УДК 539.2+537.226

В.А.Калытка

Международная бизнес-академия, Караганда (E-mail: kalytka @mail.ru)

Квантово-механический расчет спектров комплексной диэлектрической проницаемости нанометровых слоев кристаллогидратов и слоистых силикатов

Построена квантовая теория миграционной поляризации в конденсированных средах в переменном электрическом поле в области низких и сверхнизких температур при блокирующих электродах. На основании совместного решения уравнения Лиувилля, стационарного уравнения Шредингера и операторного уравнения Пуассона, без учета протон-протонного и протон-фононного взаимодействия, с помощью квантовой статистики Больцмана вычислен нестационарный статистический оператор для ансамбля невзаимодействующих протонов, двигающихся в одномерном поле многоямного потенциального рельефа прямоугольной формы. С помощью матрицы плотности рассчитаны частотные спектры комплексной диэлектрической проницаемости слоистых кристаллов при температурах жидкого гелия.

Ключевые слова: квантовая теория миграционной поляризации, низкие и сверхнизкие температуры, протон-протонное взаимодействие, протон-фононное взаимодействие, блокирующие электроды, многоямный потенциальный рельеф, нестационарный статистический оператор, квантовая статистика Больцмана, стационарное уравнение Шредингера, комплексная диэлектрическая проницаемость, нанометровые слои кристаллогидратов и слоистых силикатов.

Введение

Миграционная поляризация в кристаллогидратах и слоистых кристаллах (слюды, тальк), обусловленная прыжковой диффузией протонов по водородным связям, в направлении внешнего электрического поля, в области низких температур (вблизи азотной) определяется в основном туннелированием протонов внутри и между ионами анионной подрешетки [1–3]. Кинетическая теория протонной релаксации позволила на основании совместного решения уравнения Фоккера-Планка в квадратичном и уравнения Пуассона в линейном приближении по внешнему полю построить нелинейную теорию токов термостимулированной деполяризации и на этой основе вычислить параметры релаксаторов в кристаллах халькантита и флогопита [1, 2]. Исследование механизма диэлектрической релаксации на основании строгого решения уравнения Лиувилля для протонной подсистемы следует из выявленных квантово теорией миграционной поляризации размерных эффектов в нанометровых слоях сложных кристаллов с водородными связями [2].

1. Статистический оператор ансамбля невзаимодействующих протонов при миграционной поляризации в конденсированных средах

В области низких температур из-за значительной прозрачности потенциального барьера увеличивается ширина расщепления уровней энергии изолированной потенциальной ямы, энергетический спектр протонов становится квазидискретным, и исследование миграционной поляризации должно строиться в соответствии с квантовой статистикой Больцмана для протонов распределенных по уровням энергии квазидискретного спектра в поле многоямного кристаллического потенциального рельефа прямоугольной формы [1, 3].

Ранее нами были рассчитаны спектры токов термодеполяризации с помощью стационарной матрицы плотности для невзаимодействующих протонов, мигрирующих в поле кристаллического потенциального рельефа, возмущенного электрическим полем [3] разрушающего электретного заряда, что позволило выявить в кристаллических слоях нанометровой крупности аномальные эффекты, обусловленные смещением максимума плотности ТСТД в область низких температур с уменьшением толщины слоя [3]. Расчет нестационарной составляющей статистического оператора производился в квазиклассическом приближении на основании совместного решения операторного уравнения Фоккера-Планка и уравнения Пуассона для модели блокирующих электродов [6].

В области сверхнизких температур, при толщинах слоя $4 \div 10$ нм из-за значительной проницаемости потенциального барьера на фоне малой концентрации релаксирующих протонов роль квантовых эффектов настолько велика, что квазиклассического подхода к оценке неравновесной компоненты матрицы плотности недостаточно, и исследование протонной релаксации вблизи абсолютного нуля температур должно строиться путём строгого решения уравнения Лиувилля совместно с уравнением Шредингера и операторным уравнением Пуассона для модели многоямного кристаллического потенциального рельефа возмущенного электрическим полем разрушающего электретного заряда.

Статистический оператор протонной подсистемы в поле кристаллического потенциального рельефа с барьерами прямоугольной формы с учетом электрического поля электретного заряда будем строить без учета протон-протонного и протон-фононного взаимодействия, на основании нестационарного уравнения Лиувилля [3]:

$$\frac{\partial\hat{\rho}_{пр}}{\partial t}+\frac{1}{i\hbar}\left[\hat{\rho}_{пр};\hat{H}_{пр}\right]=0, \tag{1}$$

где $\hat{H}_{пр}=\hat{H}^{(0)}_{пр}+\delta\hat{W}_{эл}$ — возмущенный полем электретного заряда гамильтониан протонов; $\hat{H}^{(0)}_{пр}$ — невозмущенный гамильтониан протонов; $\delta\hat{W}_{эл}$ — возмущённая поправка; $\hat{\rho}_{пр}=\hat{\rho}^{(0)}_{пр}+\delta\hat{\rho}_{пр}$ — неравновесный статистический оператор протонов; $\delta\hat{\rho}_{пр}$ — неравновесная поправка к невозмущенному статистическому оператору [3]:

$$\hat{\rho}^{(0)}_{пр}=N_П\left\{\sum_{n=0}^{N_{\max}}\exp\left(-\frac{E_n}{k_БT}\right)\right\}^{-1}\exp\left(-\frac{E_n}{k_БT}\right). \tag{2}$$

