

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

В.В. Шелест, А.В. Христов

СВЯЗЬ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ
С КОМПЛЕКСНЫМ АНГАРМОНИЗМОМ
И ИХ РОЛЬ В ТЕРМОДИНАМИКЕ УСТОЙЧИВОСТИ
РАВНОВЕСНОГО ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ

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

Статья поступила в редакцию 1 августа 2019 года

Определена связь всех калориметрических коэффициентов с комплексным ангармонизмом конденсированного состояния среды. Получены простые зависимости детерминанта и коэффициентов устойчивости фазового состояния системы как от параметров комплексного ангармонизма, так и от калориметрических коэффициентов.

Ключевые слова: термодинамическое равновесие, термодинамические коэффициенты, детерминант устойчивости, ангармонизм, высокомолекулярные соединения

Введение

Изучение и систематический анализ физических, химических, биологических свойств высокомолекулярных комплексных соединений, имеющих непосредственное отношение как к современным технологиям, так и к фундаментальным вопросам физической науки, сталкиваются с проблемой глубокой кооперативной взаимообусловленности всех степеней свободы, которыми обладает система. С этой точки зрения, отталкиваясь от относительно простых, но фундаментальных положений, апробированных на простых системах, можно прийти к достаточно обоснованным выводам относительно поведения систем сложных.

По нашему мнению, в качестве необходимой предпосылки понимания и решения фундаментальных проблем в физике конденсированного состояния следует рассматривать ангармонизм с самых общих позиций. Принципиальным положением, на которое мы опираемся при изучении ангармонизма, является то, что ангармонизм как явление имеет комплексный характер и неразрывно связан с устойчивостью равновесного состояния системы. Теоретические работы [1–6] показывают, что квадратичная форма гамильтониана системы гармонических осцилляторов, будучи нулевым приближением при описании твердого тела как фононного газа (т.е. системы невзаимодействующих осциллирующих частиц), принципиально не может обладать устойчивым равновесным состоянием.

Устойчивость колебательной системе придает ангармонизм. При этом он должен быть комплексным, т.е. наряду с гармонической частью гамильтониан

осциллятора должен обязательно содержать и линейный член, и нелинейные составляющие как минимум третьей и четвертой степеней, что обусловлено устойчивостью системы [2,6,7]. Если конденсированную среду изучать более концептуально и структурированно, подразделяя ее на электронную и атомную (ядерную) подсистемы, то, рассматривая динамику решетки, следует учитывать взаимодействие этих подсистем и принимать в расчет различие в инерционности их движения [1–13]. Как оказывается, неадиабатичность системы менее важна, чем ее ангармоничность [1]. В этом контексте особую значимость приобретает линейная составляющая ангармонизма [1,6–21].

Квазиклассический подход подразделяет ангармонизм на классический (он же собственный), учитывающий в адиабатическом потенциале смещения атомов, превышающие гармонические, а также линейный. Согласно терминологии [1] линейные по смещениям или нормальным координатам члены гамильтониана отвечают за нижайшие вибронные взаимодействия в системе, описывающие смешивание электронных и ядерных подсистем, что приводит к перемешиванию электронных уровней ядерными колебаниями. С физической точки зрения данное перемешивание связано с изменением упругой связи между взаимодействующими осциллирующими элементами (атомами).

Идея о перемешивании электронных уровней ядерными колебаниями лежит в основе модели Камбары [14–20] и его последователей, в том числе авторов данной статьи [21–25], которая описывает температурно- и пьезоиндуцированный переходы типа низкий спин–высокий спин в спин-кроссоверных системах.

В некоторых работах по динамике решетки [8–13] учитывается взаимное влияние электронной и атомной подсистем решетки кристалла: в квадратичной форме адиабатического потенциала присутствует смешанная форма – слагаемые, характеризующие смещения атомов и их поляризацию (диполи электронных оболочек, которые описывают деформацию оболочек, возникающую как реакция на колебания ядер). Именно данная часть адиабатического потенциала (его короткодействующая составляющая), представленная в виде произведения линейной части смещения атома/иона на электронный дипольный момент ближайшего соседнего атома/иона, и призвана в первую очередь описывать изменение упругих свойств кристалла вследствие подобного электрон-ядерного перемешивания.

Придерживаясь вышеуказанной концепции, мы, по сути, рассматриваем конденсированную среду в термодинамической интерпретации как длинноволновое представление теории колебаний решетки, но с учетом упругих ангармонических свойств кристалла. Изменение упругости среды связано и с простым расширением (собственный ангармонизм – термическое изменение объема кристалла), и с изменением силы химических связей между элементами твердого тела (изменение степени перекрытия электронных оболочек ближайших соседей).

Комплексный ангармонизм в термодинамическом представлении характеризуется коэффициентом изобарического расширения $\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ и

параметром Грюнайзена $\gamma_G = V \left(\frac{\partial P}{\partial U} \right)_V$ [19–21]. Здесь фигурирует множество термодинамических переменных (T, S, P, V) , которые условно подразделяют на термодинамические силы (T, P) и координаты (S, V) ; U – термодинамический потенциал (внутренняя энергия).

Выделяя цель, задачу и мотивацию данной работы, мы еще раз обращаем внимание на то, что в последнее время ввиду интенсивного изучения высокомолекулярных структур (включающих и биологические объекты), развития биофизики, физической химии, физики наносистем, а также вследствие повышенного интереса ученых к фундаментальным проблемам конденсированного состояния вещества, внимание многих исследователей снова привлекают относительно новые, простые, но вместе с тем универсальные математические методы изучения вещества, которые, конечно же, необходимо апробировать на простых системах. Кроме того, обнаруживается принципиально общий характер поведения вещества вне зависимости от микро- и макроскопии и сложности строения изучаемых структур.

Наиболее общий подход к изучению особенностей вещества, используемый нами, формулируется следующим образом. За основу берется такая наиболее универсальная характеристика термодинамической системы, как матрица устойчивости [21,22,26,27], которая в частном варианте сводится к детерминанту устойчивости фазы D_s . Этот параметр может быть выражен через коэффициенты устойчивости, которые описывают тепловые и механические свойства среды. Коэффициенты устойчивости могут быть переформатированы в терминах комплексного ангармонизма. Таким же образом можно извлечь информацию о связи калориметрических коэффициентов с комплексным ангармонизмом и о непосредственном их влиянии на устойчивость системы.

В отличие от стандартной базовой теории термодинамики устойчивости равновесного фазового состояния системы [22,23,26,27] такие параметры, как детерминант и коэффициенты устойчивости, мы выражаем через параметры калориметрии и комплексного ангармонизма. При этом рассмотрение калориметрических свойств системы проводим в полном объеме, не ограничиваясь традиционными величинами – теплоемкостями C_P и C_V . Именно связь калориметрических коэффициентов с ангармонизмом, их роль в формировании устойчивости равновесного фазового состояния системы и рассматривается в статье, что, по нашему мнению, позволит делать фундаментальные выводы и прогнозы в отношении поведения вещества в нормальных и закритических условиях.

1. Базовые положения теории устойчивости равновесного состояния фазы конденсированной среды

В основе теории устойчивости термодинамического равновесного фазового состояния однородной системы лежит условие положительности матрицы устойчивости, необходимое и достаточное с точки зрения математики

[20–23,26,27]. Компонентами ее детерминанта являются конечные разности соответствующих термодинамических переменных (T, S, P, V), которые связывают два ближайших равновесных состояния, характеризующихся своим потенциалом Гиббса. Элементы матрицы устойчивости в более узком смысле можно трактовать и как изменения, отклонения от равновесных термодинамических переменных в среде, обусловленных, например, флуктуациями термодинамических величин.

