02

Нестандартные квазиаддитивные интегралы движения и зависимость фононных заселенностей от давления

© Ф.С. Джепаров

Национальный исследовательский центр „Курчатовский Институт“,
123182 Москва, Россия
Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“,
115409 Москва, Россия
e-mail: dzheparov@itep.ru

Поступила в редакцию 31.10.2022 г.
В окончательной редакции 17.11.2022 г.
Принята к публикации 23.11.2022 г.

Существующая равновесная статистическая физика основана на применении стандартных квазиаддитивных интегралов движения, в число которых входят энергия, импульс, момент импульса и число частиц. Показано, что этот список далеко не полон и что любой квазиаддитивной динамической переменной можно сопоставить квазиаддитивный интеграл движения. На этой основе построен ансамбль с заданным средним внешним давлением. Он представляет первый пример распределения, в котором фононные населенности зависят от давления иначе, чем в каноническом ансамбле Гиббса. Полученные результаты указывают на необходимость продолжения исследований фононных населенностей на основе комбинационного рассеяния света, проведенных ранее в ЛФТИ и инициировавших настоящую работу.

Ключевые слова: фононные заселенности, фононные частоты, квазигармоническое приближение, канонический ансамбль Гиббса, ансамбль с заданным давлением, аддитивный интеграл движения, фактор Грюнайзена, комбинационное рассеяние света.

DOI: 10.21883/OS.2023.04.55550.60-22

Введение

Комбинационное рассеяние света наряду с неупругим рассеянием нейтронов является основным экспериментальным способом изучения решеточных колебаний в кристаллах. При этом важнейшую часть знаний, необходимых для интерпретации получаемых результатов, составляют существующие представления о равновесном распределении фононов, поставляемые равновесной статистической физикой. Они основаны на канонических распределениях Гиббса [1–4]. Для обоснования этих распределений обычно рассматривают большую систему, состоящую из больших подсистем. Тогда из предположения о квазинезависимости подсистем следует, что логарифм статистического оператора системы ρ квазиаддитивен по отношению к логарифмам статистических операторов подсистем ρ_a:

$$\ln\rho = \sum_a \ln\rho_a. \tag{1}$$

Это равенство справедливо при пренебрежении поверхностными эффектами. Оно немедленно приводит к каноническим распределениям Гиббса, поскольку считается, что все квазиаддитивные интегралы движения исчерпываются общей энергией, общим числом частиц и полными значениями импульса и момента количества движения.

Информационный взгляд на проблему [2,5,6] основан на квазиаддитивности и максимальности энтропии равновесного распределения. Он приводит к тем же выводам, поскольку использует те же интегралы I_μ движения для наложения условий

$$\langle I_\mu\rangle = \mathrm{Tr} I_\mu \rho = I_\mu^{(\mathrm{ex})}, \tag{2}$$

ограничивающих вариацию $\delta\rho$ при поиске максимума энтропии

$$S = -\langle \ln\rho\rangle. \tag{3}$$

В результате

$$\rho = \exp\Big(-\sum_{\mu=1}^{\nu} A_\mu I_\mu\Big), \tag{4}$$

где ν — число условий (2), служащих уравнениями для определения лагранжевых множителей A_μ по заданной совокупности значений $\{I_\mu^{(\mathrm{ex})}\}$. Максимум энтропии реализует распределение, соответствующее наличию минимума информации о системе при выполнении условий (2).

Для описания многих явлений, связанных с ангармонизмом решеточных колебаний, достаточно так называемого квазигармонического приближения, в котором колебания остаются малыми, но их частоты зависят от объема кристалла и соответственно от внешнего давления $P^{(\mathrm{ex})}$. При этом зависимость средних чисел заполнения (заселенностей) $n_k = \langle c_k^+ c_k\rangle$ фононов от $P^{(\mathrm{ex})}$ проявляется только через зависимость от давления частот фононов $\omega_k(P^{(\mathrm{ex})})$ [7–9]. В этих условиях одно из следствий эквивалентности гиббсовых ансамблей [1–4] для не малых систем состоит в том, что

$$n_k = n_k^{(0)}(P^{(\mathrm{ex})}) = \Big[\exp(\beta\omega_k(P^{(\mathrm{ex})})) - 1\Big]^{-1}. \quad (5)$$

Здесь $\beta = 1/T$ — обратная температура, а c_k^+ и c_k — операторы рождения и уничтожения фонона в состоянии с номером k.

