необходимо вычислить матричные элементы  $\Phi_{3(m)(n)}$  между собственными состояниями  $\Psi_{(n)} = \Psi_{\dots n_\alpha \dots n_\beta \dots n_\gamma}$  невозмущенного оператора  $\mathcal{H}_0$ . Вводя обозначение

$$\langle m_\alpha, n_\alpha - 1 \rangle = \delta_{m_\alpha, n_\alpha - 1},$$

мы получаем

$$\begin{aligned} & \sum_{\alpha\beta\gamma} G_{\alpha\beta\gamma} [A_{\alpha\beta\gamma}]_{(m)(n)} = \\ & = \sum_{\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \alpha} G_{\alpha\beta\gamma} \{ \sqrt{n_\alpha n_\beta n_\gamma} \langle m_\alpha, n_\alpha - 1 \rangle \langle m_\beta, n_\beta - 1 \rangle \times \\ & \times \langle m_\gamma, n_\gamma - 1 \rangle - 3 \sqrt{(n_{-\alpha} + 1) n_\beta n_\gamma} \langle m_{-\alpha}, n_{-\alpha} + 1 \rangle \times \\ & \times \langle m_\beta, n_\beta - 1 \rangle \langle m_\gamma, n_\gamma - 1 \rangle \} \prod_{\delta \neq \alpha, \beta, \gamma} \langle m_\delta, n_\delta \rangle + \\ & + \sum_{\alpha \neq \gamma} G_{\alpha\alpha\gamma} \{ 3 \sqrt{n_\alpha (n_\alpha - 1) n_\gamma} \langle m_\alpha, n_\alpha - 2 \rangle \langle m_\gamma, n_\gamma - 1 \rangle - \\ & - 3 \sqrt{(n_{-\alpha} + 1) n_\gamma (n_\gamma - 1)} \langle m_{-\alpha}, n_{-\alpha} - 1 \rangle \langle m_\gamma, n_\gamma - 2 \rangle - \\ & - 6 \sqrt{(n_{-\alpha} + 1) n_\alpha n_\gamma} \langle m_{-\alpha}, n_{-\alpha} + 1 \rangle \langle m_\alpha, n_\alpha - 1 \rangle \times \\ & \times \langle m_\gamma, n_\gamma - 1 \rangle \} \prod_{\delta \neq \alpha, \gamma} \langle m_\delta, n_\delta \rangle + \\ & + \sum_{\alpha} G_{\alpha\alpha\alpha} \{ \sqrt{n_\alpha (n_\alpha - 1) (n_\alpha - 2)} \langle m_\alpha, n_\alpha - 3 \rangle - \\ & - 3 \sqrt{(n_{-\alpha} + 1) (n_\alpha - 1) n_\alpha} \langle m_{-\alpha}, n_{-\alpha} + 1 \rangle \langle m_\alpha, n_\alpha - 2 \rangle \} \times \\ & \times \prod_{\delta \neq \alpha} \langle m_\delta, n_\delta \rangle. \quad (23.5) \end{aligned}$$

Члены с  $-\alpha = \beta$  и т. п. исчезают по той же причине, что и члены, линейные по  $b_\gamma$ .

С учетом соотношений

$$A_{(m)(n)} = A_{(m)(n)}^* \quad \text{и} \quad A_{(m)(n)}^+ = A_{(n)(m)}$$

находим

$$\begin{aligned} |\Phi_{3(m)(n)}|^2 &= \sum_{\substack{\alpha \beta \gamma \\ \alpha' \beta' \gamma'}} G_{\alpha\beta\gamma} G_{\alpha'\beta'\gamma'}^* [A_{\alpha\beta\gamma(m)} A_{\alpha'\beta'\gamma'(n)} - \\ & + A_{\alpha\beta\gamma(n)} A_{\alpha'\beta'\gamma'(m)} - 2A_{\alpha\beta\gamma(m)} A_{\alpha'\beta'\gamma'(n)}]. \end{aligned}$$

В выражении  $A_{(m)(n)} A_{(m)(n)}$  все произведения, образованные различными членами в (23.5), выпадают из-за кронекеровских множителей  $\langle m_\alpha, n_\alpha - 1 \rangle$  и т. п. Легко показать, что по той же причине выпадают также и члены  $A_{(m)(n)} A_{(n)(m)}$ . Отличен от нуля только вклад от произведений каждого отдельного члена в (23.5), причем только в том случае, когда, например, в первом члене пара  $(\alpha, \beta, \gamma)$  совпадает с парой  $(\alpha'\beta'\gamma')$  (3! члена) или если во втором члене  $\alpha = \alpha'$  и  $(\beta\gamma) = (\beta'\gamma')$  (2 члена). В итоге

$$\begin{aligned} |\Phi_{3(m)(n)}|^2 &= \\ & = \sum_{\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \alpha} |G_{\alpha\beta\gamma}|^2 \prod_{\delta \neq \alpha, \beta, \gamma} \langle m_\delta, n_\delta \rangle \{ 6n_\alpha n_\beta n_\gamma \langle m_\alpha, n_\alpha - 1 \rangle \times \\ & \times \langle m_\beta, n_\beta - 1 \rangle \langle m_\gamma, n_\gamma - 1 \rangle + 18(n_{-\alpha} + 1) n_\beta n_\gamma \times \\ & \times \langle m_{-\alpha}, n_{-\alpha} + 1 \rangle \langle m_\beta, n_\beta - 1 \rangle \langle m_\gamma, n_\gamma - 1 \rangle \} + \\ & + \sum_{\alpha \neq \gamma} |G_{\alpha\alpha\gamma}|^2 \prod_{\delta \neq \alpha, \gamma} \langle m_\delta, n_\delta \rangle \{ 9n_\alpha (n_\alpha - 1) n_\gamma \langle m_\alpha, n_\alpha - 2 \rangle \times \\ & \times \langle m_\gamma, n_\gamma - 1 \rangle + 9(n_{-\alpha} + 1) n_\gamma (n_\gamma - 1) \langle m_{-\alpha}, n_{-\alpha} + 1 \rangle \times \\ & \times \langle m_\gamma, n_\gamma - 2 \rangle + 36(n_{-\alpha} + 1) n_\alpha n_\gamma \langle m_{-\alpha}, n_{-\alpha} + 1 \rangle \times \\ & \times \langle m_\alpha, n_\alpha - 1 \rangle \langle m_\gamma, n_\gamma - 1 \rangle \} + \sum_{\alpha} |G_{\alpha\alpha\alpha}|^3 \prod_{\delta \neq \alpha} \langle m_\delta, n_\delta \rangle \times \\ & \times \{ n_\alpha (n_\alpha - 1) (n_\alpha - 2) \langle m_\alpha, n_\alpha - 3 \rangle + 9(n_{-\alpha} + 1) n_\alpha \times \\ & \times (n_\alpha - 1) \langle m_{-\alpha}, n_{-\alpha} + 1 \rangle \langle m_\alpha, n_\alpha - 2 \rangle \} + \text{Члены, получаю-} \\ & \text{щиеся перестановкой } m \text{ и } n. \quad (23.6) \end{aligned}$$

