

Эдуард Абрамович АРИНШТЕЙН –
 заведующий кафедрой моделирования
 физических процессов и систем
 физического факультета,
 доктор физико-математических наук,
 профессор,
Амир Аттаулович ХАЙРУЛЛИН –
 соискатель кафедры моделирования
 физических процессов и систем
 физического факультета

УДК: 536.7

ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ ДЛЯ КВАЗИГАРМОНИЧЕСКОГО КРИСТАЛЛА

АННОТАЦИЯ. Сравниваются два варианта HNC-приближения для кристалла: один аналогичен используемому в теории жидкости, второй — для газа вакансий. Результат позволяет оценить точность первого из приближений.

The authors compare two variants of HNC approximation for a crystal. One is analogous with the variant, used in the theory of a liquid, the other — for gas of vacancies. The result permits to estimate the accuracy of the former.

Применение «жидкостных» теорий кристалла сопряжено с внесением некоторых погрешностей, обусловленных используемыми приближениями. В случае кристалла величина этих погрешностей может быть установлена сравнением с квазигармоническим приближением при учете вакансий по теории возмущений. Такая теория строится следующим образом.

Потенциал $\Omega = -pV$ большого ансамбля находится через статистическую сумму

$$Z = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{Z^N}{N! v^N} \int \exp[-\beta U_N] d\{N\}; \quad \text{Ln} Z = -\beta \Omega \quad (1)$$

В случае идеального (безвакансионного) кристалла в сумме сохраняется один член с $N = V/v_1$, причем если ограничить область интегрирования по переменным каждой частицы окрестностью своего узла, то множитель $1/N!$ необходимо опустить.

Если обозначить число вакансий через n , то статистическая сумма примет вид

$$Z = \sum_{n=0}^N \frac{Z^N}{Z^n} \int' \exp[-\beta U_{N-n}] d\{N-n\} \quad (2)$$

Здесь интеграл со штрихом берется по области интегрирования с указанными ограничениями.

Обозначим все узлы решетки индексами l и m , занятые узлы (частицы) — i, j , вакантные — μ, ν . Тогда

$$U_{N-n} = \frac{1}{2} \sum \phi_{ij} = \frac{1}{2} \sum \phi_{i,l} - \frac{1}{2} \sum \phi_{i,\mu} = \frac{1}{2} \sum \phi_{m,l} - \frac{1}{2} \sum \phi_{\mu,l} - \frac{1}{2} \sum \phi_{l,\mu} + \frac{1}{2} \sum \phi_{\mu,\nu} = U_N - \sum_{\mu,l} \phi_{\mu,l} + \frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu} \phi_{\mu,\nu} \quad (3)$$

Здесь U_N — энергия идеальной решетки; $-\sum_i \varphi_{\mu,i} = \tilde{\varphi}$ — энергия образования вакансии или энергия вакансии в поле кристалла; $\frac{1}{2} \sum \varphi_{\alpha,\beta}$ — энергия взаимодействия вакансий, равная энергии частиц, локализованных в тех же узлах.

В идеальном кристалле распределение вероятностей — распределение Гиббса — имеет вид:

$$P_0 = \frac{1}{Z_0} z^N \exp[-\beta U_N] = \prod \delta_\epsilon(\bar{r}_i - \bar{\alpha}_i), \quad (4)$$

где \bar{r}_i — координаты i -й частицы; $\bar{\alpha}_i$ — координаты i -го узла; Z_0 — статистическая сумма идеального кристалла.

Тогда статистическая сумма (19) может быть представлена как

$$\begin{aligned} Z &= Z_0 \int P_0 \sum_{n=0}^N \frac{1}{z^n} \exp\left[-\beta \sum_{\mu} \tilde{\varphi}_{\mu} - \frac{\beta}{2} \sum_{\mu,\nu} \varphi_{\mu,\nu}\right] d\{N\} = \\ &= Z_0 \sum_{n=0}^N \frac{1}{z^n} \int P_{0,n} \exp\left[-\beta \sum_{\mu} \tilde{\varphi}_{\mu} - \frac{\beta}{2} \sum_{\mu,\nu} \varphi_{\mu,\nu}\right] d\{n\}, \end{aligned} \quad (5)$$

где $P_{0,n} = \int P_0 d\{N-n\}$ — распределение вероятностей для n вакансий в поле идеального кристалла, интегрирование по координатам вакансий необходимо для учета их локализации.

