УДК 538.95 DOI: 10.18698/2541-8009-2021-08-730

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИСТЕМЫ КВАНТОВЫХ АНГАРМОНИЧЕСКИХ ОСЦИЛЛЯТОРОВ

Д.И. Федяков d.fedyakov@list.ru
SPIN-код: 1203-3179

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федераци

Аннотация

Доказана возможность применения модели ангармонического нагруженного осциллятора для описания узлов кристаллической решетки. Получен энергетический спектр нагруженного ангармонического осциллятора. Доказана применимость теории возмущений к описанию нелинейных по F сдвигов в энергетическом спектре ангармонического осциллятора, нагруженного постоянной внешней силой F, с точностью до четвертого порядка. Установлена зависимость свободной энергии Гельмгольца от температуры для системы ангармонических нагруженных квантовых осцилляторов. Полученные результаты могут быть применены для решения задач физики конденсированного состояния; в частности, разработанный метод позволяет по макроскопическим энергетическим характеристикам (свободная энергия Гельмгольца, внутренняя энергия) определить параметры потенциалов межмолекулярного взаимодействия.

Ключевые слова

Квантовый ангармонический осциллятор, потенциал Леннарда — Джонса, энергетический спектр, теория возмущений, потенциальная энергия, стационарное уравнение Шредингера, потенциальный барьер, статистическая сумма, свободная энергия Гельмгольца

Поступила в редакцию 05.07.2021

Введение. Ангармоничность межатомного взаимодействия является следствием множества эффектов при нагружении твердых тел. Наглядным примером этого служит термоупругий эффект — достаточно медленное без теплового контакта с окружением упругое нагружение, которое приводит к изменению температуры твердого тела [1–4].

Ансамбль ангармонических осцилляторов, выступающих в роли элементов динамической системы, является простейшей моделью твердого тела. В данной работе рассмотрено поведение отдельного ангармонического осциллятора при действии постоянной внешней силы. Потенциальную энергию межатомного взаимодействия можно описать с помощью суперпозиции двух функций. Первая из них обусловлена взаимной поляризацией электронных оболочек и описывает притяжение между атомами, вторая описывает отталкивание, обусловленное перекрыванием электронных оболочек.

Одним из самых известных примеров такого потенциала является потенциал Леннарда — Джонса [5]:

$$\varphi(r)=\varphi_0\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}-2\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right], \tag{1}$$

где φ_0 — энергия сцепления; σ — расстояние, на котором энергия взаимодействия становится равной нулю; r — расстояние между соседними атомами.

Разложив потенциал в ряд Тейлора вблизи точки минимума r_0 и сохранив члены до четвертого порядка включительно, получим:

$$\varphi(r)=-\varphi_0+c_2(r-r_0)^2+c_3(r-r_0)^3+c_4(r-r_0)^4+\ldots;$$

$$\frac{\partial\varphi}{\partial r}=0\Rightarrow r_0=\sigma,$$

где c_2, c_3, c_4 — коэффициенты разложения; r_0 — равновесное расстояние между соседними атомами (точка минимума).

Найдем коэффициенты разложения:

$$c_2=\frac{1}{2!}\left(\frac{\partial^2\varphi}{\partial r^2}\right)\bigg|_{r=r_0}=\left(\frac{156\sigma^{12}}{r^{14}}-\frac{84\sigma^{6}}{r^{8}}\right)\bigg|_{r=r_0}=36\frac{\varphi_0}{\sigma^2};$$

$$c_3=\frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3\varphi}{\partial r^3}\right)\bigg|_{r=r_0}=\left(-\frac{2184\sigma^{12}}{r^{15}}+\frac{672\sigma^{6}}{r^{9}}\right)\bigg|_{r=r_0}=-252\frac{\varphi_0}{\sigma^3};$$

$$c_4=\frac{1}{4!}\left(\frac{\partial^4\varphi}{\partial r^4}\right)\bigg|_{r=r_0}=\left(\frac{32760\sigma^{12}}{r^{16}}+\frac{6048\sigma^{6}}{r^{10}}\right)\bigg|_{r=r_0}=1617\frac{\varphi_0}{\sigma^4};$$

В итоге мы приходим к выводу о том, что модель ангармонического осциллятора пригодна для описания узлов кристаллической решетки твердого тела.

Величина φ_0 в уравнении (1) соответствует энергии сцепления, приходящейся на кристаллическую ячейку, и определяется разностью между энергией свободных атомов и энергией кристалла. В случае пренебрежения кинетической энергией атомов энергия сцепления определяется суммой потенциалов Леннарда — Джонса. Тогда суммирование идет по всем парам атомов в кристалле [6].

