

Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 5 — 1968

УДК 536.758

Я. П. ТЕРЛЕЦКИЙ, В. И. ЗУБОВ

К КВАЗИРАВНОВЕСНОЙ ТЕОРИИ КРИСТАЛЛА

Кристаллическое состояние рассматривается как квазиравновесное, выводится приближенное уравнение для одночастичных функций распределения отдельных атомов. Исследуются непериодические решения полученного уравнения, вычисляются термодинамические функции и анализируются условия равновесия. Производится сравнение с результатами, полученными в теории самосогласованного поля, дополненной правилом, исключаящим «энергию самовоздействия».

Введение

Идея описывать кристаллическую фазу пространственно-периодической функцией плотности была эффективно использована еще в 1936 г. [1]. Статистический смысл плотности в этой работе, однако, не уточнялся. В работах [2, 3] кристалл описывался периодической функцией распределения, подчиняющейся кинетическому уравнению самосогласованного поля. В более поздних работах, опирающихся на уравнение самосогласованного поля Власова, выводимое из цепочки уравнений Боголюбова [4], кристалл отождествлялся с периодическими решениями для одночастичной функции распределения, подчиняющейся уравнению самосогласованного поля исправленному с учетом непроницаемости частиц [5, 6]. Наибольшие успехи в этом направлении достигнуты в работах [7—9], в которых было показано, что модифицированный метод самосогласованного поля, дополненный правилом, исключаящим энергию действия частицы самой на себя, позволяет не только построить удовлетворительную теорию кристаллического состояния, но и получить некоторые качественные выводы для жидкой и газообразной фазы.

Поскольку в работах [5—9] для одночастичной функции используется уравнение, вытекающее в некотором приближении из цепочки уравнений Боголюбова, постольку используемая в них одночастичная функция, представляющая собой плотность вероятности одной частицы, находится в заданной фазовой точке

$$W_k(\vec{r}_k, \vec{p}_k) = \int D d\vec{r}_1 d\vec{p}_1 \dots d\vec{r}_{k-1} d\vec{p}_{k-1} d\vec{r}_{k+1} d\vec{p}_{k+1} \dots d\vec{r}_N d\vec{p}_N \quad (1)$$

(где $D(\vec{r}_1, \vec{p}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_N)$ — N -частичная плотность вероятности), пропорциональна средней плотности числа частиц

$$\bar{v}(\vec{r}, \vec{p}) = \overline{\sum_{k=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_k) \delta(\vec{p} - \vec{p}_k)}.$$

Действительно, при выводе из уравнения Лиувилля цепочки уравнений Боголюбова $D(\vec{r}_1, \vec{p}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_N)$ полагается симметричной и поэтому все W_k одинаковы, в силу чего

$$\bar{v}(\vec{r}, \vec{p}) = \sum_{k=1}^N W_k(\vec{r}, \vec{p}) = N W_1(\vec{r}, \vec{p}).$$

Однако если пространственно-периодическая средняя плотность числа частиц может изображать кристалл, то пространственно-периодические плотности вероятности, одинаковые для всех частиц, отнюдь не соответствуют кристаллической структуре, ибо при этом имеется значительная вероятность, что в одних узлах находится несколько атомов, а в других — ни одного. С этим противоречием, очевидно, связан и тот недостаток теории самосогласованного поля [2, 3], при котором правильное выражение для средней энергии может быть в ней получено лишь при использовании дополнительного правила, выбрасывающего «энергию самовоздействия» частицы. В работах И. П. Базарова [8, 9] была показана эквивалентность стационарного уравнения Власова некоторой вариационной задаче. Это позволило разработать способ устранения для кристалла указанного дефекта, сводящийся к обрезанию снизу интеграла, выражающего среднюю потенциальную энергию системы, причем параметр обрезания определяется решением вариационной задачи.