Выражение (ср. § 5, п. д)

$$\begin{aligned} Z''(0) &= \\ & = 2 \sum_{\dots m_\alpha \dots n_\alpha \dots} \sum_{\dots} |\Phi_{3(m)(n)}|^2 \frac{e^{\beta(E_n - E_m)} - 1 - \beta(E_n - E_m)}{(E_n - E_m)^2} e^{-\beta E_n}, \\ & \quad \frac{K(E_n^h - E_m^h)}{K(E_n^h - E_m^h)} \quad (23.7) \end{aligned}$$

где

$$E_n - E_m = \sum_{\alpha} \hbar\omega(\alpha)(n_{\alpha} - m_{\alpha}),$$

нужно разделить на

$$Z(0) = \sum_{\dots n_{\alpha} \dots} e^{-\beta E_n}.$$

Разность  $n_{\alpha} - m_{\alpha}$  может равняться только 0,  $\pm 1$ ,  $\pm 2$ ,  $\pm 3$ , ..., т. е.  $K$  может принимать лишь несколько значений благодаря множителям Кронекера в (23.6). Суммирование по ...  $m_{\alpha}$  ... теперь немедленно выполняется, а сумма по ...  $n_{\alpha}$  ... тогда дает среднее тепловое значение  $\bar{n}_{\alpha}$ , равное

$$\bar{n}_{\alpha} = \bar{n}_{-\alpha} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega(\alpha)} - 1}, \quad (23.8)$$

$$\bar{n}_{\alpha}^2 = 2\bar{n}_{\alpha}^2 + \bar{n}_{\alpha}, \quad \bar{n}_{\alpha}^3 = 6\bar{n}_{\alpha}^3 + 6\bar{n}_{\alpha}^2 + \bar{n}_{\alpha}.$$

Подставим теперь выражения (23.6) и (23.8) в формулу (23.7); очевидно, обе суммы,  $\sum_{\alpha \neq \gamma}$  и  $\sum_{\alpha}$ , можно записать с помощью лишь первой из них, если отбросить ограничение  $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \alpha$ . Тогда мы получаем

$$F_3 = -\frac{1}{2\beta} \frac{Z''(0)}{Z(0)} = -\frac{6}{\beta} \sum_{\alpha\beta\gamma} |G_{\alpha\beta\gamma}|^2 \{ \bar{n}_{\alpha}\bar{n}_{\beta}\bar{n}_{\gamma}K[\omega(\alpha) + \omega(\beta) + \omega(\gamma)] +$$

$$+ \omega(\gamma)] + 3(\bar{n}_{\alpha} + 1)\bar{n}_{\beta}\bar{n}_{\gamma}K[-\omega(\alpha) + \omega(\beta) + \omega(\gamma)] +$$

$$+ (\bar{n}_{\alpha} + 1)(\bar{n}_{\beta} + 1)(\bar{n}_{\gamma} + 1)K[-\omega(\alpha) - \omega(\beta) - \omega(\gamma)] +$$

$$+ 3\bar{n}_{\alpha}(\bar{n}_{\beta} + 1)(\bar{n}_{\gamma} + 1)K[\omega(\alpha) - \omega(\beta) - \omega(\gamma)] \}. \quad (23.9)$$

Два последних члена происходят здесь от тех слагаемых в (23.6), в которых индексы ( $m$ ) и ( $n$ ) переставлены. Принимая во внимание, что

$$\bar{n}_{\alpha} + 1 = \bar{n}_{\alpha} e^{\beta\hbar\omega(\alpha)},$$

можно объединить первый и третий, а также второй и четвертый член в (23.9). Это дает

$$F_3 = -\frac{6}{\hbar} \sum_{\alpha\beta\gamma} |G_{\alpha\beta\gamma}|^2 \left[ \frac{(\bar{n}_{\alpha} + 1)(\bar{n}_{\beta} + 1)(\bar{n}_{\gamma} + 1) - \bar{n}_{\alpha}\bar{n}_{\beta}\bar{n}_{\gamma}}{\omega(\alpha) + \omega(\beta) + \omega(\gamma)} + \right.$$

$$\left. + 3 \frac{\bar{n}_{\alpha}(\bar{n}_{\beta} + 1)(\bar{n}_{\gamma} + 1) - (\bar{n}_{\alpha} + 1)\bar{n}_{\beta}\bar{n}_{\gamma}}{\omega(\beta) + \omega(\gamma) - \omega(\alpha)} \right], \quad (23.10)$$

откуда и следуют (7.9) или (10.4),

### б. Высокие температуры

В этом случае можно подставить в (23.10) разложение

$$\bar{n}_{\alpha} = \frac{kT}{\hbar\omega(\alpha)} \left[ 1 - \frac{1}{2} \frac{\hbar\omega_{\alpha}}{kT} + \frac{1}{12} \left( \frac{\hbar\omega_{\alpha}}{kT} \right)^2 - \frac{1}{720} \left( \frac{\hbar\omega_{\alpha}}{kT} \right)^4 + \dots \right]. \quad (23.11)$$

В произведениях вида  $\bar{n}_{\alpha}\bar{n}_{\beta}$  и т. п. следует сохранить члены порядка  $1/T^5$ , поскольку от них в конце концов происходят члены порядка  $1/T^4$  в (9.3) или (12.1a). Все прочие степени  $1/T$  отбрасываются. Детальные расчеты просты, но довольно громоздки, и мы их здесь не будем приводить.