Прямое измерение зависимости $n_k(P^{(\mathrm{ex})})$ было предпринято в [10,11] на основе сравнения интенсивностей стоксовой и антистоксовой компонент при комбинационном рассеянии света. Эти работы продолжили изучение [12] комбинационного рассеяния света в напряженных кристаллических пластинках кремния. Их результаты значительно лучше описываются соотношением

$$n_k(P^{(\mathrm{ex})}) = \Big\{\exp\Big[\beta(\omega_k(P^{(\mathrm{ex})}) + \Delta_k(P^{(\mathrm{ex})}))\Big] - 1\Big\}^{-1}, \quad (6)$$

где

$$\Delta_k(P^{(\mathrm{ex})}) = \omega_k(P^{(\mathrm{ex})}) - \omega_k(0),$$

чем формулой (5). Естественно, что измерения проводились при $\Delta_k(P^{(\mathrm{ex})}) \ll \omega_k(P^{(\mathrm{ex})})$.

Этот вывод был получен высококвалифицированным коллективом в одном из крупнейших физических центров. Тем не менее он не привлек широкого внимания исследователей, по-видимому, потому, что не получил убедительного теоретического обоснования. Существующая статистическая физика ничего, кроме соотношения (5), не предлагает.

Отметим, что реально измерение [10,11] было проведено в несколько более сложных условиях, чем изотропное растяжение или сжатие, но мы ограничимся здесь только этим случаем для выделения наиболее важной концептуально части проблемы.

В настоящей работе показано, что перечень квазиаддитивных интегралов движения далеко не исчерпывается указанными выше стандартными динамическими переменными, и на этой основе построен новый статистический оператор, обеспечивающий выполнение дополнительного условия, наложенного на давление в системе. Он впервые приводит к иным фононным заселенностям, чем канонические распределения Гиббса.

Новый статистический оператор не совпадает с известным $P-T$-распределением (см., например, п. 9.6 в [2], гл. 1, §13 в [3] или задачу 11 на стр. 91 в [4]), которое соответствует включению в (2) дополнительного условия не на давление, а на объем системы [2]. $P-T$-распределение для больших систем эквивалентно обычному каноническому распределению.

1. Давление как динамическая переменная и ансамбль с заданным давлением

Мы свяжем с давлением квазиаддитивную динамическую переменную

$$Q(p,q) = -\frac{1}{d}\,\frac{\partial}{\partial\lambda}\,H(p/\lambda, q\lambda)|_{\lambda=1}. \quad (7)$$

Здесь $H(p,q)$ — гамильтониан системы, d — ее пространственная размерность, через p и q обозначена совокупность всех импульсов и координат, а численный параметр λ полагается равным единице после вычисления производной $\partial/\partial\lambda$. Этот выбор обусловлен как общим положением [1] о том, что давление определено соотношением

$$p^{(\mathrm{ex})} = -\left\langle \frac{\partial H}{\partial V}\right\rangle,$$

так и тем, что в каноническом ансамбле среднее давление

$$p^{(\mathrm{ex})} = -\left\langle \frac{\partial H}{\partial V}\right\rangle = -\frac{\partial F(\beta, V)}{\partial V}$$

$$= \frac{1}{V}\sum_n \langle n|Q|n\rangle \exp\big(-\beta(F - \langle n|H|n\rangle)\big) = \frac{\langle Q\rangle}{V}. \quad (8)$$

Здесь F — свободная энергия, а векторы $|n\rangle$ являются собственными для гамильтониана H. Аналогичное соотношение справедливо и в большом каноническом ансамбле. Достаточно полный вывод соотношения (7) можно найти в работах [2,13–15]. Он представляет собой конкретизацию вычисления оператора $\partial H/\partial V$ в случае, когда полный гамильтониан системы $H_{\mathrm{tot}} = H(p,q) + U_b(q/L)$, где слагаемое $U_b(q/L)$ описывает влияние границы, причем объем системы $V \sim L^d$, а $H(p,q)$ не содержит явной зависимости от V в координатном представлении.

В типичной трехмерной динамической системе с гамильтонианом

$$H(p,q) = \sum_{j=1}^{N} \frac{p_j^2}{2m} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j} \Phi(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j), \quad (9)$$

где N — число частиц в системе, m — масса частиц, а $\Phi(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j)$ — энергия межчастичного взаимодействия, имеем

$$Q(p,q) = \frac{1}{3}\left[2\sum_{j=1}^{N}\frac{p_j^2}{2m} - \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\mathbf{q}_{ij}\partial\Phi(\mathbf{q}_{ij})/\partial\mathbf{q}_{ij}\right]. \quad (10)$$

К аналогичным представлениям для давления приводит также анализ зависимости от времени плотностей стандартных квазиаддитивных интегралов движения [14,16–18].