Другими словами, статистическая сумма вакансионного кристалла равна произведению Z_0 на статистическую сумму решеточного газа вакансий в поле идеального кристалла с активностью $z_d = z^{-1}$ или с эффективной активностью $z^* = \exp[-\beta \tilde{\varphi}] / z$, учитывающей энергию образования вакансии.

Тогда

$$\Omega(v; z; T) = \Omega_{\text{ид}}(v; z; T) - \Omega_d(v; z^*; T). \quad (6)$$

Термодинамический потенциал идеального кристалла получим, если в теории дефектного кристалла положить

$$c = 0; \mu(0) = -1; \mu(m) = 0, m \neq 0;$$

$$\begin{aligned} -\beta p_{\text{ид}} v_1 &= -\ln\left((2\pi r_0^2)^{3/2} z\right) - \frac{5}{2} + \frac{\beta r_0^2}{2} (z_1 \Delta\varphi_1 + z_2 \Delta\varphi_2 + \dots) + \\ &+ \frac{\beta}{2} (z_1 \varphi + z_2 \varphi + \dots) + A, \end{aligned} \quad (7)$$

где A — константа. Ширина r_0 и постоянная решетки a являются вариационными параметрами. Для потенциала (6;12) Леннарда-Джонса

$$\varphi = \epsilon \left(\frac{1}{r^{12}} - \frac{2}{r^6} \right); \Delta\varphi = \frac{12\epsilon}{r^{14}} (11 - 5r^6)$$

и условие $\partial p / \partial r_0 = 0$ дает

$$r_0^2 = 3 / (\beta (z_1 \Delta\varphi_1 + z_2 \Delta\varphi_2 + \dots)). \quad (8)$$

Для гранецентрированной решетки с ребром куба $a = r_1 \sqrt{2}$ объем на одну частицу равен $v_1 = r_1^3 / \sqrt{2}$. Условие $\partial p / \partial r_1 = 0$ дает

$$-\frac{\beta p 3r_1^2}{\sqrt{2}} = \frac{3(z_1 \Delta\varphi'_1 + z_2 \Delta\varphi'_2 + \dots)}{2(z_1 \Delta\varphi_1 + z_2 \Delta\varphi_2 + \dots)} + \frac{\beta}{2} (z_1 \varphi'_1 + z_2 \varphi'_2 + \dots) \quad (9)$$

или

$$pv_1 = \frac{1}{\beta} \frac{1.77(1+1/192+\dots) - 20r_1^6(1+1/24+\dots)}{11(1+1/192+\dots) - 5r_1^6(1+1/24+\dots)} + 24\epsilon \left[\frac{1}{r_1^{12}} \left(1 + \frac{1}{96} + \dots \right) - \frac{1}{r_1^6} \left(1 + \frac{1}{12} + \dots \right) \right]. \quad (10)$$

Входящая в (7) константа может быть определена из сравнения с потенциалом кристалла в гармоническом приближении на основе модели Дебая. В этой теории [1]

$$\Omega = U_0 - \mu N + \frac{9}{8} Nk\vartheta_d + 3NkT \ln(1 - \exp[-\vartheta_d / T]) + 3NkTD(\vartheta_d / T). \quad (11)$$

Используя высокотемпературное разложение функции Дебая

$$D(x) = 1 - \frac{3}{8}x + \frac{1}{20}x^2 + \dots,$$

получим

$$\Omega = U_0 - \mu N + 3NkT + 3NkT \ln(\vartheta_d / T). \quad (12)$$

Выражение (7) для термодинамического потенциала идеального кристалла может быть представлено в виде

(с учетом равенства $\left(z = \exp[\beta\mu] \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right)$):

$$\Omega = U_0 - \mu N + NkT(A - 1) + 3NkT \ln \left(\frac{\hbar}{kT} \sqrt{\frac{z_1 \Delta\varphi_1 + z_2 \Delta\varphi_2}{3m}} \right). \quad (13)$$

Сравнивая (12) и (7), получим значение входящих в (13) и (7) постоянных:

$$A = 4 \text{ и } \vartheta_d = \frac{\hbar}{k} \sqrt{\frac{z_1 \Delta\varphi_1 + z_2 \Delta\varphi_2 + \dots}{3m}}. \quad (14)$$

