Вестник
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
№ 4 — 1967

УДК 539.2.01

В. А. ГОЛОВКО

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ КРИСТАЛЛА

Рассмотрен новый способ решения уравнения Власова для кристалла. Преимущество данного способа состоит в том, что он позволяет в некоторых случаях получить решение этого уравнения для произвольных температур в конечном виде, не содержащем рядов. В других случаях решение уравнения находится в виде ряда по некоторому малому параметру, не содержащему температуру. Данный способ позволяет связать решения, полученные Власовым для двух предельных случаев.

В работах Власова * на основе уравнения для функции распределения получено нелинейное интегральное уравнение, которому должна удовлетворять плотность среды $\rho(\vec{r})$

$$\rho(\vec{r}) = C \exp\left[-\frac{1}{\theta}\int\limits_{(\infty)} K(|\vec{r}-\vec{r}'|)\,\rho(\vec{r}')\,d\vec{r}'\right], \qquad (1)$$

где $K(|\vec{r}-\vec{r}'|)$ — потенциальная энергия взаимодействия между частицами, образующими среду, ϑ — абсолютная температура (в энергетических единицах), C — некоторая постоянная. Плотность нормирована на число частиц в единице объема; среда предполагается неограниченной в пространстве.

Власов показал, что при определенных предположениях и достаточно низких температурах уравнение (1) имеет периодические решения. Им получены решения этого уравнения для температуры, равной нулю, а также для температур, близких к той температуре, при которой появляются периодические решения этого уравнения (температура кристаллизации). Но остается невыясненным вопрос о поведении плотности во всем интервале температур, и поэтому неизвестно, каким образом одно решение переходит в другое. Выяснение этих вопросов позволило бы сделать дальнейшие шаги в статистической теории кристалла и дало бы новые возможности в сопоставлении теории и эксперимента. Кроме того, решение уравнения (1), полученное Власовым для температур, близких к температуре кристаллизации, представляет собой разложение в ряд по температуре; поэтому исследование этого решения затруднительно.

* А. А. Власов. Теория многих частиц. М., ГИТТЛ, 1950.

В настоящей работе рассматривается новый способ решения уравнения (1). Данный способ позволяет в некоторых случаях получить решение этого уравнения в конечном виде, не содержащем рядов и определяющем плотность при произвольной температуре. В других случаях можно получить решение уравнения в виде ряда по некоторому малому параметру. Преимущество получаемых рядов по сравнению с указанными выше состоит в том, что параметр разложения не содержит температуру, и поэтому эти решения можно исследовать в широком интервале температур.

Следует отметить, что благодаря наличию произвольной постоянной C уравнение (1) всегда имеет решение, представляющее собой равномерное распределение ($\rho = \text{const}$). При низких температурах, когда имеется периодическое решение этого уравнения, такое равномерное распределение соответствует переохлажденной жидкости.

В настоящей работе сначала будут рассмотрены решения уравнения (1), которые зависят только от одной координаты; такие решения будем называть одномерным кристаллом. Затем будет рассмотрен обычный трехмерный случай.

Одномерный кристалл. Точное решение

Периодическое решение уравнения (1) ищем в виде ряда Фурье

$$\rho(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} a_n e^{inax}. \tag{2}$$

Если подставить это выражение в уравнение (1) и приравнять Фурье-компоненты правой и левой частей, то получаем систему уравнений для

$$a_n = \frac{C}{2\pi}\int_0^{2\pi} \exp\left[-\frac{1}{\theta}\sum_{l=-\infty}^{+\infty} \sigma_{al} a_l e^{il\xi} - in\xi\right] d\xi, \quad n = 0, \pm 1, \ldots a_n, \tag{3}$$

где

$$\sigma_k = \int_{(\infty)} K(|\vec{r}|)\, e^{ikx} d\vec{r}. \tag{4}$$

Эта система нелинейных уравнений содержит период кристалла (равный $2\pi/a$) в качестве параметра.

Предположим теперь, что $\sigma_{na} = 0$ ($n = \pm 2, \pm 3, \ldots$). В частном случае эти соотношения будут иметь место, если $\sigma_k = 0$ при $|k| > k_m$ и величина a удовлетворяет неравенству $|a| > k_m/2$.