Отметим, что в (8) фигурируют только диагональные элементы $\langle n|Q|n\rangle$.

При достаточно быстром убывании взаимодействия $\Phi(\mathbf{q}_{ij})$ с ростом $\mathbf{q}_{ij} = \mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j$ оператор $Q(p,q)$ квазиаддитивен как и гамильтониан (9). Соответственно его диагональная часть

$$Q_D = \sum_M |n\rangle\langle n|Q|n\rangle\langle n| \quad (11)$$

также квазиаддитивна и в отличие от $Q(p,q)$ является интегралом движения. Действительно, пусть система состоит из двух частей, и в пренебрежении взаимодействием на границе

$$H(p, q) = H_1(p_1, q_1) + H_2(p_2, q_2),$$

$$Q(p, q) = Q_1(p_1, q_1) + Q_2(p_2, q_2).$$

Здесь (p_a, q_a) — совокупность импульсов и координат a-й подсистемы. Соответственно $|n\rangle = |n_1\rangle|n_2\rangle$, где $|n_a\rangle$ — собственный вектор гамильтониана $H_a(p_a, q_a)$. Поэтому

$$Q_D = \sum_n |n\rangle\langle n|Q|n\rangle\langle n| = \sum_{n_1} |n_1\rangle\langle n_1|Q_1|n_1\rangle\langle n_1|$$

$$+ \sum_{n_2} |n_2\rangle\langle n_2|Q_2|n_2\rangle\langle n_2| = Q_{1D} + Q_{2D},$$

что и доказывает квазиаддитивность Q_D.

Поэтому статистический оператор

$$\rho = \exp\big[\beta(G - H - \tau Q_D)\big] \tag{12}$$

является интегралом движения и представляет собой равновесное распределение, удовлетворяющее требованию (1) и дополнительным условиям

$$\langle H\rangle = E, \quad \langle Q\rangle = Q^{(\mathrm{ex})}, \quad \langle 1\rangle = 1, \tag{13a}$$

из которых определяются β, τ и $G(\beta, \tau)$. Здесь $Q^{(\mathrm{ex})} = P^{(\mathrm{ex})}V^{(\mathrm{ex})}$, а $V^{(\mathrm{ex})}$ — средний объем. Очевидно, что $\langle Q_D\rangle = \langle Q\rangle$.

В распределении (12) мы записали показатель экспоненты в „стандартной“ форме [1–4], когда термодинамический параметр τ фигурирует как множитель при квазиаддитивном интеграле движения Q_D. Естественно, что возможны и иные представления, и выбор среди них в настоящее время ничем не лимитирован, кроме условия максимальности энтропии при выполнении наложенных условий (13). Так, например, вместо условий на энергию и представитель давления $\langle Q\rangle$ из (13) можно использовать условия на плотности этих величин:

$$\langle H/V\rangle = \varepsilon, \quad \langle Q/V\rangle = P^{(\mathrm{ex})}. \tag{13b}$$

Эквивалентность распределений, соответствующих условиям (13a) и (13b), становится очевидной после перехода к матрице плотности ρ_1, введенной ниже формулой (21) в разд. 3.

Отметим, что соотношение (12) справедливо и в классической теории при

$$Q_D(p, q) = \lim_{\vartheta\to\infty} \int\limits_{-\vartheta}^{\vartheta} \frac{dt}{2\vartheta}\, Q\big(p_c(t), q_c(t)\big),$$

где $p_c(t)$ и $q_c(t)$ представляют классическую траекторию с начальным условием

$$p_c(t = 0) = p, \quad q_c(t = 0) = q.$$

2. Равновесные статистические операторы с нестандартными квазиаддитивными интегралами движения

Сформулированный выше способ построения квазиаддитивного интеграла движения Q_D является совершенно общим и не привязан к конкретному представлению (10). Он позволяет по всякой квазиаддитивной динамической переменной $Q^{(\mu)}(p, q)$ построить квазиаддитивный интеграл движения $Q_D^{(\mu)}$, являющийся диагональной частью $Q^{(\mu)}(p, q)$. Полученные таким образом новые квазиаддитивные интегралы движения могут быть далее включены в перечень I_μ для построения новых статистических операторов по правилу (4).