Таким образом, можно аппроксимировать потенциал иона кристаллической решетки потенциалом ангармонического осциллятора:

$$U(x)=-\varphi_0+\frac{1}{2}m\omega^2x^2-\frac{1}{3}\beta x^3+\frac{1}{4}\gamma x^4, \tag{2}$$

где x — координата относительно положения равновесия; m — масса частицы; β, γ — коэффициенты ангармоничности.

Сдвиг энергетического спектра при воздействии внешней силы без учета ангармоничности. Гамильтониан для одномерного осциллятора [7, 8] имеет следующий вид:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x) - Fx, \tag{3}$$

где F — возмущение; m — масса частицы; $U(x)$ — потенциал осциллятора, введенный соотношением (2).

Поскольку требуется получить вид изменения энергетического спектра, величину $(-Fx)$, описывающую внешнее воздействие, целесообразно включить в уравнение (3):

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 - Fx - U_0, \tag{4}$$

где U_0 — значение потенциальной энергии в нулевой точке; ω — собственная частота колебаний осциллятора.

Запишем потенциальную энергию как

$$U(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 - Fx - U_0;$$

$$U(x) = \frac{1}{2}m\omega^2\left(x - \frac{F}{m\omega^2}\right)^2 - \frac{F^2}{2m\omega^2} - U_0,$$

а также введем безразмерные величины

$$\xi = \frac{x - F/(m\omega^2)}{b};\;\; \varepsilon = \frac{E}{E_0}, \tag{5}$$

где $b = \left(\frac{\hbar}{m\omega^2}\right)^{1/2}$; $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$.

С помощью уравнения (4) преобразуем стационарное уравнение Шредингера к виду

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x)\right)\psi(x) = E\psi(x). \tag{6}$$

После подстановки выражения (5) в (6), а также ряда математических преобразований удалось выяснить, что воздействие внешней силы на гармонический осциллятор является причиной сдвига положения равновесия

$$x_0 = \frac{F}{m\omega^2}$$

и сдвига энергетического спектра

$$\varepsilon_n + \Delta\varepsilon(F) = 2n + 1.$$

Последнее выражение можно переписать так:

$$\varepsilon_n = 2n + 1 - \Delta\varepsilon(F). \tag{7}$$

Оценка сдвига энергетических уровней. Целесообразно рассмотреть возмущение, описывающее ангармонический вклад:

$$\Delta\hat{U} = -\frac{1}{3}\beta x^3 + \frac{1}{4}\gamma x^4.$$

Введя величину

$$\xi_0 = \frac{F/(m\omega^2)}{b} = \frac{x_0}{b},$$

получим:

$$\Delta\hat{U} = -\frac{1}{3}\beta b^3(\xi+\xi_0)^3 + \frac{1}{4}\gamma b^4(\xi+\xi_0)^4 = -\frac{1}{3}\beta b^3(\xi^3 + 3\xi^2\xi_0 + 3\xi\xi_0^2 + \xi_0^3) +$$
$$+\frac{1}{4}\gamma b^4(\xi^4 + 4\xi^3\xi_0 + 6\xi^2\xi_0^2 + 4\xi\xi_0^3 + \xi_0^4).$$

Далее с помощью методов теории возмущений найдем энергию ангармонического осциллятора из уравнения (7):

$$\varepsilon_n = \varepsilon_n^{(0)} + \varepsilon_n^{(1)} =$$
$$= 2n + 1 - \frac{\dfrac{F^2}{2m\omega^2} + U_0}{E_0} - \frac{\beta b^2 F\left(n + \dfrac{1}{2}\right)}{m\omega^2 E_0} - \frac{\beta}{3E_0}\left(\frac{F}{m\omega^2}\right)^3 + \tag{8}$$
$$+\frac{\gamma b^4\left(\dfrac{3n^2}{2} + \dfrac{7n}{4} + 1\right)}{4E_0} + \frac{3\gamma b^2\left(n + \dfrac{1}{2}\right)}{2E_0}\left(\frac{F}{m\omega^2}\right)^2 + \frac{\gamma}{4E_0}\left(\frac{F}{m\omega^2}\right)^4.$$

Рассмотрим потенциал ненагруженного ангармонического осциллятора:

$$U(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 - \frac{1}{3}\beta x^3 + \frac{1}{4}\gamma x^4 - U_0;$$