### в. Низкие температуры

Для низких температур правую часть (23.10) не удастся вычислить без дальнейших аппроксимаций (ср. § 12 и приложение, § 25). В § 12 мы заменяли множитель  $|G_{\alpha\beta\gamma}|^2$  соответствующим образом выбранным средним значением, не зависящим от  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ .

Легко далее показать, что всеми членами, содержащими произведение двух чисел заполнения  $\bar{n}$  и  $\bar{n}'$ , можно пренебречь: они вносят вклад лишь в члены, содержащие степени  $T$  выше четвертой. Заменяя суммирование интегрированием, мы можем распространить интегрирование по  $\omega$  и  $\omega'$  от 0 до  $\infty$ . Переходя к переменным интегрирования  $\hbar\omega/kT$  и  $\hbar\omega'/kT$ , мы получаем от каждой степени  $\omega$  и  $\omega'$  лишний множитель  $T$ . Наинизшая степень  $T$ , которая встречается в таких членах, есть  $T^6$ .

Тогда, учитывая, что

$$\epsilon = \epsilon_0 + \hbar\omega\bar{n}, \quad \epsilon_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega,$$

можно переписать равенство (12.6) в виде

$$F_3 = -\frac{\hbar^2 P}{48N} \sum_{\substack{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}'' \\ \lambda\lambda'\lambda''}} \sum_{\mathbf{m}} \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}' + \mathbf{k}'' - 2\pi\mathbf{Bm}) \times$$

$$\times \left\{ \frac{\omega\omega'\omega''}{\omega + \omega' + \omega''} + 6\bar{n}'' \frac{\omega\omega'\omega''(\omega + \omega')}{(\omega + \omega')^2 - \omega''^2} \right\}. \quad (23.12)$$

Первый член в скобках есть нулевая энергия, он пропадает при рассмотрении удельной теплоемкости. Воспользуемся

дебаевским спектром (6.22) и заменим сумму интегралом. Вдобавок надо учесть еще условие, содержащееся в символе Кронекера. Пренебрегая, далее, членами, содержащими степени  $T$  выше четвертой, имеем

$$F_3 = -3sNs^2P \frac{27}{32} \frac{\hbar^2}{\omega_D^6} \int_0^{\omega_D} \omega^3 d\omega \int_0^{\omega} \omega'^3 d\omega' \left(1 + \frac{6}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}\right). \quad (23.13)$$

Интегрируя второй член в скобках, можно распространить интегрирование по  $\omega''$  от 0 до  $\infty$ ; все прочие интегрирования производятся от 0 до  $\omega_D$ . В результате получаем формулу (12.9).

### § 24. Замечания относительно замены $\omega^2$ на $\overline{\omega^2}$ <sup>1)</sup>

При рассмотрении термического уравнения состояния мы в нескольких местах заменили выражения вида

$$\sum_{\mathbf{k}\lambda} \frac{\partial \ln \omega^2}{\partial \mathcal{V}_{ik}} \varepsilon(\omega, T)$$

на

$$\frac{\partial \ln \overline{\omega^2}}{\partial \mathcal{V}_{ik}} U_s. \quad (24.1)$$

Для высоких температур этот прием был предложен Борном [12—15].

Если иметь дело исключительно с однородной деформацией, изменяющей лишь „постоянную решетки“  $l$  (в случае простой решетки), то нужно сравнивать величины

$$\sum_{\mathbf{k}\lambda} \frac{\partial \ln \omega^2}{\partial l} \varepsilon(\omega, T) \quad \text{и} \quad \frac{\partial \ln \overline{\omega^2}}{\partial l} U_s. \quad (24.1a)$$

Такая замена является точной, если все отличные от нуля параметры связи одинаковы (как, например, в модели с центральными силами, действующими только между ближайшими

<sup>1)</sup> См. § 8 и 11.

соседями), поскольку тогда  $\omega^2$  можно представить в виде

$$\omega^2 = f(l) \chi(\mathbf{k}, \lambda), \quad \overline{\omega^2} = f(l) \overline{\chi}, \quad (24.2)$$

где функция  $f(l)$  уже не зависит от  $\mathbf{k}$  и  $\lambda$  и  $\chi(\mathbf{k}, \lambda)$  не изменяется под влиянием деформации. На основании (24.2) можно убедиться, что в этом случае

$$\frac{\partial \ln \omega^2}{\partial l} = \frac{\partial \ln f(l)}{\partial l} = \frac{\partial \ln \overline{\omega^2}}{\partial l}. \quad (24.3)$$

За исключением этого весьма специального случая, такая замена не является вполне точной.

При высоких температурах

$$3sN\overline{\varepsilon} = U_s = 3sNkT,$$

и аппроксимация (24.1) означает замену

$$\frac{1}{3sN} \frac{\partial}{\partial \mathcal{V}_{ik}} \sum_{\mathbf{k}\lambda} \ln \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2 = \frac{\partial}{\partial \mathcal{V}_{ik}} \overline{\ln \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2}$$

на

$$\frac{\partial}{\partial \mathcal{V}_{ik}} \overline{\ln \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2}. \quad (24.4)$$

Здесь  $\omega_0$  — произвольная характерная частота (причем  $\partial \omega_0 / \partial \mathcal{V}_{ik} = 0$ ), равная, например, максимальной частоте в гармоническом приближении. Она введена для того, чтобы сделать величину под знаком логарифма безразмерной.