Термодинамический потенциал решеточного газа вакансий можно получить из [2], заменив активность z эффективной активностью z^* и концентрацию частиц $(1-c)$ концентрацией вакансий c , то есть путем замены $c \leftrightarrow (1-c)$ и $z \leftrightarrow z^{-1} \exp[-\beta\tilde{\varphi}]$:

$$\begin{aligned} -\beta p'v_1 = & c \ln \left(c (2\pi r_0^2)^{-3/2} z \exp[\beta\tilde{\varphi}] \right) - \frac{5}{2}c - \frac{1}{2} \ln(1-c) + \\ & + \frac{c^2}{2} \sum \left[(1 + \mu(m)) (\ln(1 + \mu(m)) + \beta\varphi(m)) - \mu(m) - \frac{\mu^2(m)}{2} \right] + \\ & - \frac{1}{2V} \int \ln \left(1 + \frac{cz\mu_1}{1-c|\mu_1|} \sum \exp[i(\vec{r}_m \cdot \vec{k})] + \dots \right) d^3k + \\ & + \frac{c^2 \Gamma_0^2}{2} ((1 + \mu_1) z_1 \beta \Delta\varphi_1 + z_2 \Delta\varphi_2 + \dots). \end{aligned} \quad (15)$$

Условие $\partial(p + p') / \partial c = \partial p' / \partial c = 0$ приводит к уравнению:

$$\ln(c) + \ln \left((2\pi r_0^2)^{-3/2} z \right) + \beta\tilde{\varphi} - \frac{3}{2} + \dots = 0. \quad (16)$$

Ввиду малости концентрации вакансий c , члены, пропорциональные c и c^2 , могут быть опущены. Поправки к выражениям (9) и (10) для давления и радиуса колебаний Γ_0 также несущественны, поскольку после подстановки (16) в (15) все члены низших порядков сокращаются и $p' \sim c^2$. Для исключения активности Z из

уравнения (16) определим его из выражения (7), используя для давления P соотношение (10), для радиуса Γ_0 — (8) и $A = 4$, согласно (14), что дает окончательное значение:

$$c = \left(\frac{6\pi}{\beta(z_1\Delta\phi_1 + z_2\Delta\phi_2)} \right)^3 \exp \left[\frac{\beta}{2}(z_1\phi_1 + z_2\phi_2) - \frac{3}{2} - \beta p v_1 \right]. \quad (17)$$

Значение корреляции μ_1 распределения дырок на первой координационной сфере найдем из условия:

$$\partial p' / \partial \mu_1 = \text{Ln}(1 + \mu_1) + \beta \bar{\phi}_0(1) + \dots = 0, \quad (18)$$

откуда

$$\mu_1 = \exp[-\beta \bar{\phi}_0(1)] - 1. \quad (19)$$

Полученные выражения для Γ_0^2 , p и c позволяют оценить значения этих величин как функции параметров Γ_1 и β .

Графики зависимости $\Gamma_0^2(\Gamma_1)$ при фиксированной температуре T имеют физический смысл только до определенного значения параметра Γ_1 , так как потенциал взаимодействия имеет точку перегиба и $\Delta\phi$ меняет знак, то есть решетка кристалла теряет свою устойчивость. Параметр Γ_0^2 при фиксированном значении Γ_1 меняется с температурой линейно. Соответствующие графики $\Gamma_0^2(\Gamma_1)$ и $\Gamma_0^2(T)$ представлены на рисунках 1 и 4, где в качестве примера рассматривается кристалл аргона при $T_1 = 50$ К и $T_2 = 80$ К.

Изотермы $p(\Gamma_1)$, изображенные на рисунке 3, приведены до границы устойчивости кристалла при тех же температурах.

На рисунках 2 и 5 представлены зависимости $c(\Gamma_1)$ при фиксированной температуре и $c(T)$ при постоянном Γ_1 .

Таким образом, теория возмущений значительно упрощает возможность оценки параметров кристалла с дефектами по сравнению с HNC-приближением. При этом получаются приблизительно одинаковые границы устойчивости кристалла для одной и той же температуры. В то же время, теория возмущений дает существенно более низкое значение концентрации вакансий, чем HNC-приближение.