Детерминант исходной матрицы вводится как квадратная таблица элементов вида [26]:

$$\begin{vmatrix} \Delta T & \Delta P \\ \Delta V & \Delta S \end{vmatrix} = \Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V > 0. \quad (1)$$

По определению соотношение (1) должно быть положительной величиной. При этом условие положительности детерминанта устойчивости налагается на всю совокупность аргументов, возникающую из комбинации (1) вследствие разложения в ряд каждого из ее элементов [22,26].

Наряду с общим случаем удобно использовать «производную» величину, называемую детерминантом устойчивости D_s , которая, отражая условие достаточности устойчивости равновесия фазы, является величиной, которую можно объективно получить, исходя из опыта (по экспериментальным данным измеряются коэффициенты устойчивости, через которые выражается D_s).

Установим явный вид параметра D_s . Используя переменные (S, V), ограничиваясь линейной зависимостью

$$\begin{aligned} \Delta T(S, V) &\approx \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \Delta V, \\ \Delta P(S, V) &\approx \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \Delta S + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \Delta V \end{aligned} \quad (2)$$

и полагая в дальнейшем $\Delta T \approx dT$, $\Delta P \approx dP$, $\Delta S \approx dS$, $\Delta V \approx dV$, после подстановки (2) в (1) получаем соответствующую квадратичную форму, которой и ограничимся. Из коэффициентов этой квадратичной формы строим детерминант устойчивости, который для выполнения условия устойчивости фазы должен быть положительной величиной. Таким способом устанавливаем вид D_s :

$$D_s = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V & \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \\ \left(\frac{\partial(-P)}{\partial S}\right)_V & \left(\frac{\partial(-P)}{\partial V}\right)_S \end{vmatrix} = \frac{\partial(T, -P)}{\partial(S, V)} > 0. \quad (3)$$

2. Связь детерминанта устойчивости с комплексным ангармонизмом

В диагональной форме детерминант D_s , определяемый через коэффициенты устойчивости, имеет вид [23–27,28]:

$$D_s = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P \left(-\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \left(-\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T. \quad (4)$$

Выраженный через термодинамические коэффициенты, описывающие тепловые и механические свойства системы, D_s приобретает форму

$$D_s = \left(\frac{T}{C_P} \right) \left(\frac{K_S}{V} \right) = \left(\frac{T}{C_V} \right) \left(\frac{K_T}{V} \right). \quad (5)$$

Здесь C_P , C_V – теплоемкости при постоянных давлении и объеме, K_S , K_T – соответственно адиабатический и изотермический коэффициенты упругости (прил. 1). В определениях D_s согласно (5) явно комплексный ангармонизм не прослеживается, он содержится в скрытой форме.

Опираясь на такие параметры, как собственный ангармонизм, описываемый через коэффициент теплового расширения α_P (прил. 1), и вибранный, обусловленный параметром Грюнайзена γ_G (прил. 1), детерминант устойчивости может быть приведен непосредственно к форме, содержащей параметры комплексного ангармонизма явно (прил. 1) [21,24,29–32]:

$$D_s = \frac{T}{V^2} \frac{\gamma_G}{\alpha_P}. \quad (6)$$

3. Определение калориметрических коэффициентов и их связь с комплексным ангармонизмом

В прил. 2, исходя из наиболее общего вида калориметрических соотношений (их всего три), определены все шесть соответствующих коэффициентов.

Наиболее употребляемыми в теории и измеряемыми в эксперименте являются теплоемкости $C_P(T, P)$ и $C_V(T, V)$. Выражаемые соответственно

через производные $\left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P^{(V)}$ и $\left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V^{(P)}$, они определяются каждая на множестве переменных соответственно (T, P) и (T, V) [32].

Связь наиболее известных калориметрических коэффициентов C_P , C_V с параметрами γ_G , α_P , характеризующими комплексный ангармонизм, отражена соотношением (прил. 2):

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = 1 + \gamma_G \alpha_P T. \quad (7)$$

Менее употребляемые калориметрические коэффициенты $\left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_T^{(P)} = l_T^{(P)}$ и $\left(\frac{\partial Q}{\partial P} \right)_T^{(V)} = l_T^{(V)}$ являются функциями соответственно (T, V) и (T, P) и согласно прил. 2 выражаются через коэффициенты комплексного ангармонизма следующим образом:

$$l_T^{(P)} = \left(\frac{T}{V} \right) C_V \gamma_G, \quad (8)$$

$$l_T^{(V)} = -TV \alpha_P. \quad (9)$$

Наименее употребляемые калориметрические коэффициенты $\left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_P^{(T)} = m_P^{(T)}$ и $\left(\frac{\partial Q}{\partial P} \right)_V^{(T)} = m_V^{(T)}$, являющиеся функциями переменных (P, V) (прил. 2) (характеризуют скрытую теплоту изменения системы вследствие изменения объема или давления в изотермических процессах), можно выразить через коэффициенты комплексного ангармонизма:

$$m_P^{(T)} = \frac{1}{V} \frac{C_P}{\alpha_P}, \quad (10)$$

$$m_V^{(T)} = \frac{V}{\gamma_G}. \quad (11)$$

4. Связь детерминанта устойчивости с калориметрическими коэффициентами

Используя определение детерминанта устойчивости в виде (6), из формул (8) и (9) получаем

$$D_s = -\frac{T}{C_V} \frac{l_T^{(P)}}{l_T^{(V)}}. \quad (12)$$

Опираясь на (10) и (11), имеем

$$D_s = \frac{T}{C_P} \frac{m_P^{(T)}}{m_V^{(T)}}. \quad (13)$$

Исходя из эквивалентных формулировок (12), (13) и связи (7), легко определяем следующее нетривиальное соотношение, связывающее в единой формуле все шесть калориметрических коэффициентов:

$$\gamma = -\frac{m_P^{(T)} l_T^{(V)}}{m_V^{(T)} l_T^{(P)}} = \frac{C_P}{C_V}. \quad (14)$$

5. Обсуждение

Из определения конденсированной среды следует, что это жидкое или твердое состояние вещества. По сравнению с газом эта среда характеризуется более высокой плотностью частиц, меньшей скоростью их относительно движения в жидком состоянии и колебательным характером их движения в твердом состоянии.

Основное отличие от газа – условное упорядоченное состояние молекул в жидкости, где присутствует короткодействие, напоминающее условно твер-

дое состояние, и почти отсутствует дальное действие. В случае, когда среда – это твердое тело, оно характеризуется жестким упорядоченным состоянием молекул, атомов/ионов, упакованных в кристаллическую решетку (присутствуют коротко- и дальнедействующая связи).

Мы придерживались идеализированной схемы конденсированной среды, опираясь на представление о ней как о твердом теле, т.е. исходили из стандартной схемы, когда твердое тело представляет собой кристаллическую решетку, в узлах которой сосредоточены ее структурные элементы (атомы/ионы, молекулы, блоки молекул, кластеры). При этом атомы/молекулы, в какой бы ипостаси они не присутствовали, рассматриваются как осцилляторы. Таким образом, эксплуатировалась модель фононного газа, который в нулевом приближении представляется как свободный (взаимодействие отсутствует).

Другими словами, модель свободного фононного газа твердого тела рассматривает упорядоченное состояние упакованных в пространстве осцилляторов, колеблющихся в окрестности своих положений равновесия. При этом приближение свободного фононного газа предполагает, что осцилляторы совершают колебания по гармоническому закону.

В этом контексте ангармонизм представляется как любое отклонение колебаний от гармонического закона. Более того, само понятие ангармонизма в этом контексте предполагает связь осцилляторов (взаимодействие не по закону Гука) и, как следует из геометрических представлений, подразумевает не только утрату адиабатическим потенциалом параболичности, но и учет смещения его минимума по отношению к локальной системе отсчета.