Воздействуем операторами $\frac{\partial\hat{\rho}_{пр}}{\partial t}$ и $\frac{1}{i\hbar}\left[\hat{\rho}_{пр};\hat{H}_{пр}\right]$ на волновую функцию протона в n-м стационарном состоянии, из (1) получим

$$\frac{\partial\left(\hat{\rho}_{пр}\psi_n\right)}{\partial t}+\frac{1}{i\hbar}\left[\hat{\rho}_{пр};\hat{H}_{пр}\right]\psi_n=0, \tag{3}$$

откуда

$$\frac{\partial\left(\hat{\rho}_{пр}\psi_n\right)}{\partial t}+\frac{1}{i\hbar}\left\{\hat{\rho}_{пр}\left(\hat{H}_{пр}\psi_n\right)-\hat{H}_{пр}\left(\hat{\rho}_{пр}\psi_n\right)\right\}\psi_n=0. \tag{4}$$

Методами теории возмущений

$$\hat{H}_{пр}=\hat{H}^{(0)}_{пр}+\delta\hat{W}, \tag{5}$$

$$\hat{\rho}_{пр}=\hat{\rho}^{(0)}_{пр}+\delta\hat{\rho}_{пр}, \tag{6}$$

с учетом стационарного уравнения Лиувилля

$$\frac{\partial\hat{\rho}^{(0)}_{пр}}{\partial t}+\frac{1}{i\hbar}\left[\hat{\rho}^{(0)}_{пр};\hat{H}^{(0)}_{пр}\right]=0, \tag{7}$$

исключая члены $\delta\hat{\rho}_{пр}\left(\delta\hat{W}_{эл}\psi_n\right)$, $\delta\hat{W}_{эл}\left(\delta\hat{\rho}_{пр}\psi_n\right)$, из (4) имеем:

$$\frac{\partial\left(\delta\hat{\rho}_{пр}\psi_n\right)}{\partial t}+\frac{1}{i\hbar}\left\{\delta\hat{\rho}_{пр}\left(\hat{H}^{(0)}_{пр}\psi_n\right)-\hat{H}^{(0)}_{пр}\left(\delta\hat{\rho}_{пр}\psi_n\right)+\hat{\rho}^{(0)}_{пр}\left(\delta\hat{W}_{эл}\psi_n\right)-\delta\hat{W}_{эл}\left(\hat{\rho}^{(0)}_{пр}\psi_n\right)\right\}=0. \tag{8}$$

На основании (8)

$$\frac{\partial\left(\psi_n^*\delta\hat{\rho}_{пр}\psi_n\right)}{\partial t}+\frac{1}{i\hbar}\left\{\psi_n^*\delta\hat{\rho}_{пр}\left(\hat{H}^{(0)}_{пр}\psi_n\right)-\psi_n^*\hat{H}^{(0)}_{пр}\left(\delta\hat{\rho}_{пр}\psi_n\right)+\psi_n^*\hat{\rho}^{(0)}_{пр}\left(\delta\hat{W}_{эл}\psi_n\right)-\psi_n^*\delta\hat{W}_{эл}\left(\hat{\rho}^{(0)}_{пр}\psi_n\right)\right\}=0, \tag{9}$$

замечая, что

$$\hat{H}^{(0)}_{пр}\psi_n=E_n\psi_n, \tag{10}$$

$$\hat{\rho}^{(0)}_{пр}\left(\delta\hat{W}_{эл}\psi_n\right)-\delta\hat{W}_{эл}\left(\hat{\rho}^{(0)}_{пр}\psi_n\right)=\left[\hat{\rho}^{(0)}_{пр};\delta\hat{W}_{эл}\right]\psi_n, \tag{11}$$

получим:

$$\frac{\partial\left(\psi_n^*\delta\hat{\rho}_{пр}\psi_n\right)}{\partial t}+\frac{1}{i\hbar}\left\{\psi_n^*\delta\hat{\rho}_{пр}\left(E_n\psi_n\right)-\psi_n^*\hat{H}^{(0)}_{пр}\left(\delta\hat{\rho}_{пр}\psi_n\right)+\psi_n^*\left[\hat{\rho}^{(0)}_{пр};\delta\hat{W}_{эл}\right]\psi_n\right\}=0. \tag{12}$$

Вводя в (12) оператор

$$\hat{u}_n(x;t)=\delta\hat{\rho}_{пр}\psi_n(x;t), \tag{13}$$

приходим к уравнению:

$$\frac{\partial \hat{u}_n}{\partial t}+\frac{E_n}{i\hbar}\hat{u}_n-\frac{1}{i\hbar}\hat{H}_{пр}^{(0)}\hat{u}_n+\frac{1}{i\hbar}\left[\hat{\rho}_{пр}^{(0)};\delta\hat{W}_{эл}\right]\psi_n=0. \tag{14}$$

Невозмущенный Гамильтониан протона [3]

$$\hat{H}_{пр}^{(0)}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\hat{\partial}^2}{\partial x^2}+\hat{W}(x) \tag{15}$$

для модели прямоугольного рельефа в области потенциальной ямы

$$\hat{\breve{H}}_{пр}^{(0)}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\hat{\partial}^2}{\partial x^2} \tag{16}$$

и в области барьера

$$\hat{\hat{H}}_{пр}^{(0)}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\hat{\partial}^2}{\partial x^2}+U_0, \tag{17}$$

где U_0 — высота потенциального барьера.

