

PACS: 63.20.Ry, 63.20.-e, 64.70.qj, 65.40.-b

В.В. Шелест, А.В. Христов, Д.А. Червинский

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ АНГАРМОНИЗМА НА УСТОЙЧИВОСТЬ РАВНОВЕСНОГО СОСТОЯНИЯ ОДНОРОДНОЙ СИСТЕМЫ В КОНЦЕПЦИИ ТЕРМОДИНАМИКИ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 5 июня 2018 года

Развиты представления, основанные на термодинамике устойчивости однородного состояния системы, с точки зрения ангармонизма. Получены различные формы детерминанта устойчивости D_s в зависимости от коэффициентов устойчивости и параметров, характеризующих ангармонические свойства системы. Показано, что явление ангармонизма в той или иной степени присуще всем динамическим явлениям в конденсированной среде.

Ключевые слова: ангармонизм, термодинамика устойчивости, детерминант устойчивости, коэффициенты устойчивости, коэффициенты расширения, параметр Грюнайзена

Введение

Ангармонизм заключается в отклонениях колебаний осцилляторов (вибраторов) в системе от гармонического закона [1–8]. В стандартной интерпретации он описывается членами в адиабатическом потенциале, нелинейными по смещениям атомов. Следствием ангармонизма являются смещение среднего положения равновесия осциллятора и зависимость его от температуры и частоты [6–9]. Принципиальные особенности ангармонизма – связь между частотой колебаний осцилляторов и смещением положения их равновесия, а также их зависимость от температуры [9–11]. С точки зрения термодинамики ангармонизм определяет тепловое расширение тела и связь с ним частотных характеристик осцилляторов.

При квазиклассическом подходе понятие ангармонизма включает в себя и вибронные состояния системы [10,11]. Электрон-колебательные (вибронные) эффекты проявляются в нерезонансных взаимодействиях (например, магнитная спиновая поляризация [12], электрическая поляризуемость и поляризация [12–14], фазовые переходы [9–11,15–20]). Эти взаимодействия, описываемые как вибронное смешивание основного и возбужденного состояний, вносят существенный вклад в ангармонизм движения ядер и определяют динамическую неустойчивость и простых, и сложных молекулярных систем [10,11]. Подобные эффекты отображаются и в теории динамики ре-

шетки бинарных кристаллов Толпыго [13,14], которая является обоснованием и развитием из первых принципов феноменологической модели остовов и оболочек [21,22]. В модели Толпыго электрон-колебательные взаимодействия описываются посредством адиабатического потенциала в виде квадратичной формы переменных, одни из которых отражают колебания атомов, а другие – поляризацию электронных оболочек, обусловленную их деформацией. Такой адиабатический потенциал является условным минимумом энергии системы относительно электронных переменных. Введение дополнительных переменных, характеризующих поляризационные свойства оболочек, обусловлено обменно-дипольными силами, которые проистекают из связи основного и возбужденных электронных состояний ближайших атомов/ионов.

Проблема электрон-фононного взаимодействия в кристаллах решается в работах [10,11] и [13,14] различными способами в рамках адиабатического приближения. Нетрудно показать [10,11,23], что при решении многих задач физики твердого тела влияние неадиабатичности сказывается в меньшей степени, чем традиционное введение электрон-колебательного взаимодействия. То есть при учете электрон-ядерного смешивания при колебательных процессах требуется учитывать сначала ангармонизм, а затем – неадиабатичность.

Целесообразность изучения такого явления, как ангармонизм, обусловлена тем обстоятельством, что в подавляющем большинстве вопросов физики твердого тела наиболее существенные эффекты связаны с колебаниями (решетки, отдельных блоков и т.д.), отклоняющимися от гармонического приближения. С данной точки зрения эффекты, обусловленные электрон-фононным взаимодействием, определяют многие особенности вещества, включая динамику кристаллической решетки, спектроскопию и фазовые превращения. Обычно при этом наблюдается существенная перестройка электронной подсистемы вследствие колебаний ядер [3,5,6,8–11,13–20,23,24]. Экспериментальной базой для проверки любой динамической теории, описывающей колебания кристаллической решетки, являются фононные спектры, а также экспериментальные данные для упругих модулей и других величин в приближении длинных волн, когда система может рассматриваться как континуум. В этом контексте термодинамика выступает как предельный случай.