Введем внешнюю силу в соответствии с особенностями конкретной системы, а именно максимальную упругую силу, описывающую прочность на разрыв связи [9, 10]:

$$f = -\frac{\partial U}{\partial x} = -m\omega^2 x + \beta x^2 - \gamma x^3.$$

Ее максимальное значение

$$f_m = \frac{\beta - \sqrt{\beta^2 - 3\gamma m\omega^2}}{3\gamma}[-m\omega^2 +$$

$$f_m = \frac{\beta - \sqrt{\beta^2 - 3\gamma m\omega^2}}{3\gamma}\left[-m\omega^2 + \frac{\left(\beta - \sqrt{\beta^2 - 3\gamma m\omega^2}\right)\left(2\beta + \sqrt{\beta^2 - 3\gamma m\omega^2}\right)}{9\gamma}\right].$$

Введя безразмерный параметр $g = F/f_m$, а также используя уравнение (8), получим:

$$\varepsilon_n = \varepsilon_n^{(0)} + \varepsilon_n^{(1)} = 2n + 1 + \frac{\gamma b^4\left(\frac{3n^2}{2} + \frac{7n}{4} + 1\right)}{4E_0} - \frac{U_0}{E_0} + \qquad (9)$$

$$+a_1 g + a_2 g^2 + a_3 g^3 + a_4 g^4,$$

где

$$a_1 = -\frac{\beta b^2 f_m\left(n + \frac{1}{2}\right)}{m\omega^2 E_0} = -\frac{\beta - \sqrt{\beta^2 - 3\gamma m\omega^2}}{3\gamma} \times$$

$$\times\left[-m\omega^2 + \frac{\left(\beta - \sqrt{\beta^2 - 3\gamma m\omega^2}\right)\left(2\beta + \sqrt{\beta^2 - 3\gamma m\omega^2}\right)}{9\gamma}\right] \times \frac{\beta}{m^2\omega^4}(2n+1);$$

$$a_2 = -\frac{f_m^{\ 2}}{2m\omega^2 E_0} + \frac{3\gamma b^2\left(n + \frac{1}{2}\right)}{2E_0}\left(\frac{f_m}{m\omega^2}\right)^2 = -\left(\frac{\beta - \sqrt{\beta^2 - 3\gamma m\omega^2}}{3\gamma}\right)^2 \times$$

$$\times\left[-m\omega^2 + \frac{\left(\beta - \sqrt{\beta^2 - 3\gamma m\omega^2}\right)\left(2\beta + \sqrt{\beta^2 - 3\gamma m\omega^2}\right)}{9\gamma}\right]^2 \left[\frac{1}{\hbar m\omega^3} - \frac{3\gamma}{m^3\omega^6}\left(n + \frac{1}{2}\right)\right];$$

$$a_3 = -\frac{\beta}{3E_0}\left(\frac{f_m}{m\omega^2}\right)^3 = -\left(\frac{\beta - \sqrt{\beta^2 - 3\gamma m\omega^2}}{3\gamma}\right)^3 \times$$

$$\times\left[-m\omega^2 + \frac{\left(\beta - \sqrt{\beta^2 - 3\gamma m\omega^2}\right)\left(2\beta + \sqrt{\beta^2 - 3\gamma m\omega^2}\right)}{9\gamma}\right]^3 \frac{2\beta}{3\hbar m^3\omega^7};$$

$$a_4 = \frac{\gamma}{4E_0}\left(\frac{f_m}{m\omega^2}\right)^4 = \left(\frac{\beta - \sqrt{\beta^2 - 3\gamma m\omega^2}}{3\gamma}\right)^4 \times$$

$$\times\left[-m\omega^2 + \frac{\left(\beta - \sqrt{\beta^2 - 3\gamma m\omega^2}\right)\left(2\beta + \sqrt{\beta^2 - 3\gamma m\omega^2}\right)}{9\gamma}\right]^4 \frac{\gamma}{2\hbar m^4\omega^9}.$$

Нахождение термодинамических характеристик. Найдем статистическую сумму

$$Z(\theta) = \sum_{n=0}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{\theta}\right), \quad \theta = k_Б T.$$

Тогда свободная энергия Гельмгольца

$$\Psi \equiv F = -\theta \ln Z(\theta). \tag{10}$$

Зависимость свободной энергии Гельмгольца от температуры для ряда веществ представлена на рис. 1–4, построенных в программной среде Python [11].