Согласно (14) с учетом (16), (17) запишем:

$$\frac{\partial \hat{\breve{u}}_{ns}}{\partial t}+\frac{E_n}{i\hbar}\hat{\breve{u}}_{ns}+\frac{\hbar}{2mi}\frac{\partial^2\left(\hat{\breve{u}}_{ns}\right)}{\partial x^2}+\frac{1}{i\hbar}\left[\hat{\breve{\rho}}_{пр}^{(0)};\delta\hat{\breve{W}}_{эл,s}\right]\breve{\psi}_{ns}=0, \tag{18}$$

$$\frac{\partial \hat{\hat{u}}_{ns}}{\partial t}+\frac{E_n-U_0}{i\hbar}\hat{\hat{u}}_{ns}+\frac{\hbar}{2mi}\frac{\partial^2\left(\hat{\hat{u}}_{ns}\right)}{\partial x^2}+\frac{1}{i\hbar}\left[\hat{\hat{\rho}}_{пр}^{(0)};\delta\hat{\hat{W}}_{эл,s}\right]\hat{\psi}_{ns}=0, \tag{19}$$

а затем, подставляя (11) в (18), (19), имеем:

$$\frac{\hat{\partial}^2\hat{\breve{u}}_{ns}}{\partial x^2}+\frac{2mi}{\hbar}\frac{\partial\hat{\breve{u}}_{ns}}{\partial t}+\frac{2mE_n}{\hbar^2}\hat{\breve{u}}_{ns}=\frac{2m}{\hbar^2}\left\{\delta\hat{\breve{W}}_{эл,s}\left(\hat{\breve{\rho}}_{пр}^{(0)}\breve{\psi}_{ns}\right)-\hat{\breve{\rho}}_{пр}^{(0)}\left(\delta\hat{\breve{W}}_{эл,s}\breve{\psi}_{ns}\right)\right\}, \tag{20}$$

$$\frac{\hat{\partial}^2\hat{\hat{u}}_{ns}}{\partial x^2}+\frac{2mi}{\hbar}\frac{\partial\hat{\hat{u}}_{ns}}{\partial t}+\frac{2mE_n}{\hbar^2}\hat{\hat{u}}_{ns}=\frac{2m}{\hbar^2}\left\{\delta\hat{\hat{W}}_{эл,s}\left(\hat{\hat{\rho}}_{пр}^{(0)}\hat{\psi}_{ns}\right)-\hat{\hat{\rho}}_{пр}^{(0)}\left(\delta\hat{\hat{W}}_{эл,s}\hat{\psi}_{ns}\right)\right\}+\frac{2mU_0}{\hbar^2}\hat{\hat{u}}_{ns}. \tag{21}$$

Согласно (12), суммируя по уровням энергии невозмущенного спектра

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\sum_{n=0}^{\infty}\psi_n^*\delta\hat{\rho}_{пр}\psi_n\right)+\frac{1}{i\hbar}\sum_{n=0}^{\infty}\left\{E_n\left(\psi_n^*\delta\hat{\rho}_{пр}\psi_n\right)-\psi_n^*\hat{H}_{пр}^{(0)}\left(\delta\hat{\rho}_{пр}\psi_n\right)+\psi_n^*\left[\hat{\rho}_{пр}^{(0)};\delta\hat{W}_{эл}\right]\psi_n\right\}=0, \tag{22}$$

с учетом оператора избыточной концентрации протонов

$$\delta\hat{N}_{пр}=\sum_{n=0}^{\infty}\psi_n^*\delta\hat{\rho}_{пр}\psi_n, \tag{23}$$

приходим к уравнению неразрывности:

$$q\frac{\partial\left(\delta\hat{N}_{пр}\right)}{\partial t}+\operatorname{div}\hat{j}_{пр}=0, \tag{24}$$

а для одномерной модели:

$$q\frac{\partial\left(\delta\hat{N}_{пр}\right)}{\partial t}+\frac{\partial\hat{j}_{пр}}{\partial x}=0, \tag{25}$$

откуда находим плотность тока при электропереносе протонов

$$\hat{j}_{пр}(x;t)=-q\frac{\partial}{\partial t}\int\delta\hat{N}_{пр}(x;t)dx+\hat{j}_{пр,0}(t). \tag{26}$$

В (26) под $\int\delta\hat{N}_{пр}(x;t)dx$ имеем в виду первообразную функции $\delta\hat{N}_{пр}(x;t)$.