3. Числа заполнения фононов при наличии постоянного внешнего давления

Рассмотрим кристалл, состоящий из атомов одного типа. Соответствующий решеточный гамильтониан запишем как в [1] в приближении, квадратичном по смещениям $\mathbf{u}_{\mathbf{n}s}$ атомов от их средних положений $\mathbf{r}_{\mathbf{n}s}$ в ячейке с номером $\mathbf{n}$:

$$H(p, u, V) = \sum_{\mathbf{n}s} \frac{p_{\mathbf{n}s}^2}{2m}$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}\mathbf{n}'ss'} \Lambda_{ss'}^{\alpha\beta}(\mathbf{n} - \mathbf{n}', V) u_{\mathbf{n}s}^\alpha u_{\mathbf{n}'s'}^\beta + U_0(V). \tag{14}$$

Здесь индекс s перечисляет атомы в элементарной ячейке, а α и β нумеруют декартовы компоненты. В (14) в отличие от (9) и вследствие применения гармонического приближения появились энергия среднего положения $U_0(V)$ и коэффициенты $\Lambda_{ss'}^{\alpha\beta}(\mathbf{n} - \mathbf{n}', V)$, явно зависящие от объема V. С учетом этого вместо (7) и (10) получается

$$Q(p, u, V) = -\left(\frac{1}{d}\frac{\partial}{\partial\lambda} + V\frac{\partial}{\partial V}\right) H(p/\lambda, u\lambda, V)|_{\lambda=1}$$

$$= \frac{2}{d}\left[\sum_{\mathbf{n}s} \frac{p_{\mathbf{n}s}^2}{2m} - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}\mathbf{n}'ss'} \Lambda_{ss'}^{\alpha\beta}(\mathbf{n} - \mathbf{n}', V) u_{\mathbf{n}s}^\alpha u_{\mathbf{n}'s'}^\beta\right]$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}\mathbf{n}'ss'} \frac{\partial \Lambda_{ss'}^{\alpha\beta}(\mathbf{n} - \mathbf{n}', V)}{\partial \ln V} u_{\mathbf{n}s}^\alpha u_{\mathbf{n}'s'}^\beta - \frac{\partial U_0(V)}{\partial \ln V}. \tag{15}$$

При записи с использованием операторов рождения c_k^+ и уничтожения c_k фононов в состоянии k гамильтониан (14) переходит в

$$H = \sum_k \omega_k (b_k^+ c_k + 1/2) + U_0(V). \tag{16}$$

Оператор Q в этом представлении выглядит гораздо сложнее в основном за счет члена, связанного с

$\partial\Lambda/\partial\ln V$, который порождает межзонные переходы. Но диагональная часть (11) проста:

$$Q_D = -\frac{\partial}{\partial\ln V}\left(U_0(V) + \frac{1}{2}\sum_k \omega_k\right) - \sum_k \frac{\partial\omega_k}{\partial\ln V}\, c_k^+ c_k. \quad (17)$$

К такой же форме для Q_D приводят и результаты, полученные в [7–9] для давления в рамках канонического ансамбля.

Из соотношений (12), (16) и (17) естественно следует, что

$$n_k = \left\{\exp\left[\beta(\omega_k - \tau\,\partial\omega_k/\partial\ln V)\right] - 1\right\}^{-1}. \quad (18)$$

Здесь $V = V_0(P^{(\mathrm{ex})})$. Способ вычисления этого значения изложен ниже.

Расчеты со статистическим оператором (12), так же как и вычисления в $P-T$-ансамбле, включают интегрирование по объему системы V. При этом, например,

$$\exp(-\beta G) = \Omega^{-1}\int_{\tilde V} dV \mathrm{Tr}\exp[-\beta(H + \tau Q_D)], \quad (19)$$

где введен формальный параметр Ω с размерностью объема для того, чтобы распределение (12) было безразмерным, а область интегрирования по объему $\tilde V$ сосредоточена вблизи указанной ниже точки V_0. В типичных вычислениях таких величин как G, $\langle H\rangle$, $P = \langle Q/V\rangle$ и n_k этот интеграл естественно вычислять после вычисления следа по прочим степеням свободы. При этом (как и в $P-T$-ансамбле) результат для больших систем определяется наличием острого максимума по V вблизи некоторого значения V_0, а относительная ширина этого максимума мала по параметру $N^{-1/2}$, где N — число частиц в системе. Поэтому в соответствии с правилами метода перевала значение $V = V_0$ определяется уравнением

$$\frac{\partial}{\partial V}\ln\mathrm{Tr}\exp[-\beta(H + \tau Q_0)] = \beta\left(P_1 - \tau\left\langle\frac{\partial Q_D}{\partial V}\right\rangle_1\right) = 0. \quad (20)$$