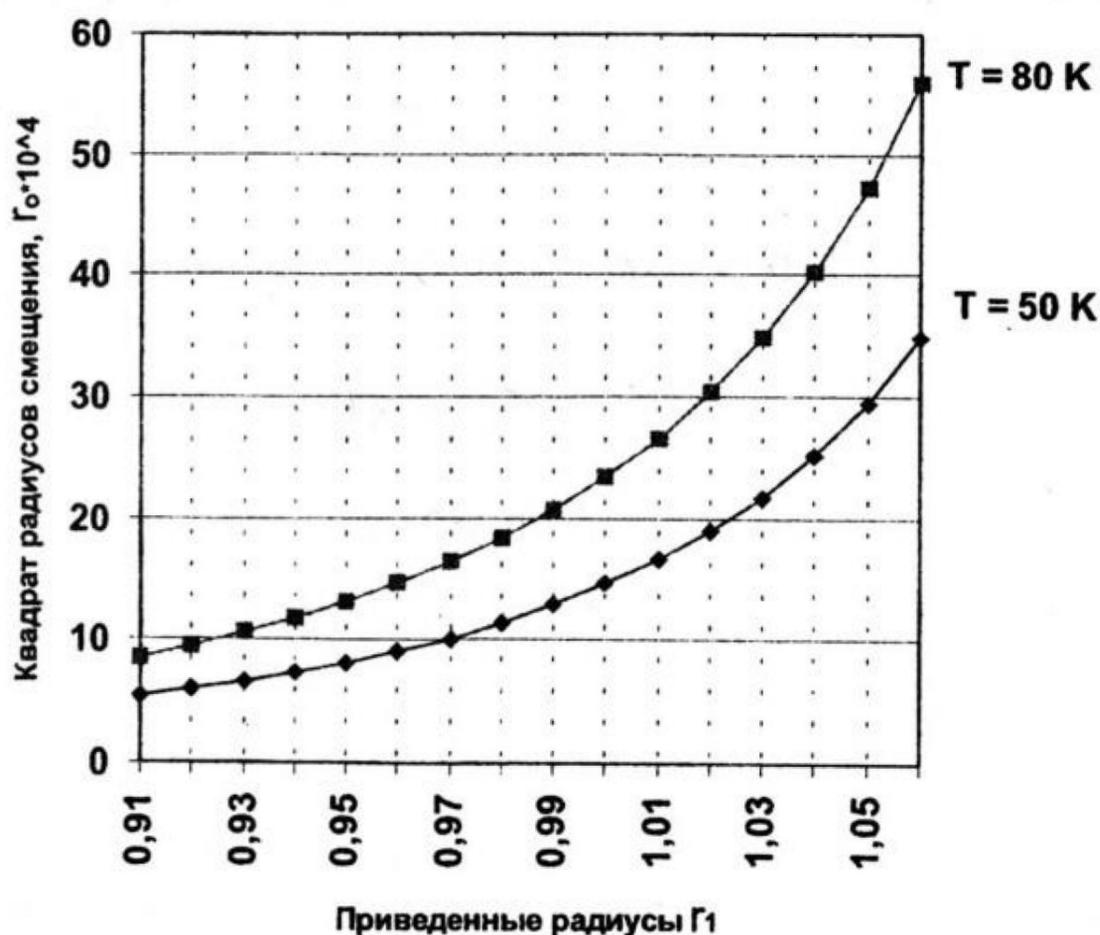


Рис. 1

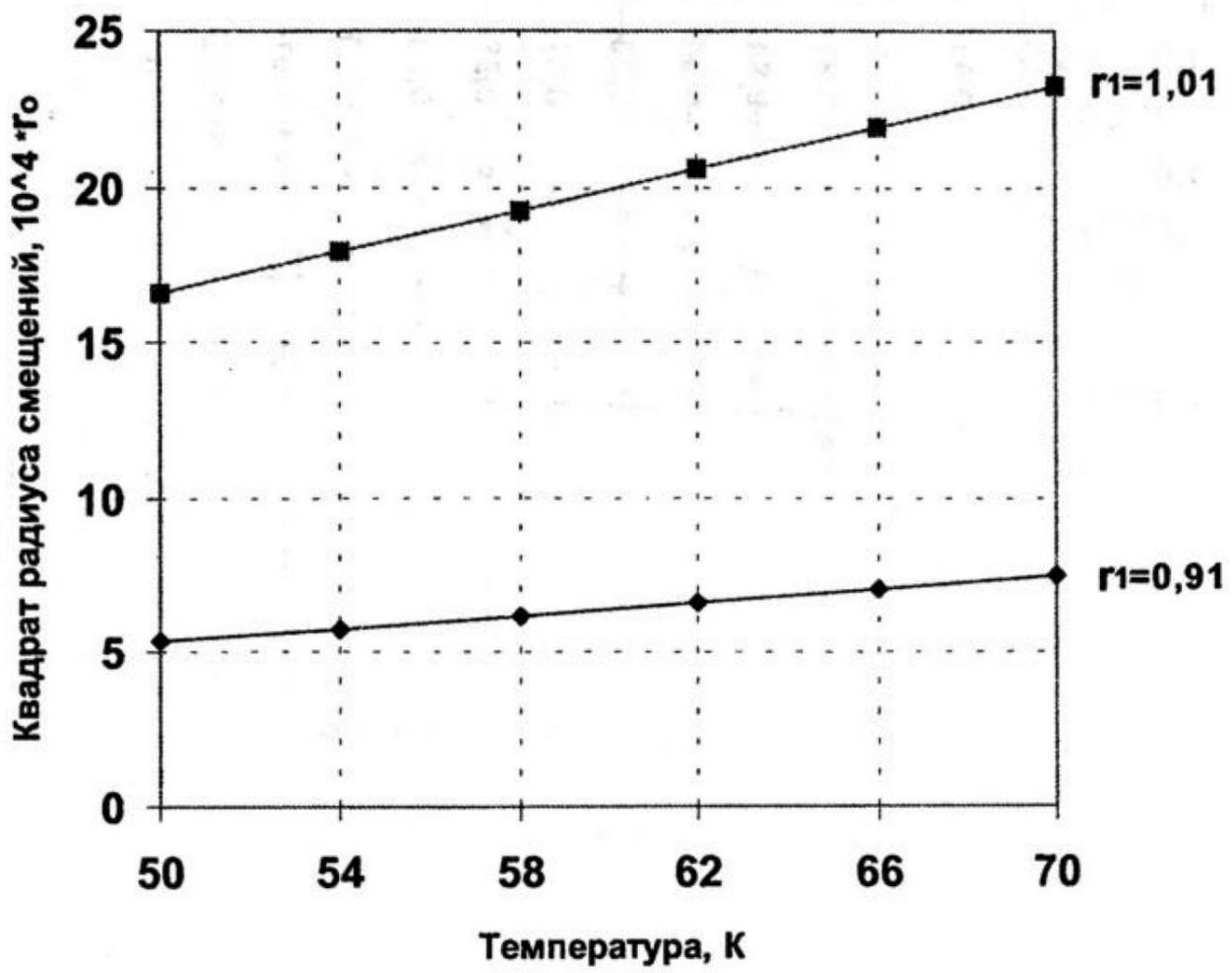


Рис. 2

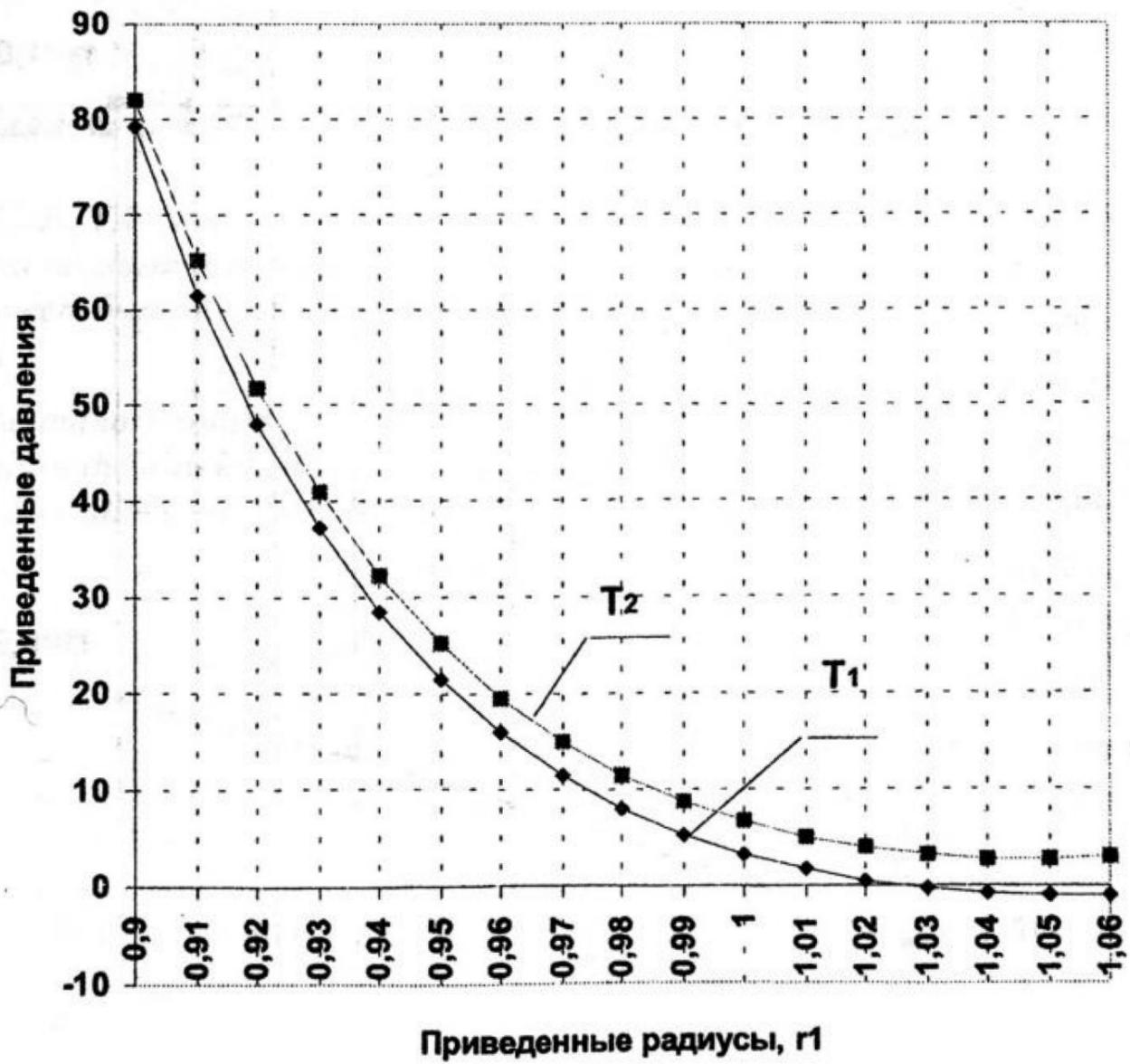


Рис. 3

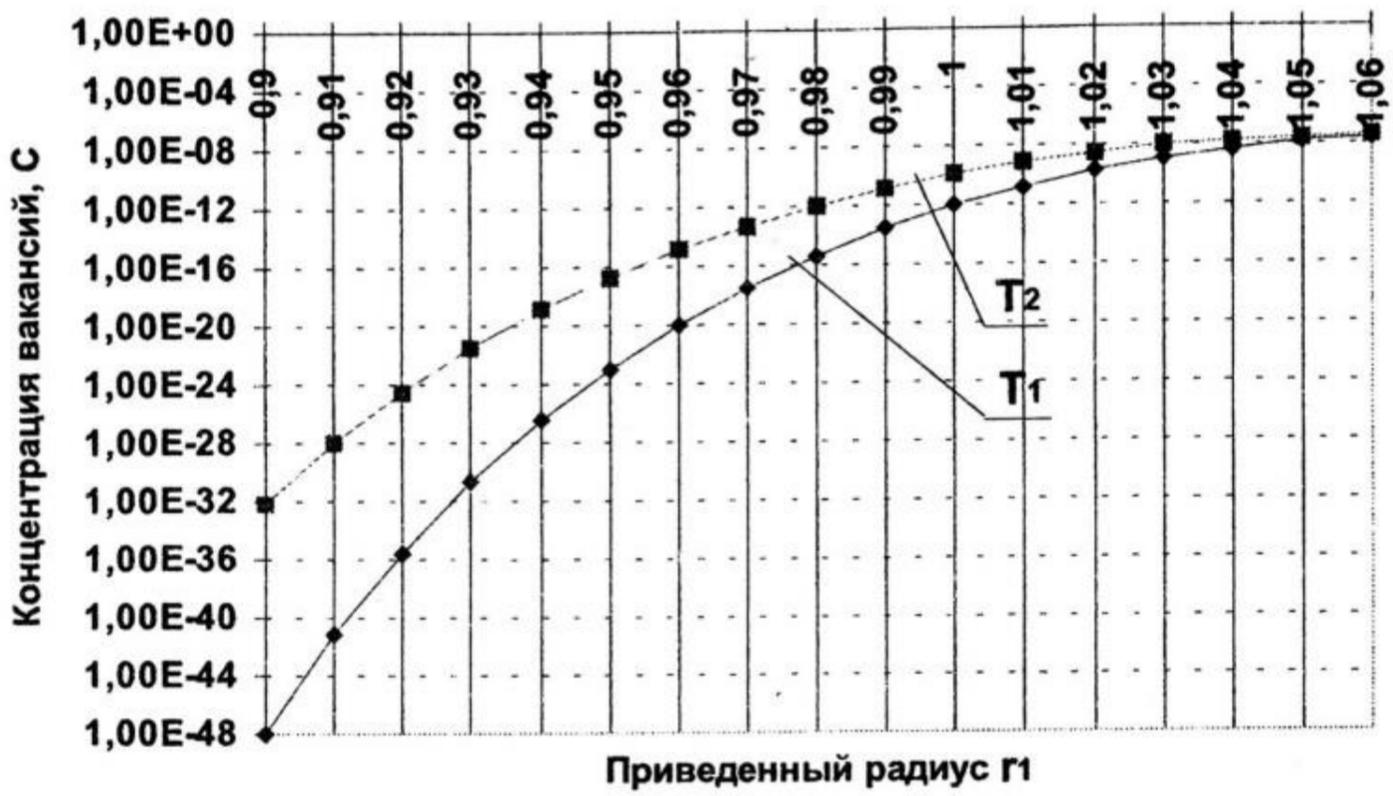


Рис. 4

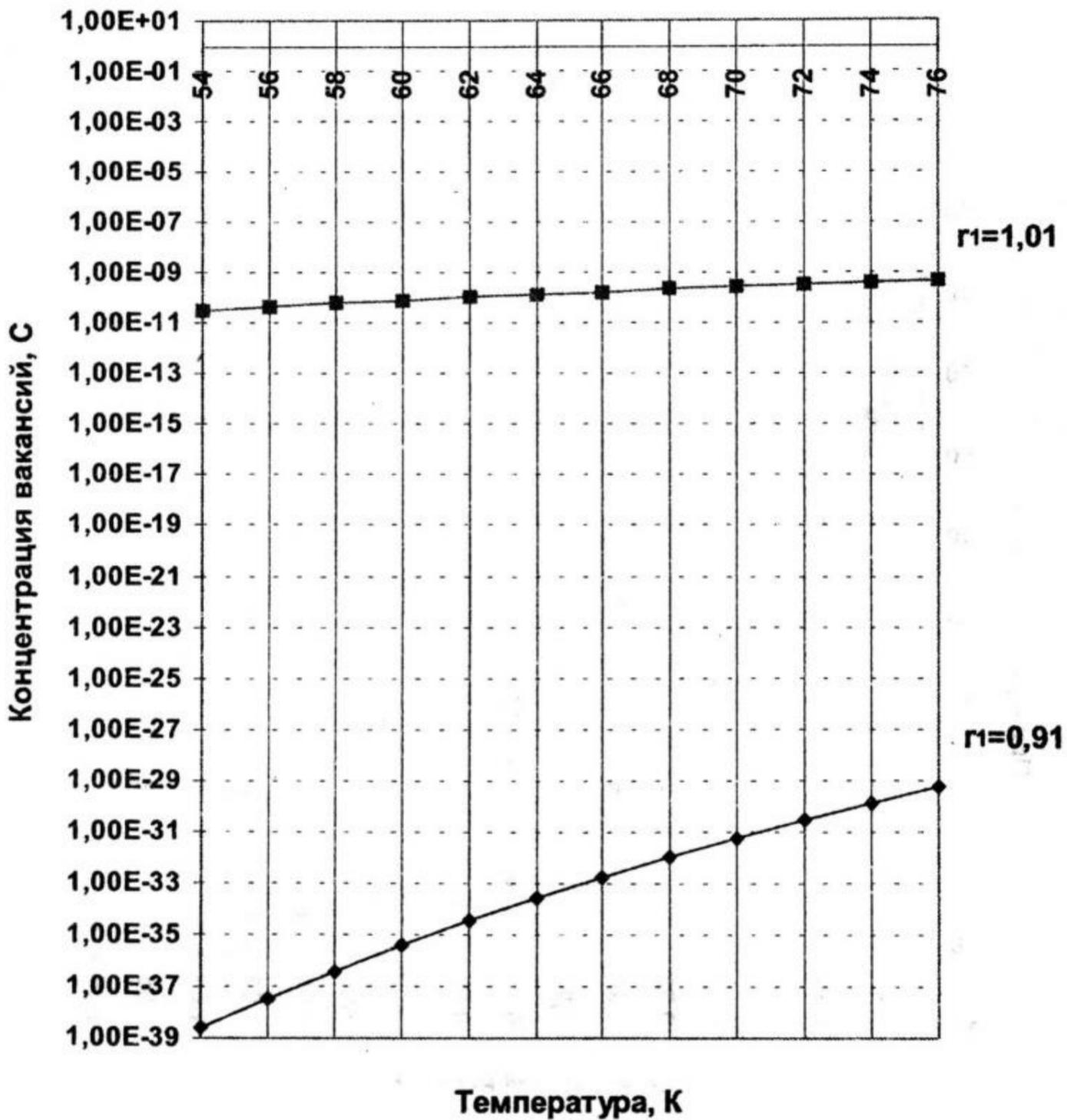


Рис. 5

ЛИТЕРАТУРА

1. Жирифалько Л. Статистическая теория твердого тела. М.: Мир, 1975, 382 с.
2. Аринштейн Э. А., Хайруллин А. А. Теория дефектных кристаллов (Общая теория). Деп. в ВИНТИ, 12.07.1985, N 5016-85.

*Эдуард Абрамович АРИНШТЕЙН –