При этих предположениях в показателях экспонент в уравнениях (3) останутся лишь слагаемые с $l=0$, ± 1. Выберем систему координат так, чтобы a_1 (а следовательно, и a_{-1}, так как в силу действительности $\rho(x)$ имеет место соотношение $a_{-n} = a_n^*$) была действительной величиной; постоянный сомножитель $\exp(-\sigma_0 a_0/\vartheta)$ включим в C. Тогда эти уравнения можно записать в виде

$$a_n = \frac{C}{\pi}\int_0^{\pi} \exp\left(-\frac{2}{\theta}\sigma_a a_1 \cos\xi\right)\cos n\xi\, d\xi, \quad n = 0, \pm 1, \ldots.$$

Интегралы в этих соотношениях выражаются через функции Бесселя мнимого аргумента:

$$a_n = CI_n(-2\sigma_a a_1/\theta), \qquad n = 0, \pm 1, \ldots. \tag{5}$$

Постоянная C определяется условием нормировки, т. е. заданием средней плотности a_0

$$C = \frac{a_0}{I_0(-2\sigma_a a_1/\theta)}.$$

Связь между величинами a и a_1 находится из соотношения, которое получается из уравнений (5) при $n=1$

$$a_1 I_0(-2\sigma_a a_1/\theta) = a_0 I_1(-2\sigma_a a_1/\theta). \tag{6}$$

Ряд (2) в данном случае нетрудно просуммировать. Но можно также найти $\rho(x)$, непосредственно используя уравнение (1). В результате получаем

$$\rho(x) = \frac{a_0}{I_0(-2\sigma_a a_1/\theta)} \exp\left(-2\,\frac{\sigma_a a_1}{\theta}\cos ax\right). \tag{7}$$

Формулы (6) и (7) в рассматриваемом случае дают точное решение уравнения (1). Соотношение (6) определяет величину a_1, которая входит в выражение для плотности (7).

Исследуем соотношение (6). Это соотношение всегда выполняется, если $a_1=0$. Сравнивая знаки правой и левой частей, легко установить, что оно может иметь решение $a_1 \neq 0$ лишь в том случае, если $\sigma_a<0$. Введя обозначение $z=-2\,\sigma_a a_1/\vartheta$, перепишем выражение (6) следующим образом:

$$zI_0(z) = -\frac{2\sigma_a}{\theta}\,a_0 I_1(z).$$

Используя известные свойства функций Бесселя мнимого аргумента ($I_0(x)>I_1(x)$, $I_0 \approx 1$ и $I_1 \approx x/2$ при $x \to 0$, $I''_0(x)>0$ и $xI''(x)>0$, $xI'_1(x)>0$ при $x \neq 0$), можно установить, что если

$$\theta < -\sigma_a a_0, \tag{8}$$

то последнее уравнение имеет кроме решения $z=0$ еще два действительных решения, не равных нулю и отличающихся друг от друга лишь знаком. Если же неравенство (8) не выполняется, то это уравнение имеет лишь одно действительное решение $z=0$. Это неравенство представляет собой условие существования периодических решений уравнения (1) с данным периодом $2\pi/a$. Оно совпадает с критерием, полученным Власовым.

Вблизи тех температур, когда неравенство (8) приближенно превращается в равенство, величина a_1 мала. В этом случае можно воспользоваться выражениями для I_0 и I_1 при малых значениях аргумента. В результате получаем приближенную формулу

$$a_1^2 = -\frac{2\theta}{\sigma_a^2}(\theta + a_0\sigma_a). \tag{9}$$

Рассмотрим низкие температуры. В дальнейшем будем считать $a_1>0$; знак a_1 зависит от выбора системы координат. Используя известные асимптотические формулы для функций Бесселя мнимого аргумента при больших значениях аргумента, из выражения (6) можно получить

$$a_1 = a_0 + \frac{\theta}{4\sigma_a} - \frac{3\theta^2}{32\sigma_a^2 a_0} + \ldots . \qquad (10)$$

Рассмотрим в этом случае непосредственно выражение (7). Подставляя сюда асимптотическое значение $I_0(z)$ для больших z, получаем, что при $\vartheta \approx 0$

$$\rho(x) \approx 2a_0 (-\pi\sigma_a a_1/\theta)^{1/2} \exp\left[2 \frac{\sigma_a a_1}{\theta} (1 - \cos ax)\right].$$

Если $\cos ax$ не равен единице, то это выражение стремится к нулю при $\vartheta \to 0$ (напомним, что $\sigma_a < 0$). Если же $\cos ax = 1$, то это выражение стремится к бесконечности. Интеграл от плотности $\rho(x)$ по промежутку, равному периоду рассматриваемой структуры $2\pi/a$, всегда равен $2\pi a_0/a$. Отсюда следует, что при $\vartheta \to 0$

$$\rho(x) \to \frac{2\pi a_0}{a} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta(x - 2\pi n/a).$$

В этом случае плотность $\rho(x)$ представляет собой δ-функции, пики которых расположены на расстоянии $2\pi/a$ друг от друга. Это совпадает с результатом, полученным Власовым.