Здесь $P_1 = -\langle\partial H/\partial V\rangle_1$, $\langle B\rangle_1 = \mathrm{Tr}B\rho_1$ для любого оператора B, а

$$\rho_1 = \exp\left[-\beta(H + \tau Q_D\right]/\mathrm{Tr}\exp\left[-\beta(H + \tau Q_D)\right]. \quad (21)$$

С учетом (13) $P_1 = P^{(\mathrm{ex})}$. Поэтому при $P^{(\mathrm{ex})} = 0$ из (20) следует $\tau = 0$, и распределения (12) и (21) сводятся к каноническому с объемом $V = V_0 = V_T$, где V_T — обычный равновесный объем при отсутствии внешнего давления. В общем случае τ и V_0 определяются парой соотношений

$$P_1(V,\tau) = P^{(\mathrm{ex})}, \quad \tau\langle\partial Q_D/\partial V\rangle_1 = P^{(\mathrm{ex})}. \quad (22)$$

Основные экспериментальные данные работ [9,10] относятся к деформациям, существенно большим, чем тепловое изменение параметра ячейки, связанное с последним слагаемым в (17) [7–9]. Поэтому при вычислении τ этим слагаемым можно пренебречь. В результате

$$\tau = P^{(\mathrm{ex})}/\left\langle\frac{\partial Q_D}{\partial V_0}\right\rangle_1 \approx P^{(\mathrm{ex})}/\frac{\partial(V_0 P^{(\mathrm{ex})})}{\partial V_0} \approx V_T^{-1}(V_0 - V_T). \quad (23)$$

Здесь учтено, что $(V_0 - V_T)/V_T \ll 1$ и что $V_0 - V_T$ линейно по $P^{(\mathrm{ex})}$. Теперь подстановка (23) в (18) вместе с учетом относительной малости изменения фононных частот $\omega_k(P^{(\mathrm{ex})}) - \omega_k(0) \ll \omega_k(P^{(\mathrm{ex})})$ приводит к

$$n_k(P^{(\mathrm{ex})}) = \left\{\exp\left[\beta(\omega_k(P^{(\mathrm{ex})}) - \Delta_k(P^{(\mathrm{ex})})\right] - 1\right\}^{-1}$$
$$\approx \left\{\exp\left[\beta(\omega_k(P^{(\mathrm{ex})} = 0))\right] - 1\right\}^{-1}. \quad (24)$$

4. Температура

Вопрос о связи введенных в (12) параметров β и τ со стандартной термодинамической температурой $T_t = 1/\beta_t$ требует специального исследования. Мы не дадим здесь полного решения этой проблемы, но надеемся, что изложенный ниже материал составляет его важную часть.

Известно, что в случае трехмерного ($d = 3$) идеального газа оператор давления пропорционален гамильтониану: $P = 2H/(3V)$. При этом формула (12) совпадает с обычным каноническим распределением и $\beta_t = \beta(1 + 2\tau/3)$.

Для фононных систем распределение (12) уже не сводится к известным ранее. Поэтому сначала рассмотрим классический предел, когда естественно ожидать, что температура определяется средним значением кинетической энергии на один колеблющийся атом:

$$\left\langle\sum_{j=1}^{N} p_j^2/2m\right\rangle/N = 3T_t/2.$$

Несложный расчет в этом случае дает

$$\beta_t = \beta(1 + \tau\gamma_{\mathrm{eff}}^c). \quad (25)$$

Здесь введен эффективный параметр Грюнайзена γ_{eff}^c, связанный с модовыми [7,8] параметрами Грюнайзена $\gamma_k = -\partial\ln\omega_k/\partial\ln V$ соотношением

$$(1 + \tau\gamma_{\mathrm{eff}}^c)^{-1} = \sum_k (1 + \tau\gamma_k)^{-1}/(3N). \quad (26)$$

В общей ситуации естественно рассмотреть в качестве термометра отдельную макроскопическую подсистему с известными свойствами. Пусть термометр представляет собой идеальный газ с заданным объемом V_t, гамильтонианом H_t и температурой T_t, который находится в равновесии с кристаллом, описываемым матрицей плотности (21). Рассмотрим эволюцию системы при включении слабого взаимодействия H_1 между термометром и кристаллом. Примем, что вначале, при $t = 0$, матрица плотности системы, состоящей из образца и термометра, имеет вид

$$\rho_g = \rho_1(\beta, \tau)\rho_t(\beta_t, V_t), \tag{27}$$

где $\rho_1(\beta, \tau)$ определено соотношением (21). Из стандартной теории линейной реакции [2] следует, что скорость изменения энергии термометра

$$\frac{\partial}{\partial t}\left\langle H_t(t)\right\rangle = \int\limits_0^{\infty} dt' \mathrm{Tr}[H_1(t'), H_t][H_1, \rho_g]. \tag{28}$$