С физической, а также с математической (алгебраической, геометрической, аналитической) позиций газ невзаимодействующих фононов – это хорошая математическая абстракция, позволяющая проводить соответствующие модельные расчеты. В таком контексте газ невзаимодействующих фононов – набор осцилляторов, каждый из которых может рассматриваться как классическая частица, совершающая колебания в среднем потенциале, создаваемом окружением. Потенциал представляет собой параболу. При этом его параболичность оказывается геометрическим отражением закона Гука в окрестности экстремума при условии малых отклонений. Любое искажение параболичности потенциала свидетельствует о взаимодействии в системе частиц.

К этому надо присовокупить, что по умолчанию гармоническое приближение предполагает как бы и малость колебаний. Хотя, в принципе, гармонические колебания могут происходить и при больших отклонениях, когда закон Гука соблюдается при ином коэффициенте жесткости. Такое приближение, предполагающее изменение коэффициента жесткости, в длинноволновом представлении достигается введением параметра Грюнайзена. Иными словами, наблюдается своеобразная «трансляция» закона Гука как инварианта при изменении коэффициентов жесткости.

В геометрической интерпретации изменение коэффициента жесткости можно описать таким образом. С одной стороны, это изменение кривизны

ветвей адиабатического потенциала, что с точки зрения квантовой механики отражается и на нулевых, и на возбужденных частотах осциллятора. С другой стороны, наблюдаемое смещение минимума потенциала «свободного» осциллятора также указывает на изменение жесткости связи. Эти два эффекта связаны, поскольку частота осциллятора определяется через коэффициент жесткости, который параметрически зависит от длины связи в линейном случае и от объема – в трехмерном. С физической точки зрения представление ангармонического потенциала параболой, но с другим наклоном ее ветвей (при этом минимум ее смещается) является хорошим геометрическим образом, который объясняет неразрывную связь в макроскопике таких параметров, как коэффициент расширения и параметр Грюнайзена.

Отметим, что геометрическая интерпретация концепции ангармонизма предусматривает изменение кривизны параболы («скорости» ее изменения при деформации и колебаниях), что математически описывается как кручение [6,16,17,23,24].

Ангармонизм, будучи кооперативным явлением, а не просто отклонением одного осциллятора от гармонического движения, становится понятным, если рассматривать его в масштабе колебательного поведения всей кристаллической решетки.

Поскольку твердое тело – это ансамбль атомов и электронов, появление в системе наряду с фононами других степеней свободы (электронов), проявляющих себя в особых формах взаимодействия, приводит к определенным следствиям в поведении конденсированной среды. Возникают особенности. Ангармонизм начинает проявлять себя в двух качествах. Во-первых, если в гармоническом приближении потенциальная энергия кристалла содержит только квадратичные по смещениям атомов члены, то учет так называемого собственного ангармонизма сводится к появлению более высоких степеней смещений – новых членов в гамильтониане, соответствующих более высоким степеням разложения энергии по степеням смещений ядер или атомов/ионов как структурных единиц.

Во-вторых, с изменением температуры изменяется и химическая связь (частотные характеристики осцилляторов).

В третьих, электронная подсистема, характеризуясь своими инерционными (по отношению к ядерной (атомной) подсистеме электронная более инерционная, поэтому ее условно считают безынерционной) и другими физическими свойствами, порождает особого рода взаимодействия, проявляющие себя и в статике, и в динамике решетки.

Таким образом, в квазиклассическом представлении, когда наряду с колебаниями ядер (атомов/ионов) приходится учитывать и фононный спектр, и электронную подсистему, используется адиабатический принцип. Согласно адиабатическому приближению потенциальная энергия решетки (или адиабатический потенциал ядер) – это энергия электронной подсистемы, параметрически зависящая от координат ядер.

Именно с учетом электронной подсистемы возникает и новая степень свободы, которая, по нашему мнению, проявляет себя и в динамике решетки

[2–4,8–13], и в ангармонизме [1], который выступает теперь как комплексный. С точки зрения квантовой механики эта часть ангармонизма отвечает изменению жесткости короткодействующей связи между ближайшими соседями в решетке.

В модели вибронного взаимодействия [1] этот вид ангармонизма именуется вибронным. В макроскопике он описывается как параметр Грюнайзена. В модели динамики решетки, учитывающей деформацию электронных оболочек, в неявной форме изменение жесткости связи проявляется через так называемый параметр короткодействия, обусловленный обменно-дипольными силами [8–13].

В квазиклассическом контексте возникает вопрос, что важнее раньше учитывать в расчетах: неадиабатичность или комплексный ангармонизм. Проведенные качественные оценки [1] показывают, что учет ангармонизма должен предшествовать учету неадиабатических добавок [1].

Не рассматривая несущественные детали, определим суть вибронной теории [1]. Вибронное взаимодействие описывает часть электронно-ядерного взаимодействия, заложенного в гамильтониане многоатомной системы, в потенциале $V(r, Q)$, зависящем от координат электронов r и ядерных смещений, «собранных» в обобщенную координату Q , которая соответствует симметризованной конфигурации ядер (чаще всего $Q = Q_0$ – точка максимальной пространственной симметрии).

При разложении адиабатического потенциала электронно-ядерной системы в ряд по малым смещениям ($Q - Q_0$) часть возникающих членов (кроме нулевого), начиная с линейного, и призвана описать вибронную связь:

$$V(r, Q) = V_0(r, Q_0) + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial Q_i} \right)_0 (Q_i - Q_{i0}) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_0 (Q_i - Q_{i0})(Q_j - Q_{j0}) + \dots \quad (15)$$

После матрирования гамильтониана системы (15) все недиагональные составляющие будут соответствовать вибронной связи.

Заметим, что вибронное взаимодействие проявляется тем сильнее, чем ближе электронные уровни, и становится существенным в случае вырожденного терма. Вибронное взаимодействие – это смешивание электронных состояний операторами, отвечающими за колебания ядер.

В теории [1] для характеристики электронно-ядерной (а точнее – электронно-деформационной) связи вводятся так называемые вибронные коэффициенты – константы вибронной связи. В простых случаях физическая интерпретация вибронных констант проста. Например, в условных обозначениях линейная вибронная константа $\left(\frac{\partial V_{ii}}{\partial Q_j} \right)_{Q_{j0}}$ соответствует силе, с которой

электрон в i -м электронном состоянии (подразумевается, что мы при описании атомов придерживаемся орбитального представления) деформирует со-

ответствующую ядерную конфигурацию Q_j . Очевидно, недиагональные вибронные константы характеризуют смешивание ядерными смещениями электронных состояний i и j .

Из диагональных матричных квадратичных членов можно выделить как главную силовую константу (в механической интерпретации соответствующую жесткой связи), которая отвечает полносимметричной комбинации элементарных смещений атомов, так и вибронные константы соответствующей симметрии. Следовательно, согласно [1] вибронная теория – это квантовая теория многоатомных систем, в которой вместе с адиабатическим приближением учитываются и диагональные, и недиагональные элементы вибронного взаимодействия.

Концепция вибронного взаимодействия работает в приближении взаимодействия близко расположенных электронных уровней, в котором операторами их смешивания выступают производные по нормальным координатам первого и последующего порядков. Сложности, возникающие при описании ангармонизма в электронно-ядерной системе, значительно возрастают вследствие увеличения молекулярного веса молекул, числа компонент в элементарной ячейке твердого тела и степени вырождения электронных уровней.

Согласно квантовомеханическому подходу описание электронно-ядерной системы связано с определением матричных элементов гамильтониана, описывающих электростатическое взаимодействие. Поэтому модель существенно обусловлена тем, как задана волновая функция, в каком виде она включает координаты обеих подсистем и учитывает их взаимное влияние при совместном движении.

