Вестник
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
№ 3 — 1967

УДК 539.2.011

Г. ОЧИРБАТ

К ТЕОРИИ КРИСТАЛЛА ПРИ АБСОЛЮТНОМ НУЛЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Теоретически выводятся некоторые свойства кристалла при абсолютном нуле из самосогласованного уравнения квантовой механики.

Статистическая теория кристалла была разработана А. А. Власовым [1]. Согласно этой теории частицы в кристаллах не обязательно фиксируются в определенных точках пространства, а непрерывно распределены по всему кристаллу. Статистическая теория кристалла описывает основное свойство кристалла — его периодическую структуру, выводит величину периода, амплитуду периодической структуры и т. д.

Для твердого тела при низких температурах могут играть роль квантовые эффекты. Поэтому вопрос о кристаллическом состоянии должен быть исследован в квантовой теории. В настоящей работе ищется основное состояние вещества при заданной плотности частиц исходя из модельного уравнения:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi, \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \int K(|\vec{r} - \vec{r}'|)\,\psi^*(\vec{r}')\,\psi(\vec{r}')\,d\vec{r}', \tag{1}$$

причем $|\psi(\vec{r})|^2$ — плотность числа частиц.

Подобное уравнение может описывать систему бесспиновых частиц, взаимодействующих между собой на далеких расстояниях. Его решение будет представлять физический интерес в случае, если плотность числа частиц

$$\rho = \lim_{V\to\infty} \frac{1}{V} \int_V \psi^*(\vec{r})\,\psi(\vec{r})\,d\vec{r}$$

не очень велика.

Уравнение (1) имеет решение

$$\psi_0(\vec{r}, t) = \psi_0 e^{-i\frac{E}{\hbar}t}, \qquad E = \psi_0^*\psi_0 \int K(|\vec{r} - \vec{r}'|)\,d\vec{r}' = \rho\sigma(0),$$

описывающее однородное распределение частиц, которое соответствует одному из собственных состояний системы. Чтобы ответить на вопрос,

является ли однородное состояние реально реализуемым при заданной плотности частиц, исследуем устойчивость решения $\psi_0(\vec{r}, t)$.

Полагая, что $\psi = \psi_0 + \delta\psi$ и $|\delta\psi| \ll |\psi_0|$, линеаризуем уравнение (1)

$$i\hbar \frac{\partial \delta\psi}{\partial t} = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \delta\psi + \int \psi_0^* K \psi_0' \, dr' \delta\psi + \int \delta\psi'^* K \psi_0' \, dr' \psi_0 + \int \psi_0^* K \delta\psi \, dr' \, \psi_0. \tag{2}$$

Поскольку это уравнение содержит $\delta\psi$, $\delta\psi^*$ одновременно, его необходимо решать совместно с сопряженным ему уравнением.

Подставляя Фурье — разложение искомого решения

$$\delta\psi = \int \delta\psi_{\vec{p}} e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\vec{r} - Et)} dp$$

в (2) и в сопряженное ему уравнение, имеем

$$i\hbar \frac{\partial \delta\psi_{\vec{p}}}{\partial t} = \left[\frac{p^2}{2m} + \rho\sigma(p) \right] \delta\psi_{\vec{p}} + \sigma(p) \rho \delta\psi^*_{-\vec{p}},$$

$$-i\hbar \frac{\partial \delta\psi^*_{-\vec{p}}}{\partial t} = \left[\frac{p^2}{2m} + \rho\sigma(p) \right] \delta\psi^*_{-\vec{p}} + \sigma(p) \rho \delta\psi_{\vec{p}}.$$

Их решением будет [2 — 3]:

$$\delta\psi_{\vec{p}} = \delta\psi_{\vec{p}}(0) \, e^{-\frac{i}{\hbar} E_p t},$$

$$\delta\psi^*_{-\vec{p}} = \frac{\delta\psi_{\vec{p}}(0)}{\rho\sigma(0)} \left[E_{\vec{p}} - \left(\frac{p^2}{2m} + \rho\sigma(0) \right) \right] e^{-\frac{i}{\hbar} E_{\vec{p}} t}, \tag{3}$$