Если считать дебаевский спектр хорошим приближением для кристалла до и после деформации, то в результате деформации  $\mathcal{V}_{ik}^0$  может измениться только предельная частота  $\omega_D$ . Простой расчет дает тогда

$$\overline{\ln \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2} = -\frac{2}{3} + 2 \ln \frac{\omega_D(\mathcal{V}_{ik}^0)}{\omega_0} \quad (24.5a)$$

и

$$\ln \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2 = \ln \frac{3}{5} + 2 \ln \frac{\omega_D(\mathcal{V}_{ik}^0)}{\omega_0}. \quad (24.5b)$$

Дифференцирование этих выражений по  $\mathcal{V}_{ik}^0$  приводит к одинаковому результату вследствие постоянства входящих в них численных множителей. Тот же самый результат справедлив и для очень низких температур, когда  $\varepsilon \approx \frac{1}{2} \hbar \omega$  (нулевая

энергия). Таким образом, два выражения, которые следует сравнить, суть

$$\frac{\partial}{\partial \mathcal{V}_{ik}} \ln \left( \frac{\bar{\omega}}{\omega_0} \right)^2 \quad \text{и} \quad \frac{\partial}{\partial \mathcal{V}_{ik}} \ln \left( \frac{\omega}{\omega_0} \right)^2. \quad (24.6)$$

Мы имеем

$$\ln \left( \frac{\bar{\omega}}{\omega_0} \right)^2 = 2 \ln \frac{3}{4} + 2 \ln \frac{\omega_D(\mathcal{V}_{ik})}{\omega_0} \quad (24.7a)$$

и, как и раньше,

$$\ln \left( \frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 = \ln \frac{3}{5} + 2 \ln \frac{\omega_D(\mathcal{V}_{ik})}{\omega_0}. \quad (24.7b)$$

В теории Дебая эта аппроксимация и замена пригодны, таким образом, в предельных случаях как высоких, так и низких ( $T \rightarrow 0$ ) температур. Однако сама дебаевская аппроксимация спектра не вполне удовлетворительна; в частности, не только предельная частота, но и поведение самого спектра, несомненно, зависят от деформации. Возможно, что и в этом случае замена (24.1) все же остается сравнительно хорошим приближением. Но, видимо, эта аппроксимация оказывается весьма плохой, если рассматривать не величины типа (24.1), а их производные по температуре, например

$$\sum_{\mathbf{k}\lambda} \frac{\partial \ln \omega^2}{\partial \mathcal{V}_{ik}} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \quad \text{и} \quad \frac{\partial \ln \bar{\omega}^2}{\partial \mathcal{V}_{ik}} C_v. \quad (24.8)$$

Это уже отмечалось в § 11. Сказанное выше относится также к высоким температурам, в то время как при низких температурах приходится фактически сравнивать выражения

$$\sum_{\mathbf{k}\lambda} \frac{\partial \omega^2}{\partial \mathcal{V}_{ik}} e^{-h\omega/kT} \quad \text{и} \quad \sum_{\mathbf{k}\lambda} \frac{\omega^2}{\bar{\omega}^2} \frac{\partial \bar{\omega}^2}{\partial \mathcal{V}_{ik}} e^{-h\omega/kT}. \quad (24.9)$$

Здесь, очевидно, играют роль только малые значения  $\mathbf{k}$ . Если величины  $\omega^2$  и  $\partial \omega^2 / \partial \mathcal{V}_{ik}$  зависят от  $\mathbf{k}$  существенно по-разному (что возможно), то различие между двумя выражениями (24.9) может оказаться весьма заметным.

Поэтому имеет смысл сравнивать с экспериментом только величины первой группы, такие, как температурная зависимость модулей упругости, постоянных решетки и т. п., но не величины типа теплового расширения, особенно при низких температурах.

## § 25. Вычисление $P$ и $Q$ <sup>1)</sup>

Прежде всего легко убедиться в справедливости равенства (12.3), заменив  $\Phi_{\lambda\lambda'}^{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}''}$  и  $\Phi_{\lambda\lambda'}^{\mathbf{k}-\mathbf{k}\mathbf{k}'-\mathbf{k}''}$  выражениями (3.18) и приняв во внимание соотношения ортогональности и полноты (3.6).

Формула (12.4a) получается следующим образом. Подставим в качестве  $\Phi_{\lambda\lambda'}^{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}''}$  и  $\omega(\mathbf{k}\lambda)$  выражения (3.18) и (3.10) и заменим в силу трансляционной инвариантности

$$\Phi_{i j k}^{m n p} \quad \text{на} \quad \Phi_{i j k}^{0 h g}$$

где  $\mathbf{n} - \mathbf{m} = \mathbf{h}$ ,  $\mathbf{p} - \mathbf{m} = \mathbf{g}$ . Далее следует усреднить по отдельности числитель и знаменатель по всем направлениям поляризации  $\lambda, \lambda', \dots$ . Это даст

$$\begin{aligned} & \frac{|\Phi_{\lambda\lambda'}^{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}''}|^2}{\omega^2 \omega'^2 \omega''^2} = \\ & = s \frac{\sum_{\mathbf{h}\mathbf{g}\mathbf{h}'\mathbf{g}'} \frac{\Phi_{i j k}^{0 h g} \Phi_{i j k}^{0 h' g'}}{M_\mu M_\nu M_x} \exp [ik'A(\mathbf{h} - \mathbf{h}') + ik''A(\mathbf{g} - \mathbf{g}')] }{\sum_{\mathbf{n}\mathbf{h}\mathbf{g}} \frac{\Phi_{i i}^{0 n} \Phi_{j j}^{0 n+h} \Phi_{k k}^{0 n+g}}{M_\mu M_\nu M_x} \exp (ik'A\mathbf{h} + ik''A\mathbf{g})} \times \\ & \quad \times \sum_{\mathbf{m}} \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}' + \mathbf{k}'' - 2\pi B\mathbf{m}). \quad (25.1) \end{aligned}$$

Числитель и знаменатель выражения, стоящего перед символом Кронекера, усредняются по отдельности по  $\mathbf{k}'$  и  $\mathbf{k}''$ , что немедленно приводит к формуле (12.4a). Эта процедура должна быть достаточно хорошей, ибо функции в числителе и знаменателе не очень сильно зависят от  $\mathbf{k}, \mathbf{k}'$ : величины  $\Phi_{i j k}^{0 h g}$  достаточно велики только для ближайших соседей.