При описании упругих свойств однородной изотропной конденсированной среды в термодинамике используются такие параметры, как изобарический $\alpha_P = (1/V)(\partial V/\partial T)_P$ и адиабатический $\alpha_S = (1/V)(\partial V/\partial T)_S$ коэффициенты теплового расширения, параметр Грюнайзена γ_G [4–6,8,25], которые характеризуют ангармонизм системы. Эти параметры не являются независимыми величинами. Они связаны, в частности, известным соотношением Грюнайзена [4–6,25] (см. ниже), которое легко доказывается методом якобианов.

Следуя положениям [25], за основное определение параметра γ_G примем выражение

$$\gamma_G = V / (\partial U / \partial P)_V = V (\partial P / \partial U)_V. \quad (1)$$

Исходя из определения (1), продемонстрируем упомянутую зависимость параметров, преобразуя соответствующую производную:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_V = \frac{\partial(P,V)}{\partial(U,V)} = \frac{\partial(P,V)}{\partial(T,V)} \frac{\partial(T,V)}{\partial(U,V)} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \frac{1}{(\partial U/\partial T)_V}. \quad (2)$$

При этом, во-первых,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial(P,V)}{\partial(P,T)} \frac{\partial(P,T)}{\partial(T,V)} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left\{ -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \right\} = \alpha_P K_T, \quad (3)$$

а во-вторых,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial(U,V)}{\partial(T,V)} = \frac{\partial(U,V)}{\partial(S,V)} \frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)} = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{C_V}{T}\right) = C_V. \quad (4)$$

Кроме того,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial(P,V)}{\partial(T,S)} \frac{\partial(T,S)}{\partial(T,V)} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T. \quad (5)$$

В (5) учтено калибровочное соотношение

$$\partial(P,V)/\partial(T,S) = 1, \quad (6)$$

которое может быть доказано методом якобианов [3,26] или с помощью внешних дифференциальных форм [27,28].

Традиционный подход, основанный на знании термодинамических потенциалов, заключается в использовании их полноты. Ее следствием являются соотношения Максвелла [26,29]. В частности, из полноты дифференциала свободной энергии $dF = -SdT - PdV$ следует

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V\right]_T = -\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T\right]_V = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \quad (7)$$

Данное равенство первых термодинамических производных записываем через якобианы:

$$\frac{\partial(S,T)}{\partial(V,T)} = \frac{\partial(P,V)}{\partial(T,V)}. \quad (8)$$

Это соотношение приводится к калибровке (6) путем деления левой или правой части на соответствующий якобиан (если он не равен нулю) и выполнения алгебраических действий.

В соотношении (4) использованы определения изохорической теплоемкости и температуры $C_V = T(\partial S/\partial T)_V$, $T = (\partial U/\partial S)_V$ [1,2].

Опираясь на формулы (2)–(5), получаем иное, широко используемое и более удобное для анализа [5,25] определение параметра Грюнайзена такого вида:

$$\gamma_G = \frac{V}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V. \quad (9)$$

Отсюда и получаем упомянутое выше соотношение Грюнайзена

$$\gamma_G = \left(\frac{V}{C_V} \right) \frac{\alpha_P}{\kappa_T} \equiv \left(\frac{V}{C_V} \right) \alpha_P K_T, \quad (10)$$

где κ_T – сжимаемость, K_T – изотермический коэффициент упругости.