где

$$E_{\vec{p}} = \sqrt{\frac{p^4}{4m^2} + \frac{p^2}{2m} \rho\sigma(p)}, \quad \sigma(p) \text{ — Фурье образ взаимодействия.}$$

Отсюда следует, что однородное состояние неустойчиво, если не выполняется неравенство

$$\frac{p^2}{2m} + 2\rho\sigma(p) > 0 \text{ для всех } p. \tag{4}$$

Аналогичное неравенство в классическом случае имеет вид [1] $\rho\sigma(p) > 0$.

В интересующем нас случае молекулярных сил функция $\sigma(p)$ принимает отрицательные значения в некоторой области изменения $\frac{p}{\hbar}$, близкой к обратному радиусу действия молекулярных сил. Вследствие чего существует некоторая критическая плотность $\rho_{кр}$, такая, что при $\rho > \rho_{кр}$ неравенство (4) уже не имеет места. Это значит, что однородное распределение может быть основным состоянием вещества лишь при плотностях, меньших некоторой $\rho_{кр}$, а в остальных случаях оно метастабильно. Остается предположить, что при плотности большей $\rho_{кр}$, основным состоянием вещества является периодическое распределение.

Следуя [1], ищем периодическое состояние вблизи точки перехода жидкость — кристалл: $\psi_0 = c \exp\left(-i \frac{E_0}{\hbar} t\right)$.

Предположим, что искомое решение $\psi(\vec{r}, E)$ разложимо в этой точке в ряд

$$\psi(\vec{r}, E) = c + \varepsilon^{\frac{1}{n}} \psi_1 + \varepsilon^{\frac{2}{n}} \psi_2 + \ldots, \tag{5}$$

где $E - E_0 = \pm \varepsilon$, $\varepsilon > 0$, а n — целое число.

Подставляя (5) для случая $n=2$ в уравнение (1), получим систему интегро-дифференциальных уравнений

$$L\{\psi_1(\vec{r})\} = 0, \quad L\{\psi_2(\vec{r})\} = f_2(\psi_1) \tag{6}$$

и т. д., где

$$L\{\psi(r)\} = \nabla^2\psi(r) - 2\alpha\rho_0 \int K(|r - r'|)\psi(r')\,dr', \quad \alpha = \frac{2m}{\hbar^2}, \quad \rho_0 = c^2.$$

Здесь $c = c^*$. Если c — комплексное число, то, в силу рекуррентности системы (6), периодическое решение вида (5) должно быть действительной функцией с точностью до несущественного фазового множителя $\exp(i\arg c)$. Непосредственное вычисление показывает, что для остальных значений система уравнений типа (6) неразрешима.

Решение этой системы нормируем так, чтобы на элементарную ячейку периодичности приходилась одна частица, т. е.

$$\rho d^3 = 1. \tag{6'}$$

Рассмотрим линейное уравнение (6). Ищем решение этого уравнения в виде простейшей периодической функции

$$\psi_1(\vec{r}) = A\cos\vec{k}\vec{r}. \tag{7}$$

Подставляя ее в (1), получим уравнение для величины периода

$$k_0^2 + \frac{16\pi}{\hbar^2} m\rho_0 \int_0^\infty K(s)\frac{\sin k_0 s}{k_0 s} s^2\,ds = 0^*. \tag{8}$$

Постоянная A пока остается произвольной, она может определяться из следующих приближений. При бесконечном малом ε величина периода, определяемая из (8), должна согласоваться с плотностью ρ_0:

$$\rho_0 = \frac{1}{d_0^3}.$$

Итак, имеем

$$\frac{3^{3/2}\pi^2\hbar^2}{2m} + \int_0^\infty K(s)\sin\left(\frac{2\pi\sqrt{3}}{d_0}s\right)s\,ds = 0. \tag{9}$$

Аналогичное уравнение в классическом случае имеет вид [1]

$$\frac{3^{1/2}d^2\theta}{2m} + \int_0^\infty K(s)\sin\left(\frac{2\pi\sqrt{3}}{d_0} - s\right)s\,ds = 0.$$

Уравнение (9) при формальном стремлении величины $\hbar \to 0$ переходит в классическое уравнение для случая $\theta = 0$.