заведующий кафедрой моделирования
физических процессов и систем
физического факультета,
доктор физико-математических наук,
профессор,
Евгений Сергеевич БРИКОВ –
сотрудник информационного отдела
администрации г. Тюмени,
кандидат физико-математических наук,
Игорь Александрович ГУСЕВ –
директор средней школы № 69,
кандидат физико-математических наук*

УДК 536.758

ПРИМЕНЕНИЕ ВЕЙВЛЕТ-АНАЛИЗА ДЛЯ ВЫЧИСЛЕНИЯ МНОГОЦЕНТРОВЫХ ИНТЕГРАЛОВ В СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ЖИДКОСТИ

АННОТАЦИЯ. Рассмотрен пример расчета многоцентровых интегралов методами вейвлет-анализа. Показана перспективность метода. Результат расчета может быть использован для улучшения известных приближений теории жидкости.

The authors consider the example of calculations for multyvertex integrals by the methods of the wavelet analysis and demonstrate prospects of this method. The results of these calculations may be used to improve existing approximations of the liquid theory.

ВВЕДЕНИЕ

Определение термодинамических величин конденсированных систем в большинстве моделей статистической физики требует вычисления многомерных интегралов, с которыми современная вычислительная техника справляется с трудом. Например, определение термодинамического потенциала свободной энергии канонического ансамбля требует вычисления суммы многоцентровых интегралов, для которых технические трудности становятся принципиальными. К сожалению, по этой, чисто вычислительной, причине многие современные модели статистической физики остаются до сих пор не изученными.

Для решения указанной проблемы предлагается использовать достаточно удобный в исследованиях метод вейвлет (wavelet)-анализа. Основой данного подхода является теория, разработанная Грассманом и Морле в середине 80-х годов в связи с анализом свойств сейсмических и акустических сигналов[1] и представляющая собой разложение по базису, сконструированному из обладающей опреде-