Интегрируя (24) по толщине кристалла и замечая что $\frac{\partial}{\partial t}\int_V\delta\hat{N}_{пр}dV=0$, приходим к условию:

$$\int_V\operatorname{div}\hat{j}_{пр}dV=0, \tag{27}$$

которое для одномерной модели

$$\int_0^d \frac{\partial \hat{j}_{\text{пр}}}{\partial x} dx = 0$$

дает

$$\hat{j}_{\text{пр}}(d;t) - \hat{j}_{\text{пр}}(0;t) = 0 \,, \tag{28}$$

а при блокирующих электродах:

$$\hat{j}_{\text{пр}}(0;t) = 0 \,, \tag{29}$$

$$\hat{j}_{\text{пр}}(d;t) = 0 \,. \tag{30}$$

Подстановка (26) в (29) дает

$$\hat{j}_{\text{пр},0} = q \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \int \delta \hat{N}_{\text{пр}}(x;t) dx \,|_{x=0} \right\} . \tag{31}$$

Тогда, в силу (26), (31)

$$\hat{j}_{\text{пр}}(x;t) = q \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \int \delta \hat{N}_{\text{пр}}(x;t) dx \,|_{x=0} - \int \delta \hat{N}_{\text{пр}}(x;t) dx \right\} , \tag{32}$$

с учетом (13), (23) получим

$$\hat{j}_{\text{пр}}(x;t) = q \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \int \psi_n^* \hat{u}_n(x;t) dx \right\} \Bigg|_{x=0} - \sum_{n=0}^{\infty} \int \psi_n^* \hat{u}_n(x;t) dx \right\} , \tag{33}$$

а из (30) и (33) соответственно

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \int \psi_n^* \hat{u}_n(x;t) dx \right\} \Bigg|_{x=0} - \sum_{n=0}^{\infty} \int \psi_n^* \hat{u}_n(x;t) dx \Bigg|_{x=d} \right\} = 0 \,. \tag{34}$$

В начальный момент времени поляризация отсутствует:

$$\delta \hat{\rho}_{\text{пр}}(x;0) = 0 \,, \tag{35}$$

поэтому из (13), (35) приходим к начальному условию, к (14)

$$\hat{u}_n(x;0) = 0 \tag{36}$$

и к (20), (21)

$$\hat{\hat{u}}_{ns}(x;0) = 0 \,, \; \hat{u}_{ns}(x;0) = 0 \,. \tag{37}$$

Вычисление возмущающей поправки к кристаллическому потенциалу выполним по формуле

$$\delta \hat{W}(x;t) = -q \int \hat{E}(x;t) dx + \hat{w}(t) \,, \tag{38}$$

где $\int \hat{E}(x;t)dx$ есть первообразная к напряженности электрического поля, $\hat{w}(t)$ — временной оператор, вычисляемый из условия нормировки

$$\delta \hat{W}(d;t) = 0 \,. \tag{39}$$

Уравнение Пуассона в операторной форме

$$\frac{\partial \hat{E}}{\partial x} = \frac{q}{\varepsilon_0 \varepsilon} \delta \hat{N}_{\text{пр}}(x;t) \tag{40}$$

решаем с учётом граничного условия

$$\int_0^d \hat{E}(x;t) dx = V_0 \exp(i \omega t) \,, \tag{41}$$

где V_0, ω соответственно амплитуда и частота внешнего поля.

Из (40) имеем

$$\hat{E}(x;t) = \frac{q}{\varepsilon_0 \varepsilon} \int \delta \hat{N}_{\text{пр}}(x;t) dx + \hat{e}(t) \,, \tag{42}$$

где $\hat{e}(t)$ — временной оператор, вычисляемый с помощью (41).

В отличие от квазиклассического метода, когда функция $E(x;t)$ была неразрывной в области $0 \le x \le d$, при расчёте оператора напряженности электрического поля нужно учитывать, что функция

$\hat{E}(x;t)$ — кусочно-непрерывная и удовлетворяет условиям сшивки на границах s-й ямы и s-го барьера прямоугольного рельефа

$$\breve{\hat{E}}_s\left(\breve{x}_S^+;t\right) = \hat{\hat{E}}_s\left(\breve{x}_S^+;t\right), \tag{43}$$

где $\breve{x}_S^+ = (s-1)(a+\delta_0)+a$, a — ширина потенциальной ямы; δ_0 — ширина потенциального барьера. На границах s-го барьера и s+1-й ямы

$$\hat{\hat{E}}_s\left(\hat{x}_S^+;t\right) = \breve{\hat{E}}_{s+1}\left(\hat{x}_S^+;t\right), \tag{44}$$

в (44) $\hat{x}_S^+ = s(a+\delta_0)$.

На основании (42) пишем оператор напряженности электрического поля в области s-й ямы

$$\breve{\hat{E}}_S(x;t) = \frac{q}{\varepsilon_0\varepsilon}\int \delta\breve{\hat{N}}_{np,s}(x;t)dx + \breve{\hat{e}}_S(t) \tag{45}$$

и s-го барьера

$$\hat{\hat{E}}_S(x;t) = \frac{q}{\varepsilon_0\varepsilon}\int \delta\hat{\hat{N}}_{np,s}(x;t)dx + \hat{\hat{e}}_S(t). \tag{46}$$

Применяя (43)–(46) к случаю $s = 1$, имеем:

$$\hat{\hat{e}}_2(t) = \hat{\hat{e}}_1(t) + \frac{q}{\varepsilon_0\varepsilon}\left\{\int \delta\breve{\hat{N}}_{np,1}(x;t)dx\Big|_{x=} + \int \delta\breve{\hat{N}}_{np,2}(x;t)dx\Big|_{x=a+\delta_0} - \int \delta\hat{\hat{N}}_{np,1}(x;t)dx\Big|_{x=a} -\right.$$

$$\left. -\int \delta\hat{\hat{N}}_{np,1}(x;t)dx\Big|_{x=a+\delta_0}\right\} \tag{47}$$