---

* Подобное выражение для периода найдено А. А. Власовым как в классическом, так и квантовомеханическом случаях.

Для сил взаимодействия, образующих потенциальную яму, $\sigma(p)$ также образует потенциальную яму. При этом в уравнении (8) k_0 будут действительны, если глубина ямы достаточно велика.

Перейдем к оценке порядка выступающих величин. Для молекулярного взаимодействия выберем потенциал

$$K(r) = \begin{cases} 0 & \text{при} \quad r < a_0 \\ 5{,}38\, u \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{10} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^{6} \right] & \text{при} \quad r > a_0. \end{cases}$$

Здесь параметр a_0 имеет смысл радиуса области, где взаимодействие несущественно. Минимум $K(r)$ равен u и находится в точке $r_{\min} = \left(\frac{10}{6} \right)^{1/4} r_0$.

При этом уравнение (9) будет

$$\frac{\pi^2 \hbar^2}{10{,}7 m r_0^2} + \frac{u}{3^{3/2}} \left(\frac{r_0}{a_0} \right)^4 \sigma'(k') = 0, \tag{10}$$

где

$$\sigma'(k') = \frac{1}{8!} \left(\frac{r_0}{a_0} \right)^4 [(7! - 5!\, k'^2) \sin k' + (6!\, k - 4!\, k'^3) \cos k],$$

$$- \frac{1}{8!} \left(\frac{8!}{4!} - \left(\frac{r_0}{a_0} \right)^4 k'^4 \right) [(3! - k'^2) \sin k' + (2k' - k'^3) \cos k' - k'^4 \operatorname{si} k'],$$

$$k' = k_0 a_0.$$

Для величины период будет иметь значение $d_0 = r_{\min}$, если уравнение (10) допускает решение

$$k' = \frac{2 \cdot 3^{1/2} \pi}{1{,}13} \frac{a_0}{r_0}. \tag{11}$$

Такой корень действительно получится при надлежащем выборе фактора a_0. Выразим $\frac{r_0}{a_0}$ через k' из (11) и подставим его в (10)

$$\frac{\pi^2 \hbar^2}{m r_0^2} + 1{,}9 \cdot 10^4\, u \frac{\sigma'(k')}{k'^4} = 0. \tag{12}$$

Оценка величин в (12): $\frac{\pi^2}{m} \frac{\hbar^2}{r_0^2} \sim 10^{-14}$ *эрг*, $10^4 \quad u \sim 10^{-10}$ *эрг* показывает, что $\frac{\sigma'(k')}{k'^4}$ очень мало ($\sim 10^{-4}$). Значит, искомый корень находится близко к корню классического уравнения $\sigma'(x) = 0$.

На этом основании, разлагая k в ряд по $\hbar$, из (9) найдем

$$d = d_{\text{кл}} \left(1 + \frac{3\pi d_{\text{кл}}}{4m} \frac{\hbar^2}{\int_0^\infty k(s) \cos \left(\frac{2\pi \sqrt{3}}{d_{\text{кл}}} s \right) s^2\, ds} + \ldots \right). \tag{13}$$

Стоящий в знаменателе интеграл пропорционален u, вследствие чего такое разложение перестает быть верным при малых u, т. е. для неглубоких ям. Больше того, начиная с некоторого малого значения $u_{\text{кр}}$, периодическое распределение вовсе перестает существовать: явление это

имеет чисто квантовый характер, так как связано только с конечностью величины $\hbar$.

Принимая во внимание отрицательные значения функции $\frac{\sigma'(k^{-\prime})}{k'^4}$ непревосходящие по модулю $0{,}5\cdot 10^{-2}$, из (12), находим

$$u_{\text{кр}} = \frac{\gamma\hbar^2}{mr_0^2} \sim 10^{-17} \text{ эрг},$$

где γ — численный коэффициент порядка 10^{-1}.