Здесь $H_1(t) = \exp(iH_g t)H_1 \exp(-iH_g t)$, а гамильтониан $H_g = H + H_t$. Соотношение (28) справедливо в начале эволюции, когда $|\langle H_t(t)\rangle - \langle H_t(0)\rangle| \ll |\langle H_t(0)\rangle|$, но $t > \tau_c$, где τ_c — время спада подынтегрального выражения. Перепишем (28), используя собственные векторы $|n_g\rangle = |n\rangle|n_t\rangle$ и собственные значения $E_{ng} = E_n + E_{tn}$ гамильтониана H_g, построенные из собственных векторов и значений гамильтонианов H и H_t. При этом

$$\frac{\partial}{\partial t}\left\langle H_t\right\rangle = \sum_{nm} \pi\delta(E_{gn} - E_{gm})|\langle n_G|H_1|m_g\rangle|^2(E_{m_t} - E_{n_t})$$
$$\times \left\{1 - \exp\left[-(\beta_t - \beta)(E_n - E_m) + \beta\tau(Q_{Dn} - Q_{Dm})\right]\right\}\rho_{gn}. \tag{29}$$

Здесь

$$\rho_{gn} = \exp(-\beta(E_n + \tau Q_{Dn}) - \beta_t E_{nt})/ \mathrm{Tr}\exp(-\beta(H + \tau Q_D) - \beta_t H_t)$$

— собственное значение матрицы плотности ρ_g на векторе $|n_g\rangle = |n\rangle|n_t\rangle$.

Естественно ожидать, что при равновесии термометра с кристаллом

$$\partial\langle H_t(t)\rangle/\partial t = 0. \tag{30}$$

Если $\tau = 0$, то это условие удовлетворяется при $\beta = \beta_t$ независимо от явного вида H_1, как и должно быть в каноническом ансамбле. В общем случае условие (30) является уравнением на $\beta = \beta(\beta_t, \tau)$, решение которого зависит от H_1.

Покажем, что для этого решения существует естественное приближение, которое не зависит от H_1. Положим $H = H^{(\mathrm{el})} + H^{(\mathrm{ph})}$ и $Q_D = Q_D^{(\mathrm{el})} + Q_D^{(\mathrm{ph})}$. Здесь в фононные части $H^{(\mathrm{ph})}$ и $Q_D^{(\mathrm{ph})}$ отнесены члены, квадратичные по операторам c_k^+ и c_k, а упругие части $H^{(\mathrm{el})}$ и $Q_D^{(\mathrm{el})}$ операторов не содержат. Очевидно, что как матрица плотности ρ_1, так и правая часть в (29) не зависят от $H^{(\mathrm{el})}$ и $Q_D^{(\mathrm{el})}$, поскольку их вклады в числитель и знаменатель из (21) сокращаются. Аналогично можно положить

$$\rho_1 = \exp\left[-\beta\left((1 + \tau u)H^{(\mathrm{ph})} + \tau(\Delta Q_D^{(\mathrm{ph})} - u\Delta H^{(\mathrm{ph})})\right)\right]/Z, \tag{31}$$

где $\Delta B = B - \langle B\rangle_1$, а Z — нормировочный множитель. Параметр u выберем так, чтобы минимизировать

$$\Phi = \left\langle(\Delta Q_D^{(\mathrm{ph})} - u\Delta H^{(\mathrm{ph})})^2\right\rangle_1.$$

При этом

$$u = \left\langle(\Delta Q_D^{(\mathrm{ph})}\Delta H^{(\mathrm{ph})}\right\rangle_1 / \left\langle(\Delta H^{(\mathrm{ph})})^2\right\rangle_1. \tag{32}$$

Теперь в главном порядке по $\Delta Q_D^{(\mathrm{ph})} - u\Delta H^{(\mathrm{ph})}$ получаем

$$\rho_1 = \exp[-\beta(1 + \tau u)H^{(\mathrm{ph})}]/Z,$$

и уравнение (30) имеет решение

$$\beta = \beta_t/(1 + u\tau), \tag{33}$$

не зависящее от H_1. Расчет по формулам (32) и (31) приводит к

$$u = \sum_k \gamma_k\omega_k^2 n_k(n_k + 1)/\sum_k \omega_k^2 n_k(n_k + 1). \tag{34}$$