и

$$\hat{\hat{e}}_{s+1}(t) = \breve{\hat{e}}_s(t) + \frac{q}{\varepsilon_0\varepsilon}\left\{\int \delta\breve{\hat{N}}_{np,s}(x;t)dx\Big|_{x=\breve{x}_S^+} + \int \delta\breve{\hat{N}}_{np,s+1}(x;t)dx\Big|_{x=\hat{x}_S^+} - \int \delta\hat{\hat{N}}_{np,s}(x;t)dx\Big|_{x=\breve{x}_S^+} - \int \delta\hat{\hat{N}}_{np,s}(x;t)dx\Big|_{x=\hat{x}_S^+}\right\}, \tag{48}$$

$$\breve{\hat{e}}_{s+1}(t) = \hat{\hat{e}}_{s+1}(t) + \frac{q}{\varepsilon_0\varepsilon}\left\{\int \delta\breve{\hat{N}}_{np,s+1}(x;t)dx\Big|_{x=\breve{x}_{S+1}^+} - \int \delta\hat{\hat{N}}_{np,s+1}(x;t)dx\Big|_{x=\breve{x}_{S+1}^+}\right\}, \tag{49}$$

где, принимая $s=1, 2, 3, \ldots, N_Я - 1$, строим рекуррентные соотношения между коэффициентами $\breve{\hat{e}}_s(t)$, $\hat{\hat{e}}_s(t)$ и $\hat{\hat{e}}_1(t)$, определяемым после подстановки (41) в (42) с учетом (48), (49):

$$\frac{q}{\varepsilon_0\varepsilon}\left\{\sum_{s=1}^{N_Я=1}\int\limits_{(s-1)(a+\delta_0)+a}^{s(a+\delta_0)} \delta\hat{\hat{N}}_{np,s}(x;t)dx + \sum_{s=1}^{N_Я}\int\limits_{(s-1)(a+\delta_0)}^{(s-1)(a+\delta_0)+a} \delta\breve{\hat{N}}_{np,s}(x;t)dx\right\} + \delta_0\sum_{s=1}^{N_Я=1}\hat{\hat{e}}_s(t) + a\sum_{s=1}^{N_Я}\breve{\hat{e}}_s(t) =$$

$$= V_0\exp(i\omega t), \tag{50}$$

причем при блокирующих электродах

$$\hat{\hat{e}}_{N_Я}(t) = 0. \tag{51}$$

Вычисление потенциальной энергии протона в электрическом поле проведем с помощью (38), с учетом кусочно-непрерывности оператора $\delta\hat{W}_{эл}$.

$$\delta\breve{\hat{W}}_s(x;t) = -q\int \breve{\hat{E}}_S(x;t)dx + \breve{\hat{w}}_s(t) \tag{52}$$

и s-го барьера

$$\delta\hat{\hat{W}}_s(x;t) = -q\int \hat{\hat{E}}_S(x;t)dx + \hat{\hat{w}}_s(t). \tag{53}$$

Воспользовавшись условиями сшивки операторов потенциальной энергии на границах s-й ямы, s-го барьера и s-го барьера, s+1-й ямы

$$\delta\breve{\hat{W}}_s\left(\breve{x}_S^+;t\right) = \delta\hat{\hat{W}}_s\left(\breve{x}_S^+;t\right), \tag{54}$$

$$\delta\hat{\hat{W}}_s\left(\hat{x}_S^+;t\right) = \delta\breve{\hat{W}}_{s+1}\left(\hat{x}_S^+;t\right), \tag{55}$$

согласно (52), (53)

$$\hat{\breve{w}}_2(t)=\hat{\breve{w}}_1(t)-q\left\{\int\hat{\breve{E}}_1(x;t)dx\Big|_{x=a}+\int\hat{\breve{E}}_2(x;t)dx\Big|_{x=a+\delta_0}-\int\hat{\widehat{E}}_1(x;t)dx\Big|_{x=a}-\right.$$

$$\left.-\int\hat{\widehat{E}}_1(x;t)dx\Big|_{x=a+\delta_0}\right\}, \tag{56}$$

$$\hat{\breve{w}}_{s+1}(t)=\hat{\breve{w}}_s(t)-q\left\{\int\hat{\breve{E}}_s(x;t)dx\Big|_{x=\breve{x}_S^+}+\int\hat{\breve{E}}_{s+1}(x;t)dx\Big|_{x=\widehat{x}_S^+}-\int\hat{\widehat{E}}_s(x;t)dx\Big|_{x=\breve{x}_S^+}-\right.$$

$$\left.-\int\hat{\widehat{E}}_s(x;t)dx\Big|_{x=\widehat{x}_S^+}\right\}, \tag{57}$$

$$\hat{\widehat{w}}_{s+1}(t)=\hat{\breve{w}}_{s+1}(t)-q\left\{\int\hat{\breve{E}}_{s+1}(x;t)dx\Big|_{x=\breve{x}_{S+1}^+}-\int\hat{\widehat{E}}_{s+1}(x;t)dx\Big|_{x=\breve{x}_{S+1}^+}\right\}. \tag{58}$$