В случае глубоких ям (используя корень уравнения $\sigma'(x)=0$, который приближенно равен 2,8) получаем из (11) $a_0 = 0{,}26\, r_{\min}$.

Поскольку линейная теория верна лишь при бесконечно малом ε, возникает вопрос, сохранятся ли при конечном ε периодический характер решения и если сохраняется, то как определяется его период и амплитуда. Чтобы ответить на этот вопрос, рассмотрим нелинейную теорию.

С учетом (5) плотность искомой структуры будет зависеть от ε. Тогда в силу (6′) величина периода тоже будет зависеть от ε, т. е.

$$k = k_0 + k_1 \varepsilon^{1/2} + \ldots \tag{14}$$

Учитывая это и используя (7), мы можем последовательно находить более высокие приближения, так как в силу рекуррентности системы (6) каждое n-ное уравнение выражается только через все предыдущие приближения:

$$L\{\psi_n\} = f_n(\psi_1, \ldots, \psi_{n-1}).$$

Так, из второго уравнения системы (6) в качестве его условия разрешимости находим, что $k_1=0$ и

$$\psi_2(\vec{r}) = A_0^{(2)} + A_1^{(2)}\psi_1 + A_2^{(2)}\cos 2\vec{k}\vec{r}, \tag{15}$$

где $A_1^{(3)}$ новая, пока неизвестная постоянная

$$A_0^{(2)} = \frac{\left(\sigma(k_0) + \frac{1}{2}\sigma(0)\right)A^2 \pm 1}{-2\sigma(0)c},$$

$$A_2^{(2)} = \frac{\alpha c\left(\sigma(k_0) + \frac{1}{2}\sigma(2k_0)\right)A^2}{-4k_0^2 - 2\alpha\rho_0\sigma(2k_0)}. \tag{16}$$

Из (6′) находим

$$k_2 = \pm\frac{\alpha}{2k_0 + 2\alpha\rho_0\sigma'(k_0)}\left\{-\frac{2\sigma(k_0)}{\sigma(0)} + A^2\left[-\frac{2\sigma^2(k_0)}{\sigma(0)} + \right.\right.$$
$$\left.\left. + \frac{\sigma(k_0)(4\sigma(2k_0) - 7\sigma(k_0))}{4\sigma(k_0) - \sigma(2k_0)}\right]\right\}$$

и

$$\psi_3(\vec{r}) = A_0^{(3)} + A_1^{(3)}\cos\vec{k}\vec{r} + A_2^{(3)}\cos 2\vec{k}\vec{r} + A_3^{(3)}\cos 3\vec{k}\vec{r},$$

где $A_1^{(3)}$ — произвольная постоянная. $A_0^{(3)}$, $A_2^{(3)}$ пропорциональны $A_1^{(2)}$. При каждом приближении условие разрешимости позволяет находить одну неизвестную k_i, зато появляется новая неизвестная $A_1^{(n)}$. Однако их можно

определить, если потребовать, чтобы значение плотности ρ согласовалось с величиной периода. С учетом начальных трех приближений находим

$$\rho = \frac{1}{V}\int\limits_V \psi^2 d\vec{r} = \rho_0 + \varepsilon\rho_1 + \varepsilon^{3/2}\rho_3 + \ldots, \tag{17}$$

где

$$\rho_1 = \frac{\left(\sigma(k_0) - \frac{1}{2}\sigma(0)\right)A^2}{-\sigma(0)} \pm \frac{1}{\sigma(0)}, \quad \rho_3 = \frac{2}{V}\int\limits_V (c\,\psi_3 + \psi_1\psi_2)\,d\vec{r}.$$

Используя (14) и учитывая, что $k_1 = 0$, выразим ρ через k_i из (6'):

$$\rho = \frac{1}{d^3} = \rho_0 + \varepsilon\rho_1 + \varepsilon^{3/2}\rho_3 + \ldots, \tag{18}$$

где

$$\rho_1 = \frac{3\rho_0}{k_0}k_2, \qquad \rho_3 = \frac{3\rho_0}{k_0}k_3, \ \ldots$$