<sup>1)</sup> См. § 12.

Применяя тот же прием в случае (12.4б), мы после усреднения по  $\lambda$  и  $\lambda'$  получаем

$$\frac{\Phi_{\lambda \lambda'}^{k-kk'-k'}}{\omega^2 \omega'^2} = s \frac{\sum_{i j j} \frac{\Phi_{i i j j}^{0 g h m}}{M_{\mu} M_{\nu}} \exp[-ikAg + ik'A(h-m)]}{\sum_{i i j j} \frac{\Phi_{i i j j}^{0 h 0 g}}{M_{\mu} M_{\nu}} \exp(-ikAh - ik'Ag)} \quad (25.2)$$

Последующее усреднение по отдельности числителя и знаменателя по  $k$  и  $k'$  дает искомое выражение.

## § 26. Вычисление производных от параметров связи

### а. Дифференцирование по постоянной решетке <sup>1)</sup>

Удобней всего рассмотреть сначала силу, действующую на частицу, расположенную в начале координат,

$$K_i = - \sum_{nj} \Phi_{ij}^{0n} q_j^n - \frac{1}{2} \sum_{nh} \Phi_{ijk}^{0nh} q_j^n q_k^h - \frac{1}{6} \sum_{nhg} \Phi_{ijkl}^{0nhg} q_j^n q_k^h q_l^g \quad (26.1)$$

где  $q_j^n$  — смещение частицы  $n$  из ее среднего положения. Если же производить разложение не вблизи среднего положения, а вблизи минимума потенциальной энергии, то смещение есть

$$q_j^n + x_j^n, \quad (26.2)$$

где

$$x_j^n = X_j^n \frac{\delta l}{\tilde{\gamma}}$$

и

$$K_i = - \sum_{nj} \tilde{\Phi}_{ij}^{0n} (q_j^n + x_j^n) - \frac{1}{2} \sum_{nh} \tilde{\Phi}_{ijk}^{0nh} (q_j^n + x_j^n) (q_k^h + x_k^h) - \dots = - \sum_{nj} \left( \tilde{\Phi}_{ij}^{0n} + \sum_{hk} \tilde{\Phi}_{ijk}^{0nh} x_k^h + \frac{1}{2} \sum_{hgl} \tilde{\Phi}_{ijkl}^{0nhg} x_k^h x_l^g \right) q_j^n - \dots \quad (26.3)^2$$

<sup>1)</sup> См. § 13, п. а.

<sup>2)</sup> Это разложение имеет смысл лишь для потенциалов такого вида, когда сумма выражений в скобках сходится.

Для решеток с центром симметрии члены, не содержащие  $q_j^n$ , равны нулю, если учесть (26.2). Силы (26.1) и (26.3) должны быть равны друг другу. Принимая во внимание (26.2), мы имеем

$$\Phi_{ij}^{0n} = \tilde{\Phi}_{ij}^{0n} + \frac{\delta l}{\tilde{\gamma}} \sum_{hk} \tilde{\Phi}_{ijk}^{0nh} X_k^h + \frac{1}{2} \left( \frac{\delta l}{\tilde{\gamma}} \right)^2 \sum_{hgl} \tilde{\Phi}_{ijkl}^{0nhg} X_k^h X_l^g \dots \quad (26.4)$$

или для производных

$$\tilde{\gamma} \frac{d}{dl} \Phi_{ij}^{0n} \Big|_{l=\tilde{\gamma}} = \sum_{hk} \tilde{\Phi}_{ijk}^{0nh} X_k^h, \quad (26.5a)$$

$$\tilde{\gamma}^2 \frac{d^2}{dl^2} \Phi_{ij}^{0n} \Big|_{l=\tilde{\gamma}} = \sum_{hgl} \tilde{\Phi}_{ijkl}^{0nhg} X_k^h X_l^g. \quad (26.5b)$$

### б. Производные от $\bar{\omega}^2$ по $\mathcal{V}_{ik}$ <sup>1)</sup>

Мы имеем

$$3M\bar{\omega}^2 = \sum_i \Phi_{ii}^{00} = \sum_i \left\{ \tilde{\Phi}_{ii}^{00} + \sum_{nj} \tilde{\Phi}_{ijn}^{00h} q_j^n + \frac{1}{2} \sum_{hgl} \tilde{\Phi}_{ijn}^{00hg} q_j^n q_k^h q_l^g + \dots \right\}. \quad (26.6)$$

Здесь  $\Phi_{ii}^{00}$  — параметры связи для деформированного состояния, определяющие частоты в условиях, когда  $\mathcal{V}_{ik}$  или  $\nu_{ik}$  отлично от нуля. Поэтому они не обладают симметрией начального состояния (например, кубической симметрией). Правая часть представляет собой разложение вблизи минимума потенциальной энергии (т. е. вблизи недеформированного состояния), где, согласно (4.2),

$$q_j^h = \nu_{jl} X_l^h, \quad (26.7)$$

т. е. величина  $\Phi_{ii}^{00}$  обладает симметрией начального состояния (кубической симметрией). Производные  $\partial \bar{\omega}^2 / \partial \nu_{ik}$  получаются как коэффициенты при  $\nu_{ik}$  в разложении (26.6),

<sup>1)</sup> См. § 13, п. б.