Характерными параметрами, на которые опирается теория вибронной связи, выступают так называемые константы вибронной связи [1] (или матричные элементы между электронными уровнями от соответствующих производных адиабатического потенциала по нормальным координатам), которые описывают меру связи между электронными состояниями и ядерными смещениями. Поэтому вибронные константы характеризуют силы, деформирующие конденсированную среду, отражая вклады электронных оболочек атомов/ионов в изменение ядерной конфигурации.

Рассмотрим простой вариант вибронной теории, когда оператором перемешивания двух невырожденных электронных уровней является линейный по смещениям нормальных координат член гамильтониана системы.

В этой упрощенной схеме имеем три параметра. Первый – разность энергий двух электронных уровней n и n' :

$$2\Delta_{nn'} = \varepsilon_n - \varepsilon_{n'}, \quad (16)$$

где указано, что начало отсчета помещено в середину интервала $\Delta_{nn'}$ между уровнями.

Вторым параметром теории выступает линейная вибронная константа

$$F_{nn'} = \left\langle \Psi_n \left| \left(\frac{\partial V}{\partial Q} \right)_0 \right| \Psi_{n'} \right\rangle. \quad (17)$$

Она привязана к третьему параметру системы – нормальной координате Q .

Вибронные поправки к энергиям электронных уровней («-» обозначает основной уровень, «+» соответствует возбужденному) находятся из векового уравнения

$$\Delta\varepsilon_{\pm} = \Delta\varepsilon_{nn'}^{(\text{vib})} = \pm\sqrt{F^2Q^2 + \Delta^2}. \quad (18)$$

В результате имеем два адиабатических потенциала

$$\varepsilon_{\pm} = \varepsilon_{\pm}^{(0)} + \Delta\varepsilon_{\pm}. \quad (19)$$

В (19) первый член описывает гармоническую составляющую потенциала

$$\varepsilon_{\pm}^{(0)} = V_{\pm}^{(0)} = \frac{1}{2}K_{\pm}^{(0)}Q^2, \quad (20)$$

где коэффициент упругой связи определяется как

$$K_{\pm}^{(0)} = \left\langle \Psi_{\pm} \left| \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q^2} \right)_0 \right| \Psi_{\pm} \right\rangle. \quad (21)$$

Очевидно, в общем случае $K_{+}^{(0)} \neq K_{-}^{(0)}$. В простейшем варианте вибронного взаимодействия полагают $K_{+}^{(0)} = K_{-}^{(0)} = K^{(0)}$. Поэтому в [1] принято считать

$$\varepsilon_{\pm}^{(0)} \approx \varepsilon^{(0)} = \frac{1}{2}K^{(0)}Q^2.$$

Легко видеть, что поправка к энергии в (19), записанной в форме (18), после разложения последней по степеням малости произведения FQ , когда $FQ \ll \Delta$ (но не по степеням малости величины смещения $Q \ll 1$, как говорится в [1]), приобретает вид

$$\sqrt{\Delta^2 + F^2Q^2} = \Delta\sqrt{1 + \left(\frac{FQ}{\Delta}\right)^2} \approx \Delta\left(1 + \frac{1}{2}\left(\frac{FQ}{\Delta}\right)^2 - \frac{1}{8}\left(\frac{FQ}{\Delta}\right)^4 + \dots\right). \quad (22)$$

Заметим, что данное разложение при условии, что параметры Δ и F явно не зависят от Q , содержит в явном виде только четные степени разложения. В то же время легко проверить, что в обратном случае, при тех же отмеченных выше условиях, когда $FQ \gg \Delta$, мы получим иное разложение по степеням Q , которое будет содержать только нечетные степени величины Q , включая и Q^{-1} .

Заметим, что сама теория касается именно деформационных аспектов и не затрагивает динамику ядерной конфигурации в явном виде.

Представление (22) позволяет, сопоставляя гармонические слагаемые в левой и правой частях формулы (19), представить упругую константу связи в приближенной форме

$$K_{\pm} \approx K^{(0)} \pm \left(\frac{F^2}{|\Delta|} \right). \quad (23)$$

В результате в данном варианте ожидается, что частоты осцилляторов и на основном уровне, и на возбужденном могут как уменьшаться, так и увеличиваться. Соответственно система либо размягчается, либо становится более жесткой с точки зрения упругости.

Очевидно, формула (23) описывает изменение кривизны листов потенциала [1], относящихся к основному и возбужденному уровням, отражая стремление потенциала изменить свою кривизну в направлении, задаваемом Q . В то же время формула кривизны в гармоническом представлении для кривой, задаваемой функцией $f(x)$, выглядит так [28,31]:

$$K = \frac{f''}{[1+(f')^2]^{3/2}}. \quad (24)$$

Производные f'' и f' берутся в точке x , которая не отвечает реальному экстремуму кривой, соответствующему точке x_0 , в которой $f'(x_0) = 0$. Разлагая (24) по степеням малости $f' \ll 1$, но не по степеням малости отклонения $\Delta x = x - x_0 \ll 1$, мы приходим к приближенному равенству

$$K \approx f'' \left(1 - \frac{3}{2} (f')^2 \right), \quad (25)$$

из которого следует, что кривизна

$$K \approx K^{(0)} + \Delta K. \quad (26)$$

Здесь $K^{(0)} \equiv f''(x)$, где $x \neq x_0$, а добавка к кривизне

$$\Delta K = -\frac{3}{2} f'' (f')^2. \quad (27)$$

При этом знак поправки к кривизне определяется производной f'' , знак которой задает устойчивость кривой.

Рассмотрим экстремальное поведение фононной подсистемы. Исходя из (18) и (19), получаем из уравнения $\frac{\partial \varepsilon(Q)}{\partial Q} = 0$ определение точки экстремума соответствующих ветвей адиабатического потенциала:

$$Q_0 = \pm \sqrt{\left(\frac{F}{K^{(0)}} \right)^2 - \left(\frac{\Delta}{F} \right)^2}. \quad (28)$$

Условие реальности корней Q_0 гласит: $\left(\frac{F}{K^{(0)}} \right)^2 - \left(\frac{\Delta}{F} \right)^2 \geq 0$, что означает

$$\left(\frac{F}{K^{(0)}} \right)^2 \geq \left(\frac{\Delta}{F} \right)^2. \quad \text{Неравенство тождественно преобразуется к виду}$$

$$\left(\frac{F^2}{\Delta} - K^{(0)} \right) \left(\frac{F^2}{\Delta} + K^{(0)} \right) \geq 0.$$

Налагаемые этим неравенством на параметры системы условия определяют области устойчивого существования системы. На языке геометрических образов это предопределяется формой кривых адиабатических потенциалов, нюансами их расположения в пространстве как относительно начала отсчета, так и относительно друг друга (именно последнее хорошо проиллюстрировано в [1]).

Возвращаясь к теме квазиклассического адиабатического приближения, отметим, что именно электроны создают основную часть среднего электромагнитного поля, действующего на ядра, и оно параметрически зависит от координат ядер. Другими словами, энергия электронов, зависящая от координат ядер как от параметров, является в такой трактовке сплошной среды адиабатическим потенциалом. В этом представлении электронная подсистема играет своеобразную квазиклассическую роль источника некоторого среднего электростатического поля (магнитное поле в силу его малости не следует учитывать).

Но в адиабатическом приближении предполагается, что колебания самих ядер не только более инерционны, но и малы по амплитуде, т.е. гармоничны. Более адекватный подход к описанию систем, сложных по своей структуре и разнообразию типов химических связей, требует учета отклонения поведения колебательной системы от гармонического закона.