Сравнивая в обоих выражениях плотности и коэффициенты при одинаковых степенях ε, получим дополнительные уравнения для $A_1^{(n)}$. Так, для $A_1^{(1)} = A$

$$\left[\frac{k_0}{3\rho_0}\,\frac{\sigma(k_0) - \frac{1}{2}\sigma(0)}{-\sigma(0)} + \left(-\frac{\sigma^2(k_0)}{\sigma(0)} + \frac{\sigma(k_0)\,(4\sigma(2k_0) - 7\sigma(k_0))}{4\sigma(k_0) - \sigma(2k_0)}\right)\right]A^2 =$$

$$= \pm\left(\frac{k_0}{3\sigma(0)\,\rho_0} + \frac{\alpha}{k_0 + \alpha\rho_0\,\sigma'(k_0)}\,\frac{\sigma(k_0)}{\sigma(0)}\right). \tag{19}$$

Отсюда определяется выбор знака у ε в (5) как условие действительности решения. В случае молекулярных сил, учитывая, что в (19) $\sigma(0) > 0$ и $\sigma(k_0)$ близко к корню уравнения $\sigma(x) = 0$, нетрудно установить $E = E_0 - \varepsilon$, $\varepsilon > 0$. Это означает, что по сравнению с исходным однородным распределением с плотностью ρ_0 периодическое распределение соответствует более низким состояниям в энергетическом отношении. Кроме того, $\rho > \rho_0$ хотя бы при малом ε. А в случае однородного состояния, наоборот, более высокая плотность (при $\sigma(0) > 0$) всегда отвечает энергетически более высокому состоянию. Поэтому при $\rho > \rho_0$ энергетически выгодным является периодическое состояние.

Переходим к определению $A_1^{(2)}$. В (17) ρ_3 пропорционально $A_1^{(2)}$, в (18) ρ_3 пропорционально k_3. Следовательно, $s_1 A_1^{(2)} + D_1 k_3 = 0$, где s_1, D_1 — некоторые постоянные. Как указано выше, k_3 определяется из условия разрешимости уравнения, которое имеет вид $D_2 k_3 + s_2 A_1^{(2)} = 0$. Отсюда $A_1^{(2)} = k_3 = \rho = 0$ при $s_1 D_2 - s_2 D_1 \neq 0$. В соответствии с этим (15) и (16) окончательно принимают вид

$$\psi_2(\vec{r}) = A_0^{(2)} + A_2^{(2)}\cos 2\vec{k}\vec{r},$$

$$\psi_3(\vec{r}) = A_1^{(3)}\cos\vec{k}\vec{r} + A_3^{(3)}\cos 3\vec{k}\vec{r}.$$

Далее, исходя из конкретной формы решений первых двух уравнений (6), можем доказать по индукции, что вообще $k_{2n+1} = 0$, $A_1^{(2n)} = 0$. В соответствии с этим ψ_{2n}, ψ_{2n+1} имеют вид

$$\psi_{2n} = A_0^{(2n)} + A_2^{(2n)} \cos 2\vec{k}\vec{r} + \ldots + A_{2n}^{(2n)} \cos 2n\vec{k}\vec{r},$$

$$\psi_{2n+1} = A_1^{(2n+1)} \cos \vec{k}\vec{r} + A_3^{(2n+1)} \cos 3\vec{k}\vec{r} + \ldots + A_{2n+1}^{(2n+1)} \cos (2n+1)\vec{k}\vec{r}.$$

Таким образом, формальное решение (5) получено в виде

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon^{2n} \sum_{m=0}^{n} A_{2m}^{(2n)} \cos 2m\vec{k}\vec{r} + \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon^{\frac{2n+1}{2}} \sum_{m=0}^{n} A_{2m+1}^{(2n+1)} \cos (2m+1)\vec{k}\vec{r}. \tag{20}$$

В случае сходимости такой ряд будет выражать, очевидно, периодическую функцию из-за периодичности каждой функции.

Отметим, что ряд (20) по структуре похож на соответствующий ряд, полученный в [1]. Используя метод доказательства сходимости аналогичного ряда в [1], можно установить сходимость ряда (20).