После подстановки (45), (46) в (52), (53) получим

$$\delta\hat{\breve{W}}_s(x;t)=-\frac{q^2}{\varepsilon_0\varepsilon}\int\left(\int\delta\hat{\breve{N}}_{np,s}(x;t)dx\right)dx-q\hat{\breve{e}}_S(t)\hat{x}+\hat{\breve{w}}_s(t), \tag{59}$$

$$\delta\hat{\widehat{W}}_s(x;t)=-\frac{q^2}{\varepsilon_0\varepsilon}\int\left(\int\delta\hat{\widehat{N}}_{np,s}(x;t)dx\right)dx-q\hat{\widehat{e}}_S(t)\hat{x}+\hat{\widehat{w}}_s(t). \tag{60}$$

Согласно (39)

$$\delta\hat{\breve{W}}_1(0;t)=0. \tag{61}$$

С учетом (38)

$$\delta\hat{\breve{W}}_1(x;t)=-q\int\hat{\breve{E}}_1(x;t)dx+\hat{\breve{w}}_1(t) \tag{62}$$

и (45) имеем

$$\hat{\breve{w}}_1(t)=\frac{q^2}{\varepsilon_0\varepsilon}\left(\int\left(\int\delta\hat{\breve{N}}_{np,s}(x;t)dx\right)dx\right)\Big|_{x=0}. \tag{63}$$

На основании (45), (46), (59), (60) с учетом (13), (23)

$$\delta\hat{\breve{E}}_s(x;t)=\frac{q}{\varepsilon_0\varepsilon}\sum_{n=0}^{\infty}\left(\int\breve{\psi}^*_{n,s}\hat{\breve{u}}_{n,s}(x;t)dx\right)+\hat{\breve{e}}_S(t), \tag{64}$$

$$\delta\hat{\widehat{E}}_s(x;t)=\frac{q}{\varepsilon_0\varepsilon}\sum_{n=0}^{\infty}\left(\int\widehat{\psi}^*_{n,s}\hat{\widehat{u}}_{n,s}(x;t)dx\right)+\hat{\widehat{e}}_S(t), \tag{65}$$

$$\delta\hat{\breve{W}}_s(x;t)=-\frac{q^2}{\varepsilon_0\varepsilon}\sum_{n=0}^{\infty}\int\left(\int\breve{\psi}^*_{n,s}\hat{\breve{u}}_{n,s}(x;t)dx\right)dx-q\hat{\breve{e}}_S(t)\hat{x}+\hat{\breve{w}}_s(t), \tag{66}$$

$$\delta\hat{\widehat{W}}_s(x;t)=-\frac{q^2}{\varepsilon_0\varepsilon}\sum_{n=0}^{\infty}\int\left(\int\widehat{\psi}^*_{n,s}\hat{\widehat{u}}_{n,s}(x;t)dx\right)dx-q\hat{\widehat{e}}_S(t)\hat{x}+\hat{\widehat{w}}_s(t), \tag{67}$$

Разлагая неравновесную поправку к статистическому оператору в ряд по степеням поля, с точностью до квадратичного члена

$$\delta\hat{\rho}_{np}=\delta\hat{\rho}^{(0)}_{np}+\delta\hat{\rho}^{(1)}_{np}+\delta\hat{\rho}^{(2)}_{np}, \tag{68}$$

а затем, подставляя (68) в (13)

$$\hat{u}(x;t)=\hat{u}^{(0)}(x;t)+\hat{u}^{(1)}(x;t)+\hat{u}^{(2)}(x;t) \tag{69}$$

и (69) в (64)–(67), окончательно имеем:

$$\hat{\breve{E}}_s(x;t)=\hat{\breve{E}}^{(0)}_s+\hat{\breve{E}}^{(1)}_s+\hat{\breve{E}}^{(2)}_s, \tag{70}$$

$$\hat{\widehat{E}}_s(x;t)=\hat{\widehat{E}}^{(0)}_s+\hat{\widehat{E}}^{(1)}_s+\hat{\widehat{E}}^{(2)}_s, \tag{71}$$

$$\delta\hat{\breve{W}}_s(x;t)=\delta\hat{\breve{W}}^{(0)}_s+\delta\hat{\breve{W}}^{(1)}_s+\delta\hat{\breve{W}}^{(2)}_s, \tag{72}$$

$$\delta\hat{\widehat{W}}_s(x;t)=\delta\hat{\widehat{W}}^{(0)}_s+\delta\hat{\widehat{W}}^{(1)}_s+\delta\hat{\widehat{W}}^{(2)}_s. \tag{73}$$