Также покажем, что параметр Грюнайзена может быть выражен через коэффициент адиабатического расширения α_S :

$$\gamma_G = \frac{V}{C_V} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = -\frac{1}{T \alpha_S}. \quad (11)$$

Докажем это положение:

$$\begin{aligned} \left(\frac{V}{C_V} \right) \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T &= \left(\frac{V}{T} \right) \frac{\partial(S, T) / \partial(V, T)}{\partial(S, V) / \partial(T, V)} = \\ &= -\left(\frac{V}{T} \right) \frac{1}{\partial(S, V) / \partial(S, T)} = -\left(\frac{1}{T} \right) \frac{1}{(\partial V / \partial T)_S} = -\frac{1}{T \alpha_S}. \end{aligned} \quad (12)$$

Кроме того, путем непосредственного преобразования

$$\begin{aligned} \alpha_S &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S = \frac{1}{V} \frac{\partial(V, S)}{\partial(T, S)} = \frac{1}{V} \frac{\partial(V, S)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} = -\frac{1}{V} \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(P, V)} = \\ &= \frac{1}{V} \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(P, V)} = \frac{1}{V} \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} \left(\frac{\partial(P, T)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(P, V)}{\partial(P, T)} \right)^{-1} = \\ &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \left\{ \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right\}^{-1} = -\frac{C_V}{T} \frac{1}{K_T V} \frac{1}{\alpha_P} \end{aligned} \quad (13)$$

из выражения (11) можно получить (10).

В развиваемой теории также можно использовать безразмерный параметр, в случае конденсированной среды связанный с ангармонизмом [1,4,26]:

$$\gamma = C_P / C_V. \quad (14)$$

Данная величина может быть преобразована к виду

$$\gamma = 1 + \gamma_G \alpha_P T. \quad (15)$$

Последняя формула получается, если воспользоваться термодинамическим равенством [29]:

$$(\partial f / \partial T)_P = (\partial f / \partial T)_V + (\partial f / \partial V)_T (\partial V / \partial T)_P, \quad (16)$$

где $f = S, T, P, V$. В случае $f = S$ получаем

$$(\partial S / \partial T)_P = (\partial S / \partial T)_V + (\partial S / \partial V)_T (\partial V / \partial T)_P, \quad (17)$$

что эквивалентно известному соотношению $C_P = C_V + C_V \gamma_G \alpha_P T$ [4], сводящемуся к (15).

Проведем вычисления:

$$\begin{aligned} \frac{C_P}{C_V} &= \frac{(\partial S / \partial T)_P}{(\partial S / \partial T)_V} = \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)} : \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} = \\ &= \left\{ \frac{\partial(S, P)}{\partial(S, V)} \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, P)} \right\} : \left\{ \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, P)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(T, V)} \right\} = \\ &= \frac{\partial(P, S)}{\partial(V, S)} : \frac{\partial(P, T)}{\partial(V, T)} = \frac{(\partial P / \partial V)_S}{(\partial P / \partial V)_T} = \frac{K_S}{K_T}. \end{aligned}$$

Отсюда следует связь между тепловыми и упругими свойствами системы:

$$\gamma \equiv C_P / C_V = K_S / K_T. \quad (18)$$

Равенство (18), известное в литературе как соотношение Реша [30], может быть записано в виде инварианта

$$\frac{C_P}{C_V} \frac{K_T}{K_S} = 1. \quad (19)$$

1. Основы формализма термодинамики устойчивости фазового состояния системы

Будем исходить из принципов термодинамической устойчивости. Следуя ему, необходимо определить вторую вариацию внутренней энергии $\delta^2 U$, выраженную посредством квадратичной формы переменных S, V . Фазовое состояние системы будет устойчиво в случае положительности вариации $\delta^2 U > 0$. Последнее возможно только в случае, когда детерминант, составленный из коэффициентов данной квадратичной формы (детерминант устойчивости D_s), будет положительной величиной, как, впрочем, и все его главные миноры, выраженные через коэффициенты устойчивости [1,2,25]. В результате имеем

$$\begin{aligned} D_s &= \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} & \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V & \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \\ - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V & - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \end{vmatrix} > 0, \quad (20) \\ \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V &> 0, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S > 0, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_V < 0. \end{aligned}$$

Варианты формы детерминанта устойчивости. Для качественного анализа устойчивости равновесного состояния системы необходимо исследовать вопрос о зависимости D_s и коэффициентов устойчивости от разных возмущающих систему факторов и более детально рассмотреть эту проблему с точки зрения ангармонизма.