Мы считаем, что конкуренцию неадиабатике составляет ангармонизм. Причем его следует рассматривать именно в комплексной форме, т.е. учитывать две составляющие: ангармонизм собственный, обусловленный колебаниями атомных ядер как самодостаточных системных единиц, при этом нелинейный по смещениям ядер, а также ангармонизм, связанный с взаимным влиянием электронов и ядер – сугубо линейный по смещениям ядер. Соответственно условно линейную составляющую ангармонизма необходимо относить главным образом к деформациям, тогда как нелинейную – к колебаниям.

Развиваемый нами подход, подтверждаемый стандартной теорией, показывает, что обе составляющие комплексного ангармонизма одинаково важны и в принципе неразрывны. Поэтому в теории твердого тела и существуют такие параметры, как параметр Грюнайзена и коэффициенты теплового расширения [2–5, 23–27]. Их взаимообусловленность наглядно продемонстрирована в статьях [2–7, 26, 27] и в наших работах [6, 22–25, 29, 30].

6. Замечания

В работах, затрагивающих основы физики конденсированных сред [2–7, 22–26, 29, 30, 32–34], параметрам, характеризующим комплексный ангармонизм системы, уделено более чем достаточное внимание. В большинстве случаев это касается длинноволнового предела колебаний решетки кубического монокристалла в изотропном приближении. В то же время по природе вещей даже простой монокристалл с решеткой Браве, содержащий в примитивной ячейке кубической симметрии один или два атома, в пределе сплошной среды характеризуется продольными и скалывающими модулями упругой среды. Анизотропия твердого тела проявляется в разной скорости про-

дольных и поперечных звуковых волн, тогда как в более изотропной среде (жидкости, газе) при нормальных условиях наблюдается лишь одна составляющая скорости звука. Именно анизотропия даже кубического кристалла [4] дает основание оперировать двумя параметрами Грюнайзена (в пределе длинных волн продольная и поперечная скорости звука различны). В этом смысле, поскольку имеем дело с фононным газом, мы должны в более общей теории использовать два параметра Грюнайзена [4] (как подчеркнуто в [4], это до сих пор не сделано даже для простейших кубических систем, не говоря уже о более сложных кристаллических структурах).

В контексте вышесказанного в монографии [2] продемонстрировано наиболее общее и красноречивое доказательство существования комплексного ангармонизма на основе принципов статистической термодинамики, что полностью согласуется с ранними нашими работами [6,21–25,29,30].

Рассматривая твердое тело как структурированный (решеточный) фононный газ, коэффициент теплового расширения можем записать в следующем представлении [2]:

$$\alpha_P = \frac{1}{K_T} \sum_{\mathbf{k},j} \left(-\frac{\partial}{\partial V} \omega_j(\mathbf{k}) \right) \frac{\partial}{\partial T} n_j(\mathbf{k}). \quad (29)$$

Здесь

$$n_j(\mathbf{k}) = \left(\exp(\beta \hbar \omega_j(\mathbf{k})) - 1 \right)^{-1} = 2 \exp\left(-\frac{\alpha}{2}\right) \operatorname{sh}^{-1}\left(\frac{\alpha}{2}\right), \quad (30)$$

где $\alpha = \beta \hbar \omega_j(\mathbf{k})$, $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

При статистическом подходе в зависимости от корпускулярной или волновой модели описания фононов необходимо придерживаться соответствующей терминологии. Так, в волновом представлении величина $n_j(\mathbf{k})$ определяет степень возбуждения (число) нормальной моды колебаний, которая характеризуется волновым вектором \mathbf{k} и номером ветви в этой моде j . В то же время в корпускулярном представлении величина $n_j(\mathbf{k})$ соотносится со средним числом фононов на множестве (\mathbf{k}, j) в состоянии теплового равновесия при температуре T .

Кроме вышеизложенного, выражение (30) можно рассматривать как частный случай функции распределения Бозе–Эйнштейна, которое само по себе определяет среднее число бозонов $n_j(\mathbf{k})$ с энергией $\hbar \omega_j(\mathbf{k})$, находящихся в тепловом равновесии при температуре T , если их химический потенциал $\mu = 0$.

Следуя [2], продемонстрируем взаимообусловленность параметров комплексного ангармонизма таким способом. Будем оперировать такими понятиями, как удельная теплоемкость при постоянном объеме:

$$c_V = \sum_{\mathbf{k},j} \left(\frac{\hbar \omega_j(\mathbf{k})}{V} \right) \frac{\partial}{\partial T} n_j(\mathbf{k}) \equiv \sum_{\mathbf{k},j} c_{Vj}. \quad (31)$$

Здесь величина c_{Vj} соответствует вкладу в удельную теплоемкость нормальной моды колебаний \mathbf{k}, j .

Вводя параметр Грюнайзена для каждой моды \mathbf{k}, j как соответствующую отрицательную производную

$$\gamma_G(\mathbf{k}, j) = -\frac{\partial(\ln \omega_j(\mathbf{k}))}{\partial \ln V} = -\frac{V}{\omega_j(\mathbf{k})} \frac{\partial \omega_j(\mathbf{k})}{\partial V}, \quad (32)$$

полный параметр Грюнайзена можно представить в виде взвешенного среднего величины $\gamma_G(\mathbf{k}, j)$:

$$\gamma_G = \frac{\sum_{\mathbf{k}, j} \gamma_G(\mathbf{k}, j) c_{Vj}(\mathbf{k})}{\sum_{\mathbf{k}, j} c_{Vj}(\mathbf{k})}. \quad (33)$$

Очевидно, величина γ_G , трактуемая в соответствии с (33), характеризуется как вклад всех нормальных мод, каждая из которых берется с весом, равным ее вкладу в удельную теплоемкость.

Данное представление позволяет на основании формул (29)–(33) сформулировать и уравнение Грюнайзена в виде равенства соответствующих удельных величин:

$$\alpha_P = \frac{\gamma_G c_V}{K_T}. \quad (34)$$

Подобное равенство (34) получается автоматически при условии $\gamma_G(\mathbf{k}, j) = \text{const}$, когда все моды колебаний характеризуются одной частотой. Оно тождественно соотношению Грюнайзена (П.1.1).

Вышеприведенная формулировка закона теплового расширения твердого тела (34) позволяет глубже осознать суть простой связи на микро- и макроуровнях параметров комплексного ангармонизма.

Сделаем еще одно необходимое замечание. При оперировании такими понятиями, как электронная и ядерная подсистемы, под последней мы понимаем именно атомы (ионы) в конфигурационном смысле точечного приближения. В то же время, следуя более широкому представлению, точкам конфигурационного пространства условно ядерной подсистемы можно приписывать и молекулы, блоки молекул и даже кластеры [6,22–24]. В этом контексте параметры комплексного ангармонизма можно разбить на решеточные (в широком варианте) и локальные. В выбранном нами приближении их можно отнести к механическому типу согласно определению [4–6,21–25]. Развивая представление о комплексном ангармонизме, необходимо различать основное и возбужденное состояния электронной подсистемы, т.е. учитывать эффекты электронной и спиновой поляризации [6,8–13,28]. Более того, говоря о поляризации, в самом общем случае следует рассматривать и поляризацию самих ядер.

Выводы

Наиболее контрастно ангармонизм как комплексное явление проявляется в твердом теле при колебаниях решетки и составляющих ее элементов, особенно в так называемых молекулярных кристаллах, где структурными элементами решетки выступают макромолекулы. Примерами подобных структур и связанных с ними физических эффектов служат металлоорганические комплексные соединения, обнаруживающие термически- и пьезоиндуцированные фазовые превращения типа низкий спин–высокий спин [6,21–25,29,30].