Таким образом, в двух предельных случаях получаются результаты Власова (см. стр. 62): появление периодических решений уравнения (1) с периодом $2\pi/a$ при $\vartheta = -\sigma_a a_0$, δ-образная плотность при $\vartheta = 0$.

Рассмотренным методом можно пользоваться и в том случае, если несколько первых σ_{na} отличны от нуля, а остальные равны нулю. В этом случае формулы получаются более сложными; вместо одного уравнения (6) будем иметь систему нескольких уравнений.

Одномерный кристалл. Приближенное решение

Предположим теперь, что σ_{na} ($n = \pm 2, \pm 3, \ldots$) не равны строго нулю, но малы по сравнению с σ_a. Будем писать $\beta\sigma_{na}$ вместо σ_{na} ($n = \pm 2, \pm 3, \ldots$), предполагая $\beta \ll 1$. Как и в предыдущем разделе, считаем a_l действительной величиной и постоянный сомножитель $\exp(-\sigma_0 a_0/\vartheta)$ включаем в C. Рассмотрим первую поправку к a_n, пропорциональную β. Разлагая подынтегральные выражения в (3) в ряд по β и ограничиваясь членами, пропорциональными β, получаем

$$a_n = \frac{C}{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp\left(-\frac{2}{\theta} \sigma_a a_1 \cos \xi\right) \cos n\xi d\xi -$$

$$- \beta \frac{C}{2\pi\theta} \sum_{l \neq 0, \pm 1} \sigma_{al} a_l \int_0^{2\pi} \exp\left(-\frac{2}{\vartheta} \sigma_a a_1 \cos \xi\right) \cos (n - l) \xi d\xi, \quad n = 0, \pm 1, \ldots$$

Решение этих уравнений ищем в виде

$$a_n = a_n^{(0)} + \beta a_n^{(1)}, \qquad C = C_0 + \beta C_1,$$

пренебрегая более высокими степенями β.

Для $a_n^{(0)}$ получаем результаты предыдущего раздела. В следующем приближении путем несложных преобразований находим

$$a_n^{(1)} = \frac{C_1}{C_0} a_n^{(0)} - \frac{\sigma_a}{\theta} a_1^{(1)} (a_{n-1}^{(0)} + a_{n+1}^{(0)}) - \frac{1}{\theta} \sum_{l=2}^{\infty} \sigma_{a l} a_l^{(0)} (a_{n-l}^{(0)} + a_{n+l}^{(0)}),$$

$$n = 0, \pm 1, \ldots . \qquad (11)$$

Здесь все выражено через $a_n^{(0)}$ с помощью формул предыдущего раздела. Нормировка не зависит от β, и поэтому $a_0^{(1)} = 0$. Полагая в выражении (11) $n = 0$, определяем C_1. При $n = 1$ получаем уравнение для определения $a_1^{(1)}$.

Подобным образом можно найти и другие члены разложений по β.

Трехмерный кристалл

Трехмерные периодические решения уравнения (1) ищем в виде

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{n,l,m=-\infty}^{+\infty} a_{nlm} e^{inax+ilby+imcz}.$$

Здесь предполагается, что векторы $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$, характеризующие периодичность кристалла, взаимно перпендикулярны; оси координат выбраны вдоль этих векторов. Подставим это выражение в уравнение (1) и приравняем Фурье-компоненты правой и левой частей; в результате получаем систему уравнений для a_{nlm}:

$$a_{nlm} = \frac{C}{8\pi^3} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp\left[-\frac{1}{\theta} \sum_{n',l',m'} a_{n'l'm'} \sigma(n'a, l'b, m'c) e^{in'\xi_1 + il'\xi_2 + im'\xi_3} - \right.$$

$$\left. - in\xi_1 - il\xi_2 - im\xi_3 \right] d\xi_1 d\xi_2 d\xi_3, \quad n, l, m = 0, \pm 1, \ldots , \qquad (12)$$

где

$$\sigma(na, lb, mc) = \int_{(\infty)} K(|\vec{r}|) \exp(inax + ilby + imcz)\, d\vec{r}.$$

В последнем соотношении преобразуем подынтегральное выражение, направив ось x вдоль вектора с компонентами $\{na, lb, mc\}$. Теперь легко видеть, что величина $\sigma(na, lb, mc)$ совпадает с σ_k (4), где $k = (n^2a^2 + l^2b^2 + m^2c^2)^{1/2}$.

Система уравнений (12) значительно упрощается, если сделать предположения, подобные тем, которые были сделаны в первом разделе. А именно, будем считать, что величина σ_k, где $k = (n^2a^2 + l^2b^2 + m^2c^2)^{1/2}$, отлична от нуля только в том случае, если все n, l, m равны нулю либо из трех чисел n, l, m одно равно единице, а остальные два равны нулю. Это налагает некоторые условия на вид функции σ_k и на область рассматриваемых значений величин a, b, c.