Преобразуем D_s к диагональной форме, принимающей вид произведения соответствующих коэффициентов устойчивости. В одном случае

$$D_s = \frac{\partial(T, -P)}{\partial(S, V)} = \frac{\partial(T, -P)}{\partial(S, -P)} \frac{\partial(S, -P)}{\partial(S, V)} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P \left(-\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = \left(\frac{T}{C_P} \right) \left(\frac{K_S}{V} \right). \quad (21)$$

Аналогично получается форма D_s вида

$$D_s = \frac{\partial(T, -P)}{\partial(S, V)} = \frac{\partial(T, -P)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, V)} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \left(-\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{T}{C_V} \right) \left(\frac{K_T}{V} \right). \quad (22)$$

Отметим, что стандартное определение D_s [1,2], отраженное в формулах (21) и (22), выступает в виде двух сомножителей, один из которых как коэффициент устойчивости характеризует термические свойства вещества, а другой – упругие. При наличии в обоих случаях явной зависимости от объема ангармонизм в (21) проявляется в основном через термическую составляющую C_P , а в (22) – через механическую K_T .

Таким образом, опираясь на вышеизложенное, детерминант устойчивости в зависимости от параметров комплексного ангармонизма можно представить в следующих альтернативных формах:

$$D_s = T\gamma_G / (V^2\alpha_P), \quad D_s = (\gamma - 1) / (V^2\alpha_P^2), \quad D_s = -1 / (V^2\alpha_P\alpha_S). \quad (23)$$

Параметры в (23), вообще говоря, зависят от термодинамических переменных, в частности от температуры: $\gamma = \gamma(T)$, $V = V(T)$, $\alpha_P = \alpha_P(T)$, $\gamma_G = \gamma_G(T)$. Следовательно, соотношения (23) демонстрируют нелинейную температурную зависимость коэффициентов устойчивости и D_s , что подтверждается в [2,15]. Более того, все величины, связанные с ангармонизмом, явно или косвенно будучи зависимыми от температуры, давления и объема, являются основополагающими факторами, определяющими физические свойства системы и состояние ее термодинамической устойчивости. Это подтверждается теорией, развиваемой в данной работе на основе стандартных положений.

Соотношения (23) можно использовать для получения как ранее известных результатов, так и новых. В частности, приравнявая первое и второе либо первое и третье выражения для D_s из (23), получаем ранее приведенные в тексте формулы. Это косвенно подтверждает справедливость выражения (23). Приравнявая же второе и третье выражения, будем иметь новое, нестандартное соотношение

$$\gamma - 1 = -\frac{\alpha_P}{\alpha_S}. \quad (24)$$

2. Обсуждение и замечания

Выделим некоторые важные обстоятельства, касающиеся развиваемой теории. Отметим, что наиболее плодотворной моделью, описывающей электрон-фононную систему, является представление о ней как о наборе осцилляторов. При этом, если выполняется предположение о гармоничности колебаний в кристалле, коэффициент теплового расширения равен нулю, а коэффициент упругости есть постоянная величина, не зависящая от температуры. Теоретические расчеты демонстрируют, что в этом случае частоты колебаний осцилляторов также не зависят от объема системы, а определяемый в континуальном приближении параметр Грюнайзена [4]:

$$\gamma_G = -\frac{d \ln \omega}{d \ln V} = \text{const} \quad (25)$$

будет равен нулю.

Тепловое расширение и температурная зависимость упругих постоянных, как показывает теория, являются ангармоническими эффектами, поскольку гармоническое приближение эквивалентно модели независимых осцилляторов. В этом случае зависимость физических величин от объема отсутствует, так как $V = \text{const}$. Ангармонизм в фононном газе, моделирующем твердое тело [4,5], соответствует проявлению взаимодействия между квазичастицами (фононами).