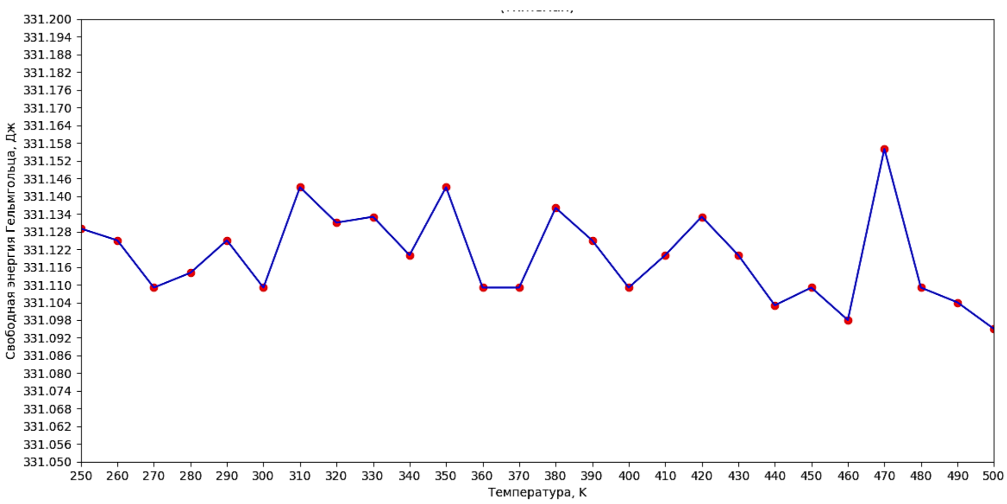

Рис. 1. Значения свободной энергии Гельмгольца для нефти (тяжелой)