Здесь, как и в (18),

$$n_k = \left\{\exp[\beta(1 + \tau\gamma_k)\omega_k] - 1\right\}^{-1}.$$

Как правило $|\gamma_k| \sim 1$ [7,8]. Для выявления в n_k эффектов главного порядка по $\tau \ll 1$ достаточно в (34) положить $\tau = 0$. В этом пределе u совпадает с так называемым полным параметром Грюнайзена γ (см. формулу (25.19) из [8]), для которого в литературе существует немало численных оценок. По-видимому, значение $\gamma \approx 0.5$, приведенное в [19] для кремния при комнатной температуре и $P^{(\mathrm{ex})} = 0$, не претерпело существенных изменений в последующих работах [20,21].

В классическом пределе $u = \gamma_{\mathrm{eff}}^c(1 + Q(\tau))$. При этом соотношения (31) и (25) эквивалентны.

К аналогичным выводам приводит и анализ термодинамических соотношений, следующих непосредственно из распределения (12). Нетрудно проверить, что

$$\frac{\partial G}{\partial\beta} = \frac{S}{\beta^2}, \quad \frac{\partial G}{\partial\tau} = \langle Q\rangle = Q^{(\mathrm{ex})}, \tag{35}$$

т. е.

$$dG = -SdT + Q^{(\mathrm{ex})}d\tau. \tag{36}$$

Отсюда с учетом того, что $E = \langle H\rangle = G - \tau Q^{(\mathrm{ex})} + TS$, получается

$$dE = \left(T - \tau\left(\frac{\partial Q^{(\mathrm{ex})}}{\partial S}\right)_V\right)dS - \tau\left(\frac{\partial Q^{(\mathrm{ex})}}{\partial V}\right)_S dV. \tag{37}$$

Сравним это выражение со стандартным термодинамическим соотношением

$$dE = T_t dS_t - pdV. \tag{38}$$

Здесь T_t и S_t — стандартные термодинамические температура и энтропия соответственно. Соотношения (37) и (38) совпадут, если

$$\tau\left(\frac{\partial Q^{(\mathrm{ex})}}{\partial V}\right)_S = p. \tag{39}$$

Тогда можно принять, что $S = S_t$, а

$$T_t = T - \tau \left(\frac{\partial Q^{(\mathrm{ex})}}{\partial S} \right)_V . \quad (40)$$

Сравнение соотношений (22) и (39) показывает, что (39) выполнено по крайней мере в главном порядке по τ. С той же точностью соотношение (40) сводится к (34).

5. Заключение

Проведенное в настоящей работе построение нового ансамбля существенно использует возможность явного построения нового квазиаддитивного интеграла движения, опирающуюся на наличие фононного представления для колебаний кристаллов. По-видимому, оно может быть легко обобщено на любые другие объекты, в которых гамильтониан свободных квазичастиц является хорошим приближением, например на магнонные системы. В более общей ситуации задача может оказаться столь же сложной, как и эргодическая проблема.

Полученная новая зависимость фононных чисел заполнения от внешнего давления (24) существенно отличается от таковой для известных ранее ансамблей Гиббса (5), но не согласуется с результатами (6) эксперимента [10,11] даже с учетом переопределения температуры, обсуждавшегося в разд. 4. Это указывает на необходимость дальнейших экспериментальных и теоретических исследований. В частности, становится гораздо более актуальным изучение соответствия между экспериментом и сопоставляемым ему ансамблем. Отметим, что наряду с оптическими и магниторезонансными методами измерения фононных и магнонных населенностей желательно применение и неупругого нейтронного рассеяния, поскольку в этом случае минимизируется влияние эффектов типа узкого фононного горла.

В настоящее время в условиях отсутствия эргодических теорем кинетические уравнения обычно формулируются так, чтобы их равновесные решения совпадали с результатами равновесной теории. В сущности, это требование является чисто феноменологическим, а пример того, как последовательная теория может оказаться в конфликте с ним, содержится в [22]. Поэтому выявленное в настоящей работе расширение класса допустимых равновесных состояний, возникающее при учете нетрадиционных квазиаддитивных интегралов движения, должно привести к модификации не только равновесной, но и неравновесной статистической физики. В первую очередь это может относиться к задачам теории разрушения материалов. На них и были направлены работы [10–12], которые стимулировали настоящее исследование. Для применения наших результатов в общей теории кинетических уравнений должна быть среди первых решена проблема нахождения удобных представлений для плотностей нестандартных квазиаддитивных интегралов движения, которые можно было бы использовать наряду со стандартными плотностями при построении, например, описания гидродинамической стадии эволюции.