При более точной трактовке параметр Грюнайзена можно определить из соотношения [6,31]:

$$\gamma_G = -\left(\frac{\partial \ln \bar{\omega}}{\partial \ln V}\right)_T. \quad (26)$$

Здесь $\bar{\omega}$ – среднее геометрическое частот осцилляторов, определяемое из уравнения

$$\ln \bar{\omega} = \frac{1}{3Nn} \sum_{\alpha} \ln \omega_{\alpha}, \quad (27)$$

где N – число ячеек в кристалле, n – число атомов в ячейке, индекс α пробегает целочисленные значения от 1 до $3Nn$ [6]. К тому же в общем случае параметр Грюнайзена зависит от волнового вектора и колебательных мод. Данное определение параметра Грюнайзена уместно сравнить с более точным определением [5]:

$$\gamma_G = -\left(\frac{\partial \ln \omega(\mathbf{k}, j)}{\partial \ln V}\right)_T, \quad (28)$$

где \mathbf{k} – волновой вектор, индекс j нумерует ветви колебаний.

При равенстве всех частот и их независимости от температуры, что справедливо для изотропных сред и, в определенном смысле, для кубических кристаллов (континуальное приближение), из последней формулы следует выполнение соотношения Грюнайзена (в традиционной форме (10)). В этом

контексте параметр Грюнайзена является коэффициентом пропорциональности между относительными частотными и объемными величинами в системе [5] и имеет вид $\Delta\omega(T, \mathbf{k}, j)/\omega(0) = \gamma_G(T, \mathbf{k}, j)\Delta V(T)/V(0)$. Здесь γ_G выступает не как единая характеристика ангармонических колебаний сложной среды, а как набор параметров, индивидуальных для каждой моды. Такого рода определение параметра Грюнайзена наиболее адекватно описано в [8].

Кроме того, отметим следующее: для кубических кристаллов в пределе длинных волн с учетом анизотропии и различия продольных и поперечных волн необходимо, как минимум, два параметра [4]. С этой же проблемой сталкиваются и при использовании приближения Дебая, когда, как обычно, считают, что параметр Грюнайзена определяется одной величиной

$$\gamma_G^{(D)} = -\frac{d \ln \omega_D}{d \ln V}, \quad (29)$$

где ω_D – некоторая частота обрезания спектра колебаний. При более строгом подходе следовало бы и на данном этапе учесть поляризацию мод.

Таким образом, согласно [5,6,8] для кристаллов кубической и более низкой симметрии формальное определение параметра Грюнайзена подразумевает не одну, а целый набор компонент этой величины.

Отметим еще одну особенность систем с ангармонизмом. Частоты нормальных мод колебаний кристаллической решетки являются функциями термодинамических переменных T, P, V . Применим к ним обобщенное уравнение (16) [29], связывающее производные от некоторой функции $\varphi = \varphi(x, y, z)$, где каждый из аргументов может быть одной из переменных T, P, V :

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y. \quad (30)$$

В случае изобарического процесса ($y \equiv P = \text{const}, x = T, z = V$) получаем следующее соотношение для нормальных частот:

$$\left(\frac{\partial \omega}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \omega}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial \omega}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (31)$$

Уравнение (31) дает информацию о взаимосвязи различных явлений в кристалле, обусловленной ангармонизмом. Так, первое слагаемое описывает многофононные эффекты, связанные с температурным изменением частоты (взаимодействием фононов), второе – чисто объемный эффект (зависимость частоты от температурного расширения кристалла) [5,6].

Равенство (30) можно непосредственно связать с коэффициентами ангармонизма, если положить не $\varphi = \omega$, как в (31), а $\varphi = \ln \omega$. В результате получим

$$\left(\frac{\partial \ln \omega}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \ln \omega}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial \ln \omega}{\partial \ln V}\right)_T \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T}\right)_P, \quad (32)$$

что естественным образом сводится к соотношению

$$\left(\frac{\partial \ln \omega}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial \ln \omega}{\partial T}\right)_V = -\gamma_G \alpha_P. \quad (33)$$

Очевидно, (30) является другой формой уравнения (11), которое можно записать и в таком виде:

$$\frac{(\partial S / \partial T)_P}{(\partial S / \partial T)_V} - 1 = \gamma_G \alpha_P. \quad (34)$$

Более того, уравнение (30) может быть применено и к функциям коэффициентов упругости и D_s .

Одна из особенностей рассматриваемой области науки заключается в том, что более полную информацию о системе можно получить, исследуя зависимости от термодинамических переменных не только D_s и коэффициентов устойчивости, но и их производных. Это продемонстрировано, например, в [2,6,15].