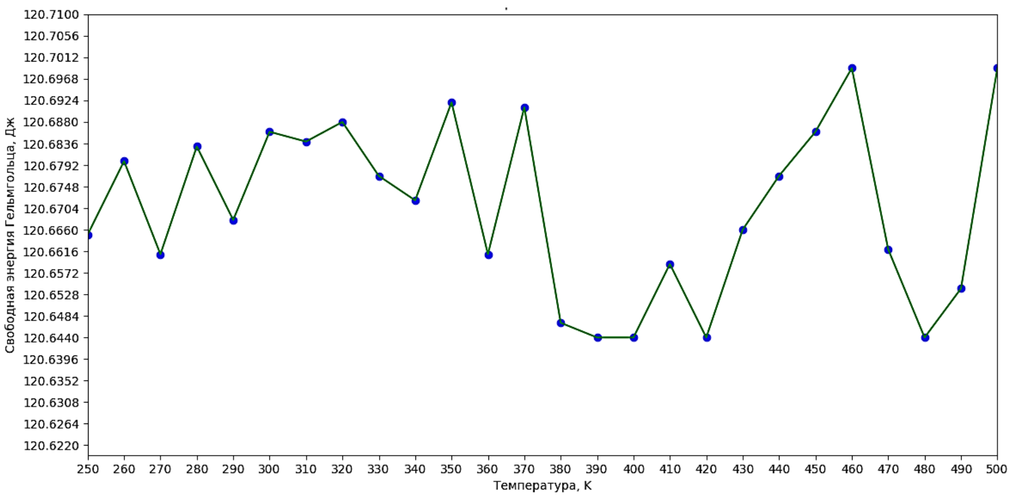

Рис. 2. Значения свободной энергии Гельмгольца для молока

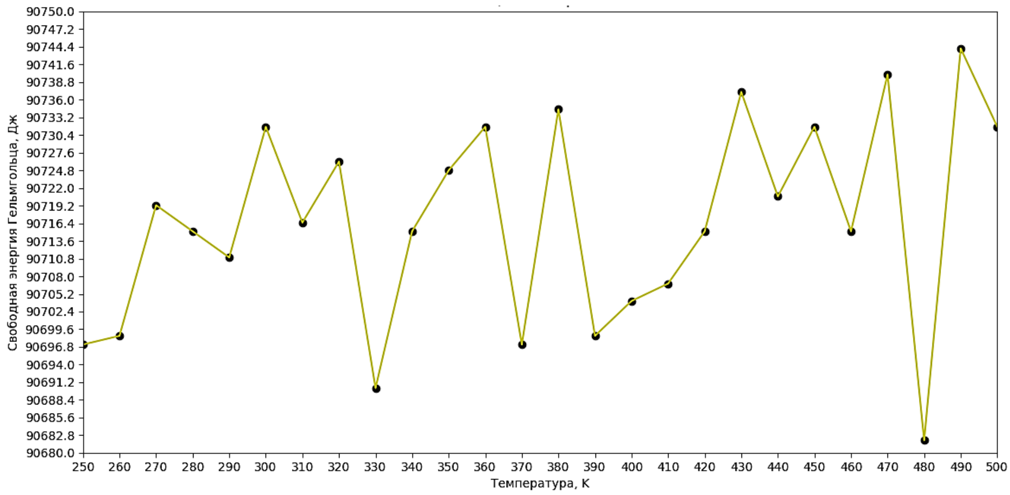

Рис. 3. Значения свободной энергии Гельмгольца для поролона

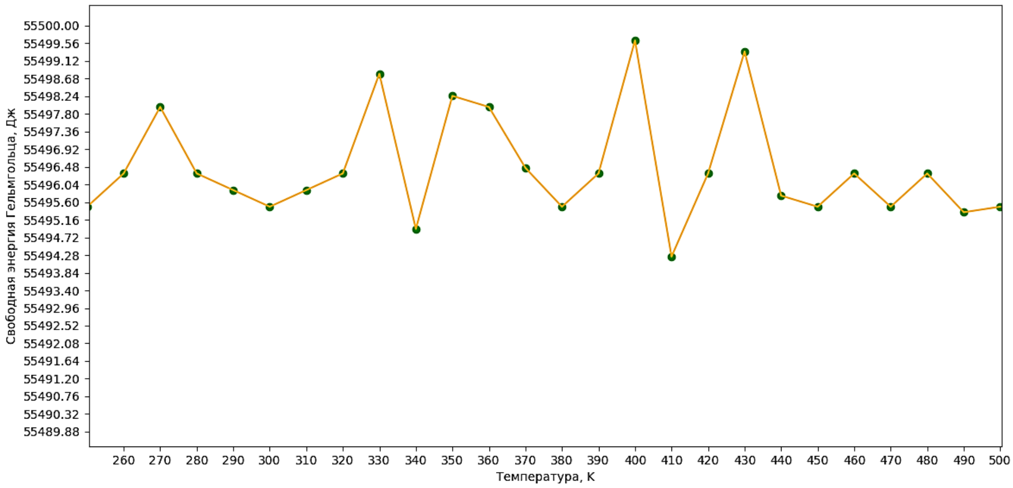

Рис. 4. Значения свободной энергии Гельмгольца для керамики (меловой)

Таким образом, было обнаружено, что зависимость свободной энергии Гельмгольца от температуры в уравнении (10) для ряда веществ (см. рис. 1–4) характеризуется небольшими осцилляциями.

Выводы. В ходе данной работы доказана возможность применения модели ангармонического нагруженного осциллятора, а также получен вид энергетического спектра нагруженного ангармонического и гармонического осцилляторов. Впервые в рамках теории возмущений получены нелинейные по F сдвиги в энергетическом спектре ангармонического осциллятора, нагруженного постоянной внешней силой F с точностью до четвертого порядка. Впервые установлена зависимость свободной энергии Гельмгольца от температуры для системы ангармонических нагруженных квантовых осцилляторов, проиллюстрированная на рис. 1–4 для ряда веществ.

Литература

[1] Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика. Т. 2. Теория равновесных систем. Статистическая физика. М., Едиториал УРСС, 2002.
[2] Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика. Т. 3. Теория неравновесных систем. Статистическая физика. М., Едиториал УРСС, 2003.
[3] Брандт Н.Б., Кульбачинский В.А. Квазичастицы в физике конденсированного состояния. М., Физматлит, 2007.
[4] Гиляров В.Л., Слуцкер А.И. Энергетика нагруженного квантового ангармонического осциллятора. *ФТТ*, 2010, т. 52, № 3, с. 540–544.
[5] Анималу А. Квантовая теория кристаллических твердых тел. М., Мир, 1981.
[6] Фейнман Р. Статистическая механика. М., Мир, 1978.
[7] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 3. Нерелятивистская теория. М., Наука, 1989.
[8] Фок В.А. Начала квантовой механики. М., Мир, 1974.
[9] Dreizler R.M., Gross E.K.U. Density functional theory. Springer, 1990.
[10] Parr R., Yang W. Density functional theory of atoms and molecules. Oxford, 1989.
[11] Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., Наука, 1972.

Федяков Дмитрий Игоревич — студент кафедры «Физика», МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация.