Выбираем начало системы координат так, чтобы величины a_{100}, a_{010}, a_{001} были действительны. Постоянный и одинаковый во всех уравнениях (12) множитель включаем в C. Подобно тому, как это сделано в первом разделе, систему уравнений (12) в данном случае можно представить в виде

$$a_{nlm} = C I_n(-2\sigma_a a_{100}/\theta)\, I_l(-2\sigma_b a_{010}/\theta)\, I_m(-2\sigma_c a_{001}/\theta),$$

$$n, l, m = 0, \pm 1, \ldots .$$

Величина C выражается через среднюю плотность a_{000} с помощью соотношения

$$a_{000} = CI_0(-2\sigma_a a_{100}/\theta)\, I_0(-2\sigma_b a_{010}/\theta)\, I_0(-2\sigma_c a_{001}/\theta). \tag{13}$$

Связь между a, b, c и a_{100}, a_{010}, a_{001} дается системой уравнений

$$\begin{aligned} a_{100} I_0(-2\sigma_a a_{100}/\theta) &= a_{000} I_1(-2\sigma_a a_{100}/\theta), \\ a_{010} I_0(-2\sigma_b a_{010}/\theta) &= a_{000} I_1(-2\sigma_b a_{010}/\theta), \\ a_{001} I_0(-2\sigma_c a_{001}/\theta) &= a_{000} I_1(-2\sigma_c a_{001}/\theta). \end{aligned} \tag{14}$$

Плотность $\rho(\vec{r})$ в рассматриваемом случае имеет простой вид:

$$\rho(\vec{r}) = C\exp\left[-\frac{2}{\theta}\sigma_a a_{100}\cos ax - \frac{2}{\theta}\sigma_b a_{010}\cos by - \frac{2}{\theta}\sigma_c a_{001}\cos cz\right]. \tag{15}$$

Таким образом, формулы (13), (14), (15) дают в рассматриваемом случае точное решение уравнения (1).

Каждое из уравнений (14) имеет тот же вид, что и уравнение (6). Поэтому для них имеют место результаты, полученные в первом разделе. В частности, величины a_{100}, a_{010}, a_{001} могут быть отличны от нуля только в том случае, если температура и каждая из величин σ_a, σ_b, σ_c удовлетворяет неравенству типа (8). При достаточно высоких и достаточно низких температурах можно пользоваться выражениями, подобными соответственно выражениям (9) или (10). Во всех этих формулах надо только вместо a_1 подставить a_{100}, a_{010} либо a_{001}, вместо σ_a подставить соответственно σ_a, σ_b, либо σ_c, а вместо a_0 подставить a_{000}. При $\theta \to 0$ получаем

$$\rho(\vec{r}) \to \frac{8\pi^3}{abc} a_{000} \sum_{n,l,m=-\infty}^{+\infty} \delta(x - 2\pi n/a)\,\delta(y - 2\pi l/b)\,\delta(z - 2\pi m/c).$$

Если σ_k удовлетворяет принятым выше предположениям приближенно, можно применять метод последовательных приближений, как это сделано для одномерного кристалла.

Периоды кристалла можно связать со средней плотностью. Пусть элементарная ячейка кристалла содержит одну частицу. Объем одной элементарной ячейки равен $8\pi^3/abc$. Поэтому находим, что средняя плотность $\rho_{ср}$ (равная a_{000}) и периоды кристалла удовлетворяют соотношению

$$8\pi^3\rho_{ср}/abc = 1. \tag{16}$$

Этот результат можно получить и из выражения (15), если проинтегрировать это выражение по объему одной элементарной ячейки. Легко видеть, что получаемый интеграл равен $8\pi^3 a_{000}/abc$; отсюда следует (16).

Периоды кристалла зависят от внешних напряжений (здесь говорится о внешних условиях, имея в виду тот факт, что неограниченный кристалл является идеализацией кристалла большого объема). Если внешние напряжения таковы, что кристалл имеет кубическую симметрию, то выражение (16) упрощается:

$$8\pi^3\rho_{ср}/a^3 = 1.$$

В этом случае можно непосредственно выразить температуру кристаллизации через среднюю плотность, используя неравенство (8)

$$\theta_{кр} = -\rho_{ср}\sigma(2\pi\rho_{ср}^{1/3}),$$

где $\sigma(k)$ обозначает то, что ранее обозначалось σ_k.

В заключение я выражаю искреннюю благодарность проф. А. А. Власову за постановку вопроса и обсуждения.

Поступила в редакцию
21. 4 1966 г.

Кафедра
теоретической физики