Таким образом, вышеизложенное подчеркивает фундаментальную роль ангармонических эффектов в свойствах вещества, включая устойчивость состояний однородных систем и фазовые переходы.

Термодинамика не занимается изучением микроскопических причин явлений, но отражает их в макроформе. Эксперимент дает усредненные значения величин, поэтому статистическая физика судит о макромире с позиций микроскопии. Микромир проявляется в нюансах поведения геометрических образов (графиков и т.д.), дифференциальных и интегральных зависимостей, например, особых точек кривых [2,6,15].

Рассматривая ангармонизм с точки зрения основополагающих принципов, целесообразно начинать с понятия линейного осциллятора. При этом, придерживаясь дифференцированного подхода при исследовании колебаний системы, требуется выделить подсистемы (ядра, электроны), характеризующиеся разной инерционностью. Это приводит к таким понятиям, как механический и электрический ангармонизм. В данном контексте особым случаем адиабатического приближения является приближение Борна–Оппенгеймера [8,23]. Последнее позволяет в пределе инерционного разделения считать ядра неподвижными в сравнении с электронами. При расчете энергии электронной подсистемы конфигурация ядер считается «замороженной» в точке минимума потенциальной энергии. В адиабатическом приближении адиабатический потенциал уже определяется как электронная энергия, параметрически зависящая от конфигурации ядер. В этом смысле именно в случае приближения Борна–Оппенгеймера имеет смысл говорить о потенциальной энергии, которая рассматривается с геометрической точки зрения как соответствующая кривая, степень отклонения которой от параболы и определяет величину ангармоничности [23]. В приближении Борна–Оппенгеймера можно оперировать такими понятиями, как длины связей, приближение парной связи (в такой поливариантной системе, как кристалл), углы между связями. В случае многосвязной ядерной подсистемы следует говорить о поверхности потенциальной энергии в конфигурационном пространстве [10,11].

В контексте изложенного представление о механической ангармоничности обусловлено как раз тем, что восстанавливающая сила не строго пропорциональна величине смещения. С точки зрения квантовой механики линии колебательного спектра при наличии механической ангармоничности перестают быть эквидистантными. Термин «электрический ангармонизм» связан прежде всего с нелинейной зависимостью дипольного момента молекул от смещений атомов.

Подчеркнем, что только в гармоническом приближении в системе существует набор независимых колебаний, между которыми отсутствует взаимодействие.

Особо выделим, что в изменении частот с изменением температуры изменение объема играет бóльшую роль, чем взаимодействие между модами. Дифференцируя влияние ангармонизма на физические свойства системы, отметим, что он вызывает ряд эффектов в спектре решеточных колебаний: сдвиг частот фононов; изменение их времени жизни (уширение линий спектра с ростом температуры); зависимость частоты колебаний и ширины соответствующих линий спектра от температуры и объема; связь многофононных процессов в поливариантной системе с изменением числа линий в спектре. Наиболее явно эффекты ангармонизма и, в частности, вибронного взаимодействия проявляются в координационных системах [10,11,32].

Еще раз отметим наиболее существенные факторы влияния ангармонизма на электронный колебательный спектр. Прежде всего он нарушает независимость нормальных колебаний и эквидистантность колебательных уровней, что ведет к перенормировке частот. Эти факторы, как уже отмечалось выше, сказываются на форме спектральных полос: линии спектра уширяются, наблюдается их температурный сдвиг и неэквидистантность повторений [10,11,32].

Выводы

На основе термодинамики продемонстрирована нетривиальная фундаментальная связь между ангармонизмом твердого тела и его физическими свойствами. Показана степень влияния комплексного ангармонизма на термодинамику устойчивости системы. Получены альтернативные формы зависимостей D_s от параметров ангармонизма, дающие глубокое представление о сущности упомянутой связи.