Негармонические эффекты проявляются двумя путями. Первый связан с расширением решетки. Вследствие изменения объема процесс сопровождается изменением энергии мод колебаний, оставляя их независимыми. В результате изменяются их частоты. Несколько упрощая картину, обратимся к языку геометрии. Параболы (адиабатические потенциалы), отражающие движение гипотетических осцилляторов, могут смещаться относительно друг друга, изменять наклон своих ветвей, в результате чего эти ветви сближаются или, наоборот, раздвигаются (этому соответствует изменение частот) [6,25]. Кроме того, в твердом теле ветви парабол могут симметрично или несимметрично деформироваться (добавляются нелинейные эффекты).

Если все параболы изменяются синхронно, то это означает, что все моды изменяются по одному закону и $\gamma_G = -\frac{d \ln \omega}{d \ln V} = \text{const}$. Поскольку

$$\gamma_G = V \left(\frac{\partial P}{\partial U} \right)_V = \frac{V}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V,$$

то второй путь взаимодействий мод может осуществляться и при постоянном объеме, другими словами, при $\gamma_G = \text{const}$.

Как показывает теория [1–10,19–22,26,27], колебания решетки твердого тела – это кооперативный процесс с негармоническими эффектами комплексного характера. Именно такое поведение конденсированной среды и отражает теория термодинамической устойчивости. В нашей работе это подтверждено выведенными формулами, описывающими влияние комплексного ангармонизма на калориметрические коэффициенты, коэффициенты устойчивости термодинамической фазы и детерминант устойчивости.

Мы приходим к выводу, что правильное описание теплового расширения конденсированной среды требует применения теории конечных деформаций с непременным учетом комплексного ангармонизма.

Предлагаемый подход обеспечивает правильное понимание степени устойчивости термодинамической фазы системы, а в конечном счете позволяет осознать физические основы фазовой устойчивости и соответственно фазовых превращений.

Добавим, что в нашей работе решены две важные задачи: определены калориметрические коэффициенты и выяснено их влияние на устойчивое состояние равновесия термодинамической системы. В итоге получен ряд нетривиальных термодинамических соотношений, которые классическая литература не рассматривает. Используя общепринятый тезис о связи тепловых

и механических свойств системы, мы убедительно раскрываем более чем тесную связь этих свойств, рассматривая сложные конденсированные системы как на микро-, так и на макроуровнях.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Взаимообусловленность параметров комплексного ангармонизма

Опираясь на метод якобианов, докажем соотношение Грюнайзена [1–6,32]:

$$\gamma_G = \left(\frac{V}{C_V} \right) \alpha_P K_T, \quad (\text{П.1.1})$$

исходя исключительно из определений исходных данных – составляющих комплексного ангармонизма. Другими словами, с одной стороны, докажем соотношение (П.1.1), стартуя от основного определения параметра Грюнайзена вида

$$\gamma_G = V \left(\frac{\partial P}{\partial U} \right)_V. \quad (\text{П.1.2})$$

С другой стороны, это же соотношение выведем другим путем, начиная с определения величин C_V , α_P , K_T , входящих в (П.1.1).

Из (П.1.1) получаем

$$\begin{aligned} \gamma_G &= V \frac{\partial(P, V)}{\partial(U, V)} = V \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} \frac{\partial(T, S)}{\partial(U, V)} = V \cdot 1 \cdot \frac{\partial(T, S)}{\partial(U, V)} = V \frac{\partial(T, S)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(U, V)} = \\ &= V \frac{\partial(T, S)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(U, V)} = \left(\frac{V}{C_V} \right) \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, P)} \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, V)} = \left(\frac{V}{C_V} \right) \cdot 1 \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{V}{C_V} \right) (P\beta_V) = \\ &= \left(\frac{V}{C_V} \right) \frac{\partial(P, V)}{\partial(P, T)} \left(-\frac{\partial(P, T)}{\partial(V, T)} \right) = \left(\frac{V}{C_V} \right) \left(\frac{\partial(V)}{\partial(T)} \right)_P \left(-\frac{\partial(P)}{\partial(V)} \right)_T = \left(\frac{V}{C_V} \right) \alpha_P K_T. \quad (\text{П.1.3}) \end{aligned}$$

Тождественность формул (П.1.1) и (П.1.3) очевидна. Кроме этого, правомерна и следующая нетривиальная связь: $P\beta_V = \alpha_P K_T$.

Отметим, что при выводе соотношения Грюнайзена (П.1.3) используем калибровочные соотношения $\frac{\partial(T, S)}{\partial(T, V)} = 1$ и $\frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} = 1$. В качестве опреде-

ления Грюнайзена можно наряду с (П.1.1) рассматривать величину

$$\gamma_G = \frac{V}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (\text{П.1.3}).$$

Исходя из определения термодинамического коэффициента, описывающего термическое изменение объема системы при изохорическом процессе (α_P при $P = \text{const}$), получим связь типа (П.1.1). Докажем это:

$$\begin{aligned}
 \alpha_P &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, P)} = \frac{1}{V} \frac{\partial(V, P)}{\partial(S, T)} \frac{\partial(S, T)}{\partial(T, P)} = \frac{1}{V} \cdot 1 \cdot \frac{\partial(S, T)}{\partial(T, P)} = \frac{1}{V} \frac{\partial(S, T)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, P)} = \\
 &= \frac{1}{V} \frac{\partial(S, T)}{\partial(S, V)} \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)} = \frac{1}{V} \frac{\partial(S, T)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(P, V)}{\partial(S, V)} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \\
 &= \frac{1}{V} \cdot 1 \cdot \frac{C_V}{T} \frac{V}{K_T} \frac{\partial(P, V)}{\partial(S, V)} = \frac{1}{T} \frac{C_V}{K_T} \frac{\partial(P, V)}{\partial(U, V)} \frac{\partial(U, V)}{\partial(S, V)} = \frac{1}{T} \frac{C_V}{K_T} \left(\frac{\partial P}{\partial U} \right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \\
 &= \frac{1}{T} \frac{C_V}{K_T} \left(\frac{\partial P}{\partial U} \right)_V T = \frac{C_V}{K_T} \left(\frac{\partial P}{\partial U} \right)_V = \frac{\gamma_G}{V} \frac{C_V}{K_T}. \quad (\text{П.1.4})
 \end{aligned}$$

Можно провести доказательство соотношения Грюнайзена и нетривиальными путями, например, исходя из определений термодинамических коэффициентов изотермической упругости $K_T = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$ и изохорической теплоемкости $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$.

Преобразуем теплоемкость при постоянном объеме:

$$\begin{aligned}
 C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial(U, V)}{\partial(T, V)} = \frac{\partial(U, V)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} = \frac{V}{\left[\left(\frac{\partial P}{\partial U} \right)_V V \right]} \frac{\partial(P, V)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(T, V)} = \\
 &= \frac{V}{\gamma_G} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(-\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{V}{\gamma_G} \alpha_P K_T. \quad (\text{П.1.5})
 \end{aligned}$$

Проведем аналогичные преобразования с коэффициентом упругости:

$$\begin{aligned}
 K_T &= -\frac{\partial(P, T)}{\partial(V, T)} = -V \frac{\partial(P, T)}{\partial(U, V)} \frac{\partial(U, V)}{\partial(V, T)} = -V \frac{\partial(P, V)}{\partial(U, V)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(P, V)} \left[-\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_V \right] = \\
 &= \frac{C_V}{V} \left[V \left(\frac{\partial P}{\partial U} \right)_V \right] \frac{V}{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P} = \frac{C_V}{V} \left(\frac{\gamma_G}{\alpha_P} \right). \quad (\text{П.1.6})
 \end{aligned}$$

Очевидно, соотношения (П.1.1)–(П.1.6) отражают взаимозависимость термодинамических коэффициентов и параметров комплексного ангармонизма γ_G и α_P . Подобное положение вещей следует из независимости лишь трех термодинамических коэффициентов из двадцати четырех (если учитывать обратные величины, то их в два раза больше), определяемых на множестве переменных (T, S, P, V) . При этом необходимо иметь в виду, что термодинамика – это изотропная теория на множестве используемых переменных.