Однако величины  $\overline{\partial\omega^2/\partial v_{ik}}$  не равны искомым производным  $\overline{\partial\omega^2/\partial\mathcal{V}_{ik}^0}$ , поскольку тензор  $v_{ik}$  в отличие от  $\mathcal{V}_{ik}^0$  содержит также и повороты (ср. § 4, п. а). Связь между теми и другими получается следующим образом. Пусть

$$f(v_{ik}) = F(\mathcal{V}_{ik}^0).$$

Разложим теперь  $f$  в ряд по  $v_{ik}$ , а  $F$  — в ряд по  $\mathcal{V}_{ik}^0$  и выразим  $\mathcal{V}_{ik}^0$  через  $v_{ik}$ , согласно соотношению (4.4). Сравнивая коэффициенты при одинаковых степенях  $v_{ik}$ , имеем

$$\frac{\partial f}{\partial v_{ik}} = \frac{\partial F}{\partial \mathcal{V}_{ik}^0}, \quad \frac{\partial^2 f}{\partial v_{ik} \partial v_{jl}} = \frac{\partial F}{\partial \mathcal{V}_{kl}^0} \delta_{ij} + \frac{\partial^2 F}{\partial \mathcal{V}_{ik}^0 \partial \mathcal{V}_{jl}^0}. \quad (26.8)$$

Аналогично находим (ср. также [16]) соотношения для деформаций, оставляющих решетку кубической,

$$\frac{\partial f}{\partial v_{11}} = \frac{1}{3} \frac{\partial f}{\partial l}, \quad \frac{\partial^2 f}{\partial v_{11}^2} + 2 \frac{\partial^2 f}{\partial v_{11} \partial v_{22}} = \frac{l^2}{3} \frac{\partial^2 f}{\partial l^2}. \quad (26.9)$$

Искомые величины вычислены с помощью этих соотношений.

Необходимо отметить следующее обстоятельство. Согласно формулам (26.8),

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \mathcal{V}_{12}^0 \partial \mathcal{V}_{12}^0} = \frac{\partial^2 f}{\partial v_{12} \partial v_{12}} - \frac{\partial f}{\partial v_{22}}, \quad \frac{\partial^2 F}{\partial \mathcal{V}_{12}^0 \partial \mathcal{V}_{21}^0} = \frac{\partial^2 f}{\partial v_{12} \partial v_{21}}.$$

Но эти выражения должны совпадать ( $\mathcal{V}_{12}^0 = \mathcal{V}_{21}^0$ ). Если их вычислять описанным выше образом, то вначале получаются различные выражения. Однако с помощью условий для поворотов (2.9) и для трансляций (2.11) можно показать, что фактически оба выражения совпадают.

ЛИТЕРАТУРА<sup>1)</sup>

1. Born M., Huang K., Dynamical Theory of Crystal Lattices, London and New York, 1954. (Имеется перевод: Борн М., Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, 1958.)
2. Leibfried G., статья в Handbuch der Physik (S. Flügge, ed.) Vol. 7, P. I, Berlin, 1955, p. 104.
3. Born M., Oppenheimer R., Ann. d. Phys. (4), 84, 457 (1927).
4. Born M., Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Kl. IIa, No. 6 (1951).
5. Born M., von Kármán T., Phys. Zs., 14, 15, 65 (1913).
6. Leibfried G., Brenig W., Zs. f. Phys., 134, 451 (1953); Fortschr. Phys., 1, 187 (1953).
7. Blackman M., статья в Handbuch der Physik (S. Flügge, ed.), Vol. 7, P. I, Berlin, 1955, p. 325.
8. de Launay J., Solid State Phys., 2, 219 (1956).
9. Debye P., Ann. d. Phys. (4), 39, 789 (1912).
10. Mie G., Ann. d. Phys. (4), 11, 657 (1903).
11. Born M., Journ. Chem. Soc., 7, 591 (1939).
12. Born M., Proc. Cambr. Phil. Soc., 39, 100 (1943).
13. Born M., Bradburn M., Proc. Cambr. Phil. Soc., 39, 104 (1943).
14. Bradburn M., Proc. Cambr. Phil. Soc., 39, 113 (1943).
15. Gow M., Proc. Cambr. Phil. Soc., 40, 151 (1944).
16. Leibfried G., Hahn H., Zs. f. Phys., 150, 497 (1958).
17. Stern E. A., Bull. Am. Phys. Soc. (2), 2, 214 (1957); Phys. Rev., 111, 786 (1958).
18. Born M., Brody E., Zs. f. Phys., 6, 132, 140 (1921).
19. Nakajima S., Adv. Phys., 4, 363 (1955).
20. Ludwig W., Phys. Chem. Solids, 4, 284 (1958).

<sup>1)</sup> Звездочками отмечена литература, добавленная редактором перевода. — Прим. ред.