1. *И.П. Базаров*, Термодинамика, Высшая школа, Москва (1991).
2. *В.К. Семенченко*, Избранные главы теоретической физики, Просвещение, Москва (1966).
3. *В.В. Шелест, А.В. Христов*, Вестник Луганского национального университета им. В. Даля № 2-1 (4), 133 (2017).
4. *Л. Жирифалько*, Статистическая физика твердого тела, Мир, Москва (1975).
5. *Дж. Рейсленд*, Физика фононов, Мир, Москва (1975).
6. *А.Н. Ботвич, В.Г. Подопригора, В.Ф. Шабанов*, Комбинационное рассеяние света в молекулярных кристаллах, Наука, Новосибирск (1989).
7. *Р. Фейнман*, Статистическая механика, Мир, Москва (1978).
8. *Н. Ашкрофт, Н. Мермин*, Физика твердого тела, Т. 2, Мир, Москва (1979).

9. В.В. Шелест, А.В. Христов, Г.Г. Левченко, ФНТ **42**, 644 (2016).
10. И.Б. Берсукер, Эффект Яна–Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии, Наука, Москва (1987).
11. И.Б. Берсукер, Электронное строение и свойства координационных соединений, Химия, Ленинград (1976).
12. Дж. Слэтер, Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел, Мир, Москва (1978).
13. К.Б. Толыго, Теория колебаний кристаллических решеток с деформируемыми атомами. Лекции, Изд-во ТГУ, Тарту (1962).
14. К.Б. Толыго, Динамика кристаллической решетки, построенной из деформированных ионов. Труды КГУ. Матем. сборник (1951).
15. В.В. Шелест, Д.А. Червинский, А.В. Христов, ФТВД **27**, № 1, 117 (2017).
16. Г.Г. Левченко, А.В. Христов, Молекулярный магнетизм: фазовые переходы высокий спин–низкий спин, Ноулиндж, Донецк (2010).
17. В.В. Шелест, А.В. Христов, Г.Г. Левченко, ФТВД **18**, № 2, 42 (2008).
18. А.В. Христов, В.В. Шелест, ФТВД **21**, № 3, 39 (2011).
19. G. Levchenko, A. Khristov, V. Kuznetsova, V. Shelest, J. Phys. Chem. Solids **75**, 966 (2014).
20. V.V. Shelest, A.V. Hristov, A.Yu. Prokhorov, D.A. Chervinskii, JPMT **1**, 40 (2015).
21. B.G. Dick, A.W. Overhauser, Phys. Rev. **112**, 90 (1958).
22. W. Cochran, Proc. Roy. Soc. **A253**, 260 (1959).
23. Н.Ф. Степанов, Квантовая механика и квантовая химия, Мир, Москва (2001).
24. Х. Бетгер, Принципы динамической теории решетки, Мир, Москва (1986).
25. Задачи по термодинамике и статистической физике, П. Ландсберг (ред.), Мир, Москва (1974).
26. Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин, Термодинамика, статистическая физика и кинетика, Наука, Москва (1972).
27. В.В. Шелест, А.В. Христов, Д.А. Червинский, ФТВД **27**, № 4, 5 (2017).
28. V.V. Shelest, A.V. Hristov, D.A. Chervinskii, V.V. Rummyantsev, JPMT **3**, № 2, 6 (2017).
29. Г. Стенли, Фазовые переходы и критические явления, Мир, Москва (1973).
30. К.Б. Толыго, Термодинамика и статистическая физика, Изд-во Киевского университета, Киев (1966).
31. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Статистическая физика, Наука, Москва (1964).
32. С.В. Волков, В.А. Засуха, Квантовая химия координационных конденсированных систем, Наукова думка, Киев (1985).

V.V. Shelest, A.V. Khristov, D.A. Chervinskii

FEATURES OF ANHARMONICITY EFFECT ON THE STABILITY OF THE EQUILIBRIUM STATE OF A HOMOGENEOUS SYSTEM IN VIEW OF THERMODYNAMICS CONCEPT

Ideas based on thermodynamics of stability of homogeneous state of a system are developed from the viewpoint of anharmonicity. Different forms of stability determinant D_y are found with respect to the stability coefficients and the parameter characterizing anharmonic properties of the system. It is demonstrated that anharmonicity is inherent in all dynamical phenomena in condensed matter to some extent.

Keywords: anharmonicity, thermodynamics of stability, determinant of stability, coefficients of stability, expansion coefficients, Grüneisen parameter