**Определение калориметрических коэффициентов
и их связь с ангармонизмом**

По определению калориметрические коэффициенты – это термодинамические коэффициенты, которые характеризуют тепловые свойства системы на множестве переменных (P, T, V) . Они отвечают за изменение количества тепла, связанного с изменением соответствующей переменной при постоянстве двух других. При этом один из них выступает в геометрическом смысле как заданная поверхность, по которой движется воображаемая точка, траектория которой зависит от оставшихся двух переменных. Это становится очевидным, если вспомнить о существовании уравнения состояния

$$f(P, T, V) = 0. \quad (\text{П.2.1})$$

Калориметрические коэффициенты определяются производными вида $\left(\frac{\partial Q}{\partial \mu}\right)_\nu$, где μ, ν – переменные из множества (P, T, V) .

Существует всего три уравнения, связывающие попарно калориметрические коэффициенты между собой. Очевидно, их всего шесть.

Каждое из уравнений определяет малое количество теплоты δQ , необходимое для изменения внутренней энергии системы и для совершения работы в случае термодинамического процесса, когда в локальном смысле одна из трех выделенных переменных представляет собой поверхность (поскольку является функцией двух других). Геометрический образ пространства трех переменных мы сводим к двумерному – плоскости, на которой и разворачиваются соответствующие термодинамические процессы.

В частности, в случае поверхности $V(P, T)$, исследуя множество (P, T) , мы имеем равенство

$$\delta Q^{(V)}(P, T) = \left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P dT = l_T^{(V)}(P, T) dP + C_P(P, T) dT. \quad (\text{П.2.2})$$

Для случая поверхности $P(V, T)$ при рассмотрении множества (V, T) нам необходимо исследовать равенство

$$\delta Q^{(P)}(V, T) = \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P dT = l_V^{(P)}(V, T) dV + C_V(V, T) dT. \quad (\text{П.2.3})$$

В варианте, когда исследуется поверхность $T(V, P)$, рассматривая множество (P, V) , мы должны опираться на равенство

$$\delta Q^{(T)}(P, V) = \left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_P dV = m_V^{(T)}(P, V) dP + m_P^{(T)}(P, V) dV. \quad (\text{П.2.4})$$

В уравнениях (П.2.2)–(П.2.4) представлены 6 термодинамических коэффициентов, характеризующих тепловые свойства системы и традиционно

называемых калориметрическими. В частности, начиная с наиболее известных, классифицируем их согласно [32] следующим образом:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = C_V(T, V) - \text{изохорическая теплоемкость (при } V = \text{const});$$

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P = C_P(T, P) - \text{изобарическая теплоемкость (при } P = \text{const});$$

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_T = l_T^{(V)}(T, P) - \text{теплота изотермического сжатия};$$

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_T = l_T^{(P)}(T, V) - \text{теплота изотермического расширения};$$

$\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_V = m_V^{(T)}(P, V) - \text{теплота изохорического сжатия (скрытая теплота изменения состояния системы)};$

$\left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_P = m_P^{(T)}(P, V) - \text{теплота изобарического расширения (скрытая теплота изменения состояния системы)}.$

Используя второе начало термодинамики

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{П.2.5})$$

и разложение дифференциала энтропии

$$dS(x, y) = \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_x dy, \quad (\text{П.2.6})$$

где переменные x, y выбираются из множества (P, T, V) , запишем уравнение (П.2.2) для варианта $x = P, y = T$ в виде

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP + T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT = l_T^{(V)} dP + C_P dT. \quad (\text{П.2.7})$$

Отсюда определим

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P, \quad (\text{П.2.8})$$

$$l_T^{(V)} = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T. \quad (\text{П.2.9})$$

Подчеркнем, что частным случаем является положение, когда мы имеем дело с поверхностью $V = \text{const}$ трехмерного пространства переменных (P, T, V) . В этом случае на двумерном множестве (плоскости) двух переменных (P, T) мы сталкиваемся с функциями $C_P = C_P^{(V)}(P, T), l_T^{(V)} = l_T^{(V)}(P, T)$.

При этом базовый термодинамический потенциал, или термодинамический функционал, – это энтропия $S = S(P, T)$.

Метод якобианов позволяет определить зависимость коэффициентов $l_T^{(V)}$ от параметров комплексного ангармонизма, а именно:

$$\begin{aligned} l_T^{(V)} &= T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = T \frac{\partial(S, T)}{\partial(P, T)} = T \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, P)} \frac{\partial(V, P)}{\partial(P, T)} = \\ &= T \left[-\frac{\partial(V, P)}{\partial(T, P)} \right] = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -TV\alpha_P. \end{aligned} \quad (\text{П.2.10})$$

Используя (П.1.1), из (П.2.10) находим

$$l_T^{(V)} = -T\gamma_G \left(\frac{C_V}{K_T} \right). \quad (\text{П.2.11})$$

Чтобы связать функцию $C_P = (P, T)$ с другими термодинамическими параметрами, используем одно из общих соотношений, применяемых в термодинамике [23,24,33], верное для любой функции вида $\varphi = \varphi(x, y, z(x))$, когда $z = \text{const}$.

В частном случае $\varphi = S(T, P)$ (здесь $z = V$) при $P = \text{const}$ имеем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (\text{П.2.12})$$

Преобразуем в (П.2.12) производную $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, T)} = \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, P)} \frac{\partial(V, P)}{\partial(V, T)} = 1 \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$.

Используем из прил. 1 определение термодинамического коэффициента $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = P\beta_V$ в виде $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{C_V}{V} \right) \gamma_G$. Тогда легко получаем зависимость теплоемкости C_P от параметров комплексного ангармонизма вида

$$C_P = C_V + C_V \gamma_G \alpha_P T. \quad (\text{П.2.13})$$

Исследуем уравнение (П.2.3). Оно описывает изобарический калориметрический процесс типа $z = P = \text{const}$, когда $x = V, y = T$. В этом варианте функции $S = S(V, T)$, $C_V = C_V(V, T)$, $l_V^{(P)} = l_V^{(P)}(V, T)$ удовлетворяют равенству

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV + T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = l_V^{(P)} dV + C_V dT. \quad (\text{П.2.14})$$

Из соотношения (П.2.14) вытекает

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad (\text{П.2.15})$$

$$l_V^{(P)} = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T. \quad (\text{П.2.16})$$

Заметим, что теплоемкость C_V с ангармонизмом явно не связана, поскольку $V = \text{const}$ и $P = \text{const}$.