21. Born M., Nachr. Acad. Wiss. Cöttingen Festschr., 1 (1951).
22. Hooton D. J., Phil. Mag. (7), 46, 422, 433, 485, 701 (1955).
23. Hooton D. J., Zs. f. Phys., 142, 42 (1955); Phil. Mag. (8), 3, 49 (1958).
24. Peierls R., Ann. d. Phys. (5), 3, 1055 (1929); Ann. Inst. Poincaré, 5, 177 (1935).
25. Klemens P., статья в Solid State Phys., 7, 1 (1958); Proc. Roy. Soc., A208, 108 (1951).
26. Leibfried G., Schlömann E., Nachr. Acad. Wiss. Göttingen, Math-Phys. Kl. IIa, No. 4 (1954).
27. Begbie G. H., Born M., Proc. Roy. Soc., A183, 179 (1947).
28. Leibfried G., Ludwig W., Zs. f. Phys., 160, 80 (1960).
29. Huang K., Proc. Roy. Soc., A203, 178 (1950).
30. Laval J., Compt. Rend., 232, 1947 (1951); 238, 1773 (1954).
31. Le Corre Y., Compt. Rend., 236, 1903 (1953).
32. Le Corre Y., Bull. Soc. franc. Mineral. et Crist., 76, 464 (1953); 77, 1363 (1954); 78, 33 (1955).
33. Viswanathan K. S., Proc. Indian Acad. Sci., A39, 196 (1954); A41, 98 (1955).
34. Raman C. V., Viswanathan K. S., Proc. Indian Acad. Sci., A42, 1a, 51 (1955).
35. Raman C. V., Krishnamurti D., Proc. Indian Acad. Sci. A42, 111 (1955).
36. Rajagopal E. S., Ann. d. Phys., 6, 182 (1960).
37. Becker R., Theorie der Wärme, Berlin (1955).
38. Fischer K., Zs. f. Phys., 155, 59 (1959); 157, 198 (1959).
39. Born M., Brody E., Zs. f. Phys., 11, 327 (1922).
40. Schrödinger E., Zs. f. Phys., 11, 170 (1922).
41. Quimby S. L., Sutton P. M., Phys. Rev., 91, 1122 (1953).
42. Dugdale J. S., MacDonald D. K. C., Phys. Rev., 96, 57 (1954).
43. Hahn H., Ludwig W., Zs. f. Phys., 161, 404 (1961).
44. Grüneisen E., Ann. d. Phys., 26, 393 (1908).
45. Hedin L. T., Ark. Fys., 18, 369 (1960).
46. Born M., Proc. Cambr. Phil. Soc., 36, 160 (1940).
47. Fürth R., Proc. Cambr. Phil. Soc., 37, 34, 177 (1941); Proc. Roy. Soc., A183, 87 (1944).
48. Zucker I. J., Journ. Chem. Phys., 25, 915 (1956).
49. Fletcher G. C., Phil. Mag. (8), 2, 639 (1957).
50. Davies R. O., Parke S., Phil. Mag., 4, 341 (1959).
51. Blackman M., Proc. Phys. Soc., B70, 827 (1957); B74, 17 (1959); Phil. Mag. (8), 3, 831 (1958).

52. Rayne J. A., Chandrasekhar B. S., Phys. Rev., 120, 1658 (1960).
53. McSkimin H. J., Journ. Appl. Phys., 31, 1627 (1960).
54. de Launay J., Journ. Chem. Phys., 22, 1676 (1954); 24, 1071 (1956); 30, 91 (1959).
55. Wolcott N. M., Journ. Chem. Phys., 31, 536 (1960).
56. Huntington H. B., статья в Solid State Phys., 7, 214 (1958).
57. Mott N. F., Progr. Metal Phys., 3, 76 (1952).
58. Quimby S. L., Siegel S., Phys. Rev., 54, 76, 293 (1938).
59. Swenson C. A., Phys. Rev., 99, 423 (1955).
60. Fuchs K., Proc. Roy. Soc., A157, 444 (1936).
61. Hirschfelder J. O., Linnett J. W., Journ. Chem. Phys., 18, 130 (1950).
62. Jones I. E., Ingham A. E., Proc. Roy. Soc., A107, 636 (1925).
63. Misra R. D., Proc. Cambr. Phil. Soc., 36, 175 (1940).
64. Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Bird R. B., Molecular Theory of Gases and Liquids, New York, 1954. (Имеется перевод: Гершфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р., Молекулярная теория газов и жидкостей, ИЛ, 1961.)
65. Barker J. R., Dobbs E. R., Phil. Mag. (7), 46, 1069 (1955).
66. Dobbs E. R., et al., Nature, 178, 483 (1956).
67. Dobbs E. R., Jones G. O., Rep. Progr. Phys., 20, 516 (1957).
68. Stewart J. W., Phys. Rev., 97, 578 (1955).
69. Henglein F. A., Zs. phys. Chem., 115, 91 (1925).
70. Durand M. A., Phys. Rev., 50, 449 (1936).
71. Claythor R. N., Marshall B. J., Phys. Rev., 120, 332 (1960).
72. Haussühl S., Zs. f. Phys., 159, 223 (1960).
73. Briscoe C. V., Squire C. F., Phys. Rev., 106, 1175 (1957).
74. Susse C., Compt. Rend., 247, 1174 (1958).
75. Haussühl S., Zs. Krist., 110, 1 (1958).
76. Rose F. C., Phys. Rev., 49, 50 (1936).
77. Overton W. C. Jr., Swim R. T., Phys. Rev., 84, 758 (1951).
78. Hunter L., Siegel S., Phys. Rev., 61, 84 (1942).
79. Dalven R., Garland C. W., Journ. Chem. Phys., 30, 346 (1959).
80. Norwood M. H., Briscoe C. V., Phys. Rev., 112, 45 (1958).
81. Galt J. K., Phys. Rev., 73, 1460 (1948).
82. Marshall B. J., Phys. Rev., 121, 72 (1961).
83. Dauphinee T. M., MacDonald D. K. C., Preston-Thomas H., Proc. Roy. Soc., A221, 267 (1954).
84. Clusius K., Zs. phys. Chem., B31, 459 (1936).
85. Eucken A., Dannöhl W., Zs. Elektrochem., 40, 789 (1934).