Комбинируем (20), (21) и (72), (73) в области s-й ямы

$$\frac{\hat{\partial}^2 \hat{\breve{u}}_{ns}{}^{(0)}}{\partial x^2} + \frac{2mi}{\hbar}\frac{\partial \hat{\breve{u}}_{ns}{}^{00}}{\partial t} + \frac{2mE_n}{\hbar^2}\hat{\breve{u}}_{ns}{}^{(0)} = \frac{2m}{\hbar^2}\left\{\delta\hat{\breve{W}}_s^{(0)}\left(\hat{\breve{\rho}}_{np}^{(0)}\breve{\psi}_{ns}\right) - \hat{\breve{\rho}}_{np}^{(0)}\left(\delta\hat{\breve{W}}_s^{(0)}\breve{\psi}_{ns}\right)\right\}, \tag{74}$$

$$\frac{\hat{\partial}^2 \hat{\breve{u}}_{ns}{}^{01}}{\partial x^2} + \frac{2mi}{\hbar}\frac{\partial \hat{\breve{u}}_{ns}{}^{01}}{\partial t} + \frac{2mE_n}{\hbar^2}\hat{\breve{u}}_{ns}{}^{(1)} = \frac{2m}{\hbar^2}\left\{\delta\hat{\breve{W}}_s^{(1)}\left(\hat{\breve{\rho}}_{np}^{(0)}\breve{\psi}_{ns}\right) - \hat{\breve{\rho}}_{np}^{(0)}\left(\delta\hat{\breve{W}}_s^{(1)}\breve{\psi}_{ns}\right)\right\}, \tag{75}$$

$$\frac{\hat{\partial}^2 \hat{\breve{u}}_{ns}{}^{21}}{\partial x^2} + \frac{2mi}{\hbar}\frac{\partial \hat{\breve{u}}_{ns}{}^{(2)}}{\partial t} + \frac{2mE_n}{\hbar^2}\hat{\breve{u}}_{ns}{}^{(2)} = \frac{2m}{\hbar^2}\left\{\delta\hat{\breve{W}}_s^{(2)}\left(\hat{\breve{\rho}}_{np}^{(0)}\breve{\psi}_{ns}\right) - \hat{\breve{\rho}}_{np}^{(0)}\left(\delta\hat{\breve{W}}_s^{(2)}\breve{\psi}_{ns}\right)\right\} \tag{76}$$

и s-го барьера

$$\frac{\hat{\partial}^2 \hat{\hat{u}}_{ns}^{(0)}}{\partial x^2} + \frac{2mi}{\hbar}\frac{\partial \hat{\hat{u}}_{ns}^{(0)}}{\partial t} + \frac{2m\left(E_n - U_0\right)}{\hbar^2}\hat{\hat{u}}_{ns}^{(0)} = \frac{2m}{\hbar^2}\left\{\delta\hat{\hat{W}}_s^{(0)}\left(\hat{\hat{\rho}}_{np}^{(0)}\hat{\psi}_{ns}\right) - \hat{\hat{\rho}}_{np}^{(0)}\left(\delta\hat{\hat{W}}_s^{(0)}\hat{\psi}_{ns}\right)\right\}, \tag{77}$$

$$\frac{\hat{\partial}^2 \hat{\hat{u}}_{ns}^{(1)}}{\partial x^2} + \frac{2mi}{\hbar}\frac{\partial \hat{\hat{u}}_{ns}^{(1)}}{\partial t} + \frac{2m\left(E_n - U_0\right)}{\hbar^2}\hat{\hat{u}}_{ns}^{(1)} = \frac{2m}{\hbar^2}\left\{\delta\hat{\hat{W}}_s^{(1)}\left(\hat{\hat{\rho}}_{np}^{(0)}\hat{\psi}_{ns}\right) - \hat{\hat{\rho}}_{np}^{(0)}\left(\delta\hat{\hat{W}}_s^{(1)}\hat{\psi}_{ns}\right)\right\}, \tag{78}$$

$$\frac{\hat{\partial}^2 \hat{\hat{u}}_{ns}^{(2)}}{\partial x^2} + \frac{2mi}{\hbar}\frac{\partial \hat{\hat{u}}_{ns}^{(2)}}{\partial t} + \frac{2m\left(E_n - U_0\right)}{\hbar^2}\hat{\hat{u}}_{ns}^{(2)} = \frac{2m}{\hbar^2}\left\{\delta\hat{\hat{W}}_s^{(2)}\left(\hat{\hat{\rho}}_{np}^{(0)}\hat{\psi}_{ns}\right) - \hat{\hat{\rho}}_{np}^{(0)}\left(\delta\hat{\hat{W}}_s^{(2)}\hat{\psi}_{ns}\right)\right\}. \tag{79}$$

Рассмотрим процесс поляризации кристалла в переменном поле

$$E = E_0 \exp\left(i\omega t\right) \tag{80}$$

при постоянной температуре $T_П$. Электроды полагаем блокирующими [3]

$$\breve{\psi}_1\left(0\right) = 0,\ \breve{\psi}_{N_я}\left(0\right) = 0. \tag{81}$$

На основании (75), (78) получим операторные статистические уравнения

$$\frac{\hat{\partial}^2 \hat{\breve{u}}_{ns}{}^{01}}{\partial x^2} + \frac{2mi}{\hbar}\frac{\partial \hat{\breve{u}}_{ns}{}^{01}}{\partial t} + \frac{2mE_n}{\hbar^2}\hat{\breve{u}}_{ns}{}^{(1)} = \frac{2mqE_0}{\hbar^2}\exp\left(i\omega t\right)\left\{\hat{x}\left(\hat{\breve{\rho}}_{np}^{(0)}\breve{\psi}_{ns}\right) - \hat{\breve{\rho}}_{np}^{(0)}\left(\hat{x}\breve{\psi}_{ns}\right)\right\}, \tag{82}$$

$$\frac{\hat{\partial}^2 \hat{\hat{u}}_{ns}^{(1)}}{\partial x^2} + \frac{2mi}{\hbar}\frac{\partial \hat{\hat{u}}_{ns}^{(1)}}{\partial t} + \frac{2m\left(E_n - U_0\right)}{\hbar^2}\hat{\hat{u}}_{ns}^{(1)} = \frac{2mqE_0}{\hbar^2}\exp\left(i\omega t\right)\left\{\hat{x}\left(\hat{\hat{\rho}}_{np}^{(0)}\hat{\psi}_{ns}\right) - \hat{\hat{\rho}}_{np}^{(0)}\left(\hat{x}\hat{\psi}_{ns}\right)\right\}. \tag{83}$$