Переопределим параметр (П.2.16):

$$l_V^{(P)} = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = T \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, T)} = T \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, P)} \frac{\partial(V, P)}{\partial(V, T)} = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V. \quad (\text{П.2.17})$$

Вспоминая одно из определений γ_G , находим

$$l_V^{(P)} = \left(\frac{T}{V} \right) C_V \gamma_G. \quad (\text{П.2.18})$$

Очевидно, согласно вышеизложенному

$$\frac{l_V^{(P)}}{l_T^{(V)}} = - \left(\frac{K_T}{V} \right). \quad (\text{П.2.19})$$

Рассмотрим уравнение (П.2.4), когда $x = P$, $y = V$ и $z = T = \text{const}$. В этом варианте зависимость функций имеет вид: $S = S(P, V)$, $m_V^{(T)} = m_V^{(T)}(P, V)$, $m_P^{(T)} = m_P^{(T)}(P, V)$. Эти функции удовлетворяют равенству

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V dP + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P dV = m_V^{(T)} dP + m_P^{(T)} dV. \quad (\text{П.2.20})$$

Из (П.2.20) следуют соотношения

$$m_V^{(T)} = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V, \quad (\text{П.2.21})$$

$$m_P^{(T)} = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P. \quad (\text{П.2.22})$$

Преобразуем (П.2.21):

$$m_V^{(T)} = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V = T \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, V)} = T \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, S)} = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S = -TV \alpha_S. \quad (\text{П.2.23})$$

С другой стороны,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V = \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, V)} = \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(P, V)} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V} = \left(\frac{C_V}{T} \right) \frac{1}{P \beta_V}. \quad (\text{П.2.24})$$

Очевидно,

$$m_V^{(T)} = \frac{1}{P} \frac{C_V}{\beta_V} = \frac{V}{\gamma_G}. \quad (\text{П.2.25})$$

Из (П.2.22) и (П.2.24) вытекает нетривиальная связь:

$$\gamma_G = - \frac{1}{T \alpha_S}. \quad (\text{П.2.26})$$

Особо отметим, что в варианте выделенной поверхности $T(P, V)$ функциональная зависимость параметров и термодинамического потенциала S следующая: $S = S(P, V)$, $C_V = C_V(P, V)$, $\beta_V = \beta_V(P, V)$, $\gamma_G = \gamma_G(P, V)$, что отражает механическую зависимость от (P, V) данных параметров.

Аналогичным образом определим коэффициент $m_P^{(T)}$, который приобретает вид

$$\begin{aligned} m_P^{(T)} &= T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P = T \frac{\partial(S, P)}{\partial(V, P)} = T \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(V, P)} = \\ &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = T \left(\frac{C_P}{T} \right) \frac{1}{V \alpha_P} = \frac{1}{V} \frac{C_P}{\alpha_P}. \end{aligned} \quad (\text{П.2.27})$$

С другой стороны, при безразмерном параметре ангармонизма $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ имеем

$$m_P^{(T)} = \gamma \left(\frac{K_T}{\gamma_G} \right). \quad (\text{П.2.28})$$

Найдем отношение величин, заданных (П.2.25) и (П.2.28):

$$\frac{m_V^{(T)}}{m_P^{(T)}} = V^2 \gamma_G \left(\frac{\alpha_P}{C_P} \right). \quad (\text{П.2.29})$$

Связь калориметрических параметров $l_V^{(P)}$, $l_T^{(V)}$ и $m_V^{(T)}$, $m_P^{(T)}$ следующая:

$$l_V^{(P)} = T \left(\frac{C_V}{m_V^{(T)}} \right), \quad (\text{П.2.30})$$

$$l_T^{(V)} = -TV \left(\frac{C_V}{K_T} \right) \frac{1}{m_V^{(T)}}. \quad (\text{П.2.31})$$

Соответственно существуют такие соотношения:

$$l_V^{(P)} m_V^{(T)} = TC_V, \quad (\text{П.2.32})$$

$$l_T^{(V)} m_V^{(T)} = -TV \frac{C_V}{K_T}. \quad (\text{П.2.33})$$

1. И.Б. Берсукер, Эффект Яна–Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии, Наука, Москва (1987); Электронное строение и свойства координационных соединений, Химия, Ленинград (1976).
2. Н. Ашкрофт, Н. Мермин, Физика твердого тела. Т. 2, Мир, Москва (1979).
3. Х. Бетгер, Принципы динамической теории решетки, Мир, Москва (1986).
4. А. Жирифалько, Статистическая физика твердого тела, Мир, Москва (1975).
5. Дж. Рейсленд, Физика фононов, Мир, Москва (1975).
6. В.В. Шелест, А.В. Христов, Г.Г. Левченко, ФНТ **42**, 644 (2016).

7. Р. Фейнман, Статистическая механика, Мир, Москва (1978).
8. К.Б. Толпыго, ЖЭТФ **20**, 497 (1950).
9. К.Б. Толпыго, Динамика кристаллической решетки, построенной из деформированных ионов, Труды КГУ, Матем. сборник (1951).
10. К.Б. Толпыго, Изв. АН СССР. Сер. физ. **21**, 48 (1957).
11. К.Б. Толпыго, УФЖ **4**, 72 (1959).
12. К.Б. Толпыго, ФТТ **1**, 211 (1959).
13. К.Б. Толпыго, Теория колебаний кристаллических решеток с деформируемыми атомами. Лекции, Изд-во ТГУ, Тарту (1962).
14. Т. Kambara, J. Chem. Phys. **70**, 4199 (1979).
15. Т. Kambara, J. Chem. Phys. **74**, 4557 (1981).
16. Т. Kambara, J. Phys. Soc. Jpn. **50**, 2257 (1981).
17. N. Sasaki, T. Kambara, J. Phys. C.: Solid State Phys. **15**, 1035 (1982).
18. F. Ogata, T. Kambara, N. Sasaki, K.I. Gondaira, J. Phys. C: Solid State Phys. **16**, 1391 (1983).
19. N. Sasaki, T. Kambara, J. Phys. Soc. Jpn. **56**, 3956 (1987).
20. N. Sasaki, T. Kambara, Phys. Rev. **B40**, 2442 (1989).
21. G. Levchenko, A. Khristov, V. Kuznetsova, V. Shelest, J. Phys. Chem. Solids **75**, 966 (2014).
22. V.V. Shelest, A.V. Hristov, A.Yu. Prokhorov, D.A. Chervinskii, JPMT **1**, 40 (2015).
23. В.В. Шелест, Д.А. Червинский, А.В. Христов, ФТВД **27**, 117 (2017).
24. В.В. Шелест, А.В. Христов, Д.А. Червинский, ФТВД **28**, 54 (2018).
25. V. Shelest, A. Hristov, D. Chervinskii, V. Romyantsev, JPMT **3**, 6 (2017).
26. И.П. Базаров, Термодинамика, Высшая школа, Москва (1991).
27. В.К. Семенченко, Избранные главы теоретической физики, Просвещение, Москва (1966).
28. Дж. Слэтер, Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел, Мир, Москва (1978).
29. В.В. Шелест, А.В. Христов, Д.А. Червинский, Вестник Луганского национального университета им. Владимира Даля № 5 (11), 144 (2018).
30. В.В. Шелест, А.В. Христов, Вестник Луганского национального университета им. Владимира Даля № 7 (25), 131 (2019).
31. И.И. Бронштейн, К.А. Семендяев, Справочник по математике, Гостехтеоретиздат, Москва (1953).
32. Физическая энциклопедия. Т. 2, Наукова думка, Киев (1998).
33. Г. Стенли, Фазовые переходы и критические явления, Мир, Москва (1973).
34. Л.Д. Ландау, Е.М. Лившиц, Статистическая физика, Наука, Москва (1964).

V.V. Shelest, A.V. Khristov

RELATION OF CALORIMETRIC COEFFICIENTS TO COMPLEX ANHARMONICITY AND THEIR ROLE IN THERMODYNAMICS OF STABILITY OF THE EQUILIBRIUM PHASE STATE OF A SYSTEM

The relation of all calorimetric coefficients to the complex anharmonicity of the condensed state is defined. Simple dependences of stability determinant and stability coefficients of the system phase state on both complex anharmonicity parameters and calorimetric coefficients are derived.

Keywords: thermodynamic equilibrium, thermodynamic coefficients, stability determinant, anharmonicity, high-molecular compounds