86. Clusius K., Goldmann J., Perlick A., Zs. Naturforsch., 4a, 424 (1949).
87. Seeger A., Mann E., Phys. Chem. Solids, 12, 314 (1960).
88. Clusius K., Zs. Naturforsch., 11a, 715 (1956).
89. Scales W. W., Phys. Rev., 112, 49 (1958).
90. Martin D. L., Phil. Mag. (7), 46, 751 (1955).
91. Keesom W. H., Clark C. W., Physica, 2, 698 (1935).
92. Berg W. T., Morrison J. A., Proc. Roy. Soc., A242, 467 (1957).
93. Barron T. H. K., Morrison J. A., Phys. Rev., 115, 1439 (1959).
94. Smith J. F., Arbogast C. L., Journ. Appl. Phys., 31, 99 (1960).
95. Hill R. W., Smith P. L., Phil. Mag. (7), 44, 636 (1953).
96. Leibfried C., Ludwig W., Zs. f. Phys., 161, 475 (1961).
97. Sutton P. M., Phys. Rev., 91, 816 (1953).
98. Goens E., Ann. d. Phys. (5), 38, 456 (1940).
99. Overton W. C., Gaffney J., Phys. Rev., 98, 969 (1955).
100. Rayne J. A., Phys. Rev., 115, 63 (1959).
101. Neighbours J. R., Alers G. A., Phys. Rev., 111, 707 (1958).
102. Flinn P. A., McManus G. M., Rayne J. A., Phys. Chem. Solids, 15, 189 (1960).
103. Siegel S., Phys. Rev., 57, 537 (1940).
104. Armstrong P. E., Carlissen O. N., Smith J. F., Journ. Appl. Phys., 30, 36 (1960).
105. Nash H. C., Smith C. S., Bull. Am. Phys. Soc. (2), 3, 123 (1958).
106. Alers G. A., Phys. Rev., 119, 1532 (1960).
107. McSkimin H. J., Journ. Appl. Phys., 24, 988 (1953).
108. Fine M. E., Journ. Appl. Phys., 26, 862 (1955).
109. Tannhauser D. S., Bruner L. J., Lawson A. W., Phys. Rev., 102, 1276 (1956).
110. Haussühl S., Acta Cryst., 13, 685 (1960).
111. Jona F., Helv. Phys. Acta, 23, 795 (1950).
112. Mason W. P., Phys. Rev., 70, 529 (1946).
113. Alers G. A., Neighbours J. R., Sato H., Phys. Chem. Solids, 13, 40 (1960).
114. Good W. A., Phys. Rev., 60, 605 (1941).
115. Alers G. A., Waldorf D. L., будет опубликовано.

116. Smith J. F., Arbogast C. L., Journ. Appl. Phys., 31, 99 (1960).
117. Slutsky L. J., Garland C. W., Phys. Rev., 107, 972 (1957).
118. Garland C. W., Dalven R., Phys. Rev., 111, 1232 (1958).
119. Alers G. A., Neighbours J. R., Phys. Chem. Solids, 7, 58 (1958).
120. Garland C. W., Silvermann J., Phys. Rev., 119, 1218 (1960).
121. Smith J. F., Gjevre J. A., Journ. Appl. Phys., 31, 645 (1960).
- 122\*. Займан Дж., Электроны и фононы, ИЛ, 1962.
- 123\*. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Статистическая физика, М.—Л., 1961.
- 124\*. Леонтович М. А., Введение в термодинамику, М.—Л., 1960.
- 125\*. Самойлович А. Г., Термодинамика и статистическая физика, Изд. второе, М.—Л., 1955.
- 126\*. Самойлович А. Г., Коренблит Л. Л., Усп. физ. наук, 49, 243 (1955).

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
От редактора перевода . . . . .	5
Глава I. Введение . . . . .	7
Глава II. Основы динамики решетки . . . . .	12
§ 1. Разложение потенциальной решетки . . . . .	12
§ 2. Свойства параметров связи . . . . .	17
§ 3. Нормальные колебания . . . . .	41
Глава III. Термодинамика . . . . .	48
§ 4. Свободная энергия . . . . .	48
§ 5. Вычисление термодинамических функций . . . . .	57
§ 6. Термодинамика в гармоническом приближении . . . . .	69
Глава IV. Линейная цепочка . . . . .	78
§ 7. Свободная энергия . . . . .	78
§ 8. Термическое уравнение состояния . . . . .	86
§ 9. Калорическое уравнение состояния . . . . .	99
Глава V. Трехмерная решетка . . . . .	106
§ 10. Свободная энергия . . . . .	106
§ 11. Термическое уравнение состояния . . . . .	111
§ 12. Калорическое уравнение состояния . . . . .	116
Глава VI. Термическое уравнение состояния . . . . .	123
§ 13. Параметры . . . . .	123
§ 14. Центральные силы . . . . .	146
§ 15. Вандерваальсовы кристаллы . . . . .	153
§ 16. Щелочно-галлоидные кристаллы . . . . .	162
Глава VII. Калорическое уравнение состояния . . . . .	181
§ 17. Общая теория для случая высоких температур . . . . .	181
§ 18. Примеры . . . . .	184
§ 19. Температуры Дебая (низкие температуры) . . . . .	194

Глава VIII. Скорость звука . . . . .	201
§ 20. Предварительные замечания . . . . .	201
§ 21. Линейная цепочка . . . . .	205
§ 22. Трехмерные решетки . . . . .	211
Приложения . . . . .	213
§ 23. Вычисление $F_3$ . . . . .	213
§ 24. Замечания относительно замены $\omega^2$ на $\bar{\omega}^2$ . . . . .	218
§ 25. Вычисление $P$ и $Q$ . . . . .	221
§ 26. Вычисление производных от параметров связи . . . . .	222
Литература . . . . .	225

*Г. Лейбфрид, В. Людвиг*

ТЕОРИЯ АНГАРМОНИЧЕСКИХ  
ЭФФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ

Редактор *Е. И. МАЙКОВА*  
Художник *Г. Л. Дейч*  
Худ. редактор *Е. И. Подмарькова*  
Технический редактор *Ф. Х. Джатиева*  
Корректор *М. П. Зимакова*

---

Сдано в производство 14/XII 1962 г.  
Подписано к печати 5/IV 1963 г.  
Бумага  $84 \times 108 \frac{1}{32} = 3,6$  бум. л.  
11,9 печ. л.,  
Уч. изд. л. 10,6. Изд. № 2/1657  
Цена 94 к. Зак. 936

---

ИЗДАТЕЛЬСТВО  
ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ  
Москва, 1-й Рижский пер., 2

---

Типография № 2 им. Евг. Соколовой  
УЦБ и ПП Ленсовнархоза  
Ленинград, Измайловский пр., 29