Наконец, для выражений ρ и d имеем ряды по целым степеням ε: $\rho = \rho_0 + \rho_1\varepsilon + \ldots$, $d = d_0 + d_1\varepsilon + \ldots$

Мы имели дело с одномерным случаем. Все изложенное выше без существенного изменения распространяется на трехмерный случай.

Рассмотрим структуру кубической симметрии. Первое приближение ищем в виде

$$\psi_1(\vec{r}) = \frac{A}{4} \cos \lambda x \cos \lambda y \cos \lambda z, \quad \lambda = \lambda_0 + \lambda_1 \varepsilon^{1/2}. \tag{21}$$

Подставляя (21) в первое уравнение системы (6), получим уравнение (8) где k_0 заменено выражением $\sqrt{3}\,\lambda_0$

$$(\sqrt{3}\,\lambda_0)^2 + 2\alpha\rho_0 \int_0^{\infty} K(s) \frac{\sin(\sqrt{3}\,\lambda_0 s)}{\sqrt{3}\,\lambda_0 s} s^2\, ds = 0.$$

Из второго уравнения системы (6) установим, что оно разрешимо при $\lambda_1 = 0$, и получим ψ_2 в виде тригонометрического многочлена, в котором коэффициент $A_{mnl}^{(2)}$ у отдельной гармоники $\cos\lambda(mx + ny + lz)$ соответственно равен

$$A_{222}^{(2)} = \frac{\frac{1}{2}\alpha c(\sigma\sqrt{12}\,\lambda_0) + 2\sigma(\sqrt{3}\,\lambda_0))\,A^2}{-(\sqrt{12}\,\lambda_0)^2 - 2\alpha\rho_0\sigma(\sqrt{12}\,\lambda_0)} = A_{2\bar{2}2}^{(2)} = A_{222}^{(2)} = A_{2\bar{2}2}^{(2)} \text{ и т. д.} \tag{22}$$

Здесь симметрия коэффициентов говорит о том, что полученное решение подобно (21) обладает кубической симметрией. Используя (21) и (22) и учитывая что $\lambda_1 = 0$, находим из второго уравнения системы (6)

$$\lambda_2 = \pm \frac{\alpha}{2(3\lambda_0 + \alpha\rho_0\sqrt{3}\,\sigma'(\sqrt{3}\,\lambda_0))} \left\{ \frac{2\sigma(\sqrt{3}\,\lambda_0)}{\sigma(0)} + \frac{A^2}{16}[2\sigma(0) + \ldots] \right\}.$$

Неизвестную же величину A можно определить, как и выше, согласуя (21) с величиной плотности.

Итак, получено уравнение для A

$$\left\{\frac{3\lambda_0 + \alpha\rho_0\sqrt{3}\,\sigma'(\sqrt{3}\,\lambda_0)}{3\alpha\rho_0}\;\frac{\sigma(\sqrt{3}\,\lambda_0) - \frac{3}{2}\,\sigma(0)}{2\sigma(0)} + \ldots\right\} A^2 =$$

$$= \pm\left\{\frac{2\sigma(\sqrt{3}\,\lambda_0)}{\lambda_0\,\sigma(0)} + \ldots\right\}.$$

Дальше из этого уравнения при указанных условиях можно показать энергетическую предпочтительность рассматриваемой структуры. Можно формально продолжать процесс нахождения высших приближений (хотя из-за быстрого нарастания числа гармоник вычисление становится более громоздким), но в этом нет надобности, так как высшие приближения ничего нового не дают.

В заключение автор выражает глубокую благодарность проф. А. А. Власову за предложенную тему и руководство работой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Власов А. А. Теория многих частиц. М., Гостехиздат, 1950; Статистические функции распределения. М., «Наука», 1966.
2. Боголюбов Н. Н. «Изв. АН СССР», сер. физич., 11, 77, 1947.
3. Андреев А. Н. Диссертация. МОПИ, 1955.

Поступила в редакцию
18. 10 1965 г.

Кафедра
теоретической физики