Отметим, что выявление нового квазиаддитивного интеграла движения в квазигармоническом приближении еще не означает, что он будет фигурировать в полностью равновесной матрице плотности системы. Для теоретического решения такого вопроса было бы необходимо доказательство соответствующей эргодической теоремы. Но новый интеграл, как минимум, важен в квазиравновесных распределениях, описывающих систему на этапе приближения к полному равновесию. Примеры подобных ситуаций хорошо известны. Так, во многих задачах динамики изолированных спиновых систем большая часть эволюции и множество эффектов описываются в предположении наличия равновесия внутри зеемановских и дипольной подсистем, каждой из которых соответствует своя температура, а их гамильтонианы являются интегралами движения в пренебрежении несекулярными членами диполь-дипольных взаимодействий [23]. При этом не подвергается сомнению то, что полное равновесие изолированной спиновой системы соответствует каноническому распределению с одной температурой и с полным гамильтонианом, являющимся точным интегралом движения.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание НИЦ „Курчатовский Институт“) и Федеральной научно-технической программы развития синхротронных и нейтронных исследований и исследовательской инфраструктуры на 2019–2027 годы (Соглашение № 075-15-2021-1352)

Благодарности

Автор благодарит за полезные обсуждения В.А. Ацаркина, С.И. Блинникова, И.В. Воловича, А.В. Дмитриева, В.А. Загребнова, В.Е. Зобова, А.А. Лундина, Д.В. Львова, К.М. Салихова, А.И. Смирнова, С.В. Степанова, А.Н. Тюлюсова, В.Г. Хамдамова и В.Е. Шестопала.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Статистическая физика* (Наука, М., 1976).
[2] Д.Н. Зубарев. *Неравновесная статистическая термодинамика* (Наука, М., 1971).
[3] Р. Кубо. *Статистическая механика* (Мир, М., 1967).
[4] И.А. Квасников. *Термодинамика и статистическая физика.* Т. 2: *Теория равновесных систем: Статистическая физика* (Едиториал УРСС, М., 2002).

[5] E.T. Jaynes. Phys. Rev., **106**, 620 (1957).
[6] T. Matsoukas. *Generalized Statistical Thermodynamics* (Springer, 2018).
[7] Дж. Рейсленд. *Физика фононов* (Мир, М., 1975).
[8] Н. Ашкрофт, Н. Мермин. *Физика твердого тела*, в 2-х т. (Мир, М., 1979).
[9] А.Г. Гуревич. *Физика твердого тела* (ФТИ им. А.Ф. Иоффе, С-Петербург, 2004).
[10] В.Г. Хамдамов. Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук (ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Л., 1985).
[11] В.Г. Хамдамов, В.И. Веттегрень, И.И. Новак. Изв. АН УзССР, сер. физ.-мат. наук, 1, 50 (1986).
[12] В.Г. Хамдамов, В.И. Веттегрень, И.И. Новак. ФТТ, **26**, 322 (1984).
[13] Н.Н. Боголюбов, Н.Н. Боголюбов мл. *Введение в квантовую статистическую механику* (Наука, М., 1984).
[14] Н.Н. Боголюбов. *Проблемы динамической теории в статистической физике* (ГИТТЛ, М.-Л., 1946).
[15] Р. Фейнман. *Статистическая механика* (Мир, М., 1978).
[16] P. Martin, J. Schwinger. Phys. Rev., **115**, 1342 (1959).
[17] Н.Н. Боголюбов. Препринт Р-1395 (ОИЯИ, Дубна, 1963).
[18] Ф.С. Джепаров, В.А. Красников. ТМФ, **14**, 82 (1972).
[19] J. Philips, M.A. Breazeale. J. Appl. Phys., **54**, 752 (1983).
[20] А.Ф. Гончаров. УФН, **152**, 317 (1987).
[21] D.S. Kim, O. Hellman, J. Herriman, H.L. Smith, J.Y.Y. Lin, N. Shulumba, J.L. Niedziela, C.W. Li, D.L. Abernathy, B. Fultz. PNAS, **115**, 1992 (2018).
[22] Ф.С. Джепаров. ЖЭТФ, **116**, 1398 (1999).
[23] А. Абрагам, М. Гольдман. *Ядерный магнетизм: порядок и беспорядок* (Мир, М., 1984), т. 1, 2.