В начальный момент времени поляризация отсутствует:

$$\hat{\breve{u}}_{n,s}^{(1)}\left(x;0\right) = 0, \tag{84}$$

$$\hat{\hat{u}}_{n,s}^{(1)}\left(x;0\right) = 0. \tag{85}$$

2. Расчет теоретических спектров комплексной диэлектрической проницаемости слоистых кристаллов

Оператор поляризации [3]

$$\hat{P} = q\sum_{n=0}^{\infty}\psi_n^* \hat{x}\delta\hat{\rho}_{np}\psi_n, \tag{86}$$

усредненный по координатам и энергиям

$$\left\langle \hat{P}\right\rangle = \int_0^d \Psi^* \hat{P}(x,t)\Psi dx, \tag{87}$$

совместно с формулой

$$\left\langle \hat{P}\right\rangle = \varepsilon_0\left(\varepsilon^* - \varepsilon_\infty\right)E_0\exp\left(i\omega t\right) \tag{88}$$

позволяет вычислить комплексную диэлектрическую проницаемость

$$\varepsilon^*\left(\omega, T\right) = \varepsilon_\infty + \frac{1}{\varepsilon_0 E_0}\exp\left(-i\omega t\right)\int_0^d \Psi^* \hat{P}(x,t)\Psi dx. \tag{89}$$

Выводы

1. Построено операторное статистическое уравнение миграционной поляризации в конденсированных средах в переменном электрическом поле на примере модели многоямного потенциального рельефа прямоугольной формы.

2. Методом конечных разностей при блокирующих электродах вычислены теоретические спектры комплексной диэлектрической проницаемости нанометровых слоев твердых диэлектриков при низких и сверхнизких температурах.

3. Расчет комплексной диэлектрической проницаемости методом матрицы плотности выявил аномалии, связанные со смещением теоретического максимума $\mathrm{tg}\,\delta(T)$ в область сверхнизких температур при уменьшении толщины диэлектрика от 30 мкм до 3 нм.

References

1 *Tonkonogov M.P., Kuketaev T.A. et al.* Quantum effects during the thermodepolarization in difficult crystals with hydrogen bonds // The news of Higher education institutions. Physics. — 2004. — № 6. — P. 8–15.

2 *Tonkonogov M.P., Kuketaev T.A. et al.* Dimensional effects in layers of a nanometer size at polarization establishment in crystals with hydrogen bonds // The news of Higher education institutions. Physics. — 2005 — № 11.

3 *Tonkonogov M.P., Fazylov K.K., Kalytka V.A.* The mechanism of tunneling of protons in crystals with hydrogen bonds // Physics of dielectrics (Dielectrics – 2004): Materials of the X-th International conference. — St. Petersburg, 2004. — P. 49–50.

В.А.Калытка

Кристаллогидраттар және қабатты силикаттар нанометрлік жіктерінің диэлектрлік өтімділігінің спектрлерін кванттық-механикалық кешенді есептеу

Мақалада конденсацияланған орталардың төмен және аса төмен температуралар төңірегіндегі электродтар арқылы тежеуленген айнымалы электр өрісіндегі миграциялы поляризацияның кванттық теориясы құрылады. Лиувилль, Шредингердің стационарлық және Пуассонның операторлық теңдеуінің бірлескен шешімі негізінде протон-протонды және протон-фононды өзара әрекеттесуін есепке алусыз Больцманның кванттық статистикасы көмегімен тік төртбұрышты пішіндегі потенциалдық бір өлшемді көп ойысты өріс бедерінде қимылдайтын әрекеттеспейтін протондардың ансамблінің тұрақты емес статистикалық операторы есептелді. Қабатты кристалдардың кешенді диэлектрикалық өтімділігінің жиілік спектрлері сұйық гелий температурасындағы тығыздық матрица арқылы дәлелденген.

V.A.Kalytka

The quantum mechanical calcalculation of the spectra of the complex dielectric permeability of nanometre layers of crystal hydrates and stratifield silicates

The quantum theory of migrational polarization in condensed mediums in an alternating electric field in the area of low and superlow temperature in the presences of the blocking electrodes is being created. On the base of the joint answer of Lioluvils equation. The stationary Schrödinger’s equation and operation Poison, s equation. Without according of the proton-protonic and proton-phononic interaction with the help of Boltsmanns quantum statistics a nonstationary statistical operator for the ansambler of the interacting protons, moving in single demantion field of a multihole potential modulator surface with a rectangle shape is being calculated. With the help of matryx the density the brecuent spectra of the complex dielectric permeability of stratifield crystals at the temperatures of liquid helium are calculated.