Научный руководитель — Еркович Ольга Станиславовна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры «Физика», МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация.

Ссылку на эту статью просим оформлять следующим образом:
Федяков Д.И. Энергетические характеристики системы квантовых ангармонических осцилляторов. *Политехнический молодежный журнал*, 2021, № 08(61). http://dx.doi.org/10.18698/ 2541-8009-2021-08-730

ENERGY CHARACTERISTICS OF A SYSTEM OF QUANTUM ANHARMONIC OSCILLATORS

D.I. Fedyakov

d.fedyakov@list.ru
SPIN-code: 1203-3179

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation

Abstract

The possibility of using the loaded anharmonic oscillator model for describing the lattice sites is proved. The energy spectrum of the loaded anharmonic oscillator is obtained. The applicability of perturbation theory to the description of shifts nonlinear in F in the energy spectrum of an anharmonic oscillator loaded with a constant external force F is proved, up to the fourth order. The dependence of the Helmholtz free energy on temperature is established for a system of loaded anharmonic quantum oscillators. The results obtained can be applied to solving problems in condensed matter physics; in particular, the developed method makes it possible to determine the parameters of intermolecular interaction potentials by macroscopic energy characteristics (Helmholtz free energy, internal energy).

Keywords

Quantum anharmonic oscillator, Lennard-Jones potential, energy spectrum, perturbation theory, potential energy, stationary Schrödinger equation, potential barrier, partition function, Helmholtz free energy

Received 05.07.2021

References

[1] Kvasnikov I.A. Termodinamika i statisticheskaya fizika. T. 2. Teoriya ravnovesnykh sistem. Statisticheskaya fizika [Thermodynamics and statistical physics. Vol. 2. Theory of balanced systems]. Moscow, Editorial URSS Publ., 2002 (in Russ.).

[2] Kvasnikov I.A. Termodinamika i statisticheskaya fizika. T. 3. Teoriya neravnovesnykh sistem. Statisticheskaya fizika [Thermodynamics and statistical physics. Vol. 3. Statistical physics]. Moscow, Editorial URSS Publ., 2003 (in Russ.).

[3] Brandt N.B., Kul'bachinskiy V.A. Kvazichastitsy v fizike kondensirovannogo sostoyaniya [Quasiparticles in physics of condensed state]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2007 (in Russ.).

[4] Gilyarov V.L., Slutsker A.I. Energy features of a loaded quantum anharmonic oscillator. *FTT*, 2010, vol. 52, no. 3, pp. 540–544 (in Russ.). (Eng. version: *Phys. Solid State*, 2010, vol. 52, no. 3, pp. 585–590. DOI: https://doi.org/10.1134/S1063783410030200)

[5] Animalu A.O. Intermediate quantum theory of crystalline solids. Prentice-Hall, 1978. (Russ. ed.: Kvantovaya teoriya kristallicheskikh tverdykh tel. Moscow, Mir Publ., 1981.)

[6] Feynman R.P. Statistical mechanics. A set of lectures. W.A. Benjamin, 1972. (Russ. ed.: Statisticheskaya mekhanika. Moscow, Mir Publ., 1978.)

[7] Landau L.D., Lifshits E.M. Teoreticheskaya fizika. T. 3. Nerelyativistskaya teoriya [Theoretical physics. Vol. 3. Nonrelativistic theory]. Moscow, Nauka Publ., 1989 (in Russ.).

[8] Fok V.A. Nachala kvantovoy mekhaniki [Elements of quantum mechanics]. Moscow, Mir Publ., 1974 (in Russ.).

[9] Dreizler R.M., Gross E.K.U. Density functional theory. Springer, 1990.

[10] Parr R., Yang W. Density functional theory of atoms and molecules. Oxford, 1989.

[11] Vargaftik N.B. Spravochnik po teplofizicheskim svoystvam gazov i zhidkostey [Handbook on thermophysical properties of gases and liquids]. Moscow, Nauka Publ., 1972 (in Russ.).

Fedyakov D.I. — Student, Department of Physics, Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation.

Scientific advisor — Erkovich O.S., Cand. Sc. (Phys.-Math.), Assoc. Professor, Department of Physics, Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation.

Please cite this article in English as:
Fedyakov D.I. Energy characteristics of a system of quantum anharmonic oscillators. *Politekhnicheskiy molodezhnyy zhurnal* [Politechnical student journal], 2021, no. 08(61). http://dx.doi.org/ 10.18698/ 2541-8009-2021-08-730.html (in Russ.).