Отмеченный недостаток устраняется автоматически, если одночастичные функции плотности вероятности считать различными для каждой из частиц неперіодическими функциями (в кристалле каждая частица находится в окрестности своего узла и практически не переходит в другие узлы). В этом случае сумма сингулярно-подобных функций плотности вероятности W_k образует периодическую среднюю плотность числа частиц $\bar{v}(\vec{r}, \vec{p})$, если максимум каждой W_k расположен в узле номера k кристаллической решетки. Очевидно, при таком выборе W_k вблизи каждого узла находится лишь одна частица. Исправленная таким образом картина кристалла несовместима, однако, с допущением о симметрии N -частичной плотности вероятности, а следовательно, и с представлением об абсолютном термодинамическом равновесии, поскольку термодинамически равновесное состояние описывается симметричной фазовой функцией распределения Гиббса. Теория, приводящая к подобной картине, не может быть получена из цепочки уравнений Боголюбова, так как последние выводятся в предположении симметричности N -частичной функции распределения. Она может быть построена лишь как квазиравновесная теория, уравнения которой выводятся непосредственно из уравнения Лиувилля с использованием упрощающих предположений.

Ниже развивается простейший вариант такой теории для идеальных кристаллических структур.

§ 1. Вывод основного уравнения

Проинтегрируем по всем координатам и импульсам, за исключением координаты \vec{r}_i и импульса \vec{p}_i i -той частицы, левую и правую часть уравнения Лиувилля

$$\frac{\partial D}{\partial t} = [H, D] \equiv \sum_{k=1}^N \left\{ -\frac{\vec{p}_k}{m} \nabla_{r_k} D + \sum_{j \neq k} \nabla_{r_k} \Phi_{kj} \nabla_{p_k} D \right\}$$

для системы N одинаковых частиц, попарно взаимодействующих друг с другом посредством потенциала $\Phi_{kj} = \Phi(|\vec{r}_k - \vec{r}_j|)$. В результате получим систему уравнений для одночастичных плотностей вероятности (1)

$$\frac{\partial W_i}{\partial t} + \frac{\vec{p}_i}{m} \nabla_{r_i} W_i - \sum_{j=1}^N (1 - \delta_{ij}) \int \nabla_{r_i} \Phi_{ij} \nabla_{p_i} W_{ij} d\vec{r}_j d\vec{p}_j = 0, \quad (2)$$

где $W_{ij}(\vec{r}_i, \vec{p}_i, \vec{r}_j, \vec{p}_j, t)$ — двухчастичная плотность вероятности, т. е. интеграл от D по всем координатам и импульсам, кроме $\vec{r}_i, \vec{p}_i, \vec{r}_j, \vec{p}_j$, а δ_{ij} — символ Кронекера. Множитель $(1 - \delta_{ij})$ показывает, что суммирование ведется по всем j , кроме $j = i$. Из системы уравнений (2), как хорошо известно (см. [10]), получается первое уравнение из цепочки Боголюбова, если положить $W_i = W_1$ и все $W_{ij} = W_{12}$. Мы, однако, не будем делать этого предположения, так как D не считаем симметричной и будем исходить непосредственно из системы уравнений (2).

Система уравнений (2) не является замкнутой: она содержит N одночастичных и $\frac{N(N-1)}{2}$ двухчастичных функций, причем для последних также можно составить систему уравнений, которая будет содержать трехчастичные функции и т. д., т. е. можно построить цепочку систем уравнений. Для вывода из этой цепочки приближенного замкнутого уравнения необходимы, так же как и в случае цепочки уравнений Боголюбова, упрощающие предположения, обрывающие эту цепочку.

Сформулируем упрощающие предположения, достаточные для построения, квазиравновесной теории идеального кристалла.

1. Предположим, что двухчастичные функции мультипликативны:

$$W_{ij}(\vec{r}_i, \vec{p}_i, \vec{r}_j, \vec{p}_j, t) = W_i(\vec{r}_i, t) W_j(\vec{r}_j, \vec{p}_j, t). \quad (3)$$

Это условие является хорошим приближением, если одночастичные функции не перекрываются и каждый атом движется в поле, создаваемом сразу всеми окружающими его атомами.

2. Будем считать состояние настолько медленно изменяющимся со временем, что функции W_i можно считать не зависящими от времени, т. е. положим

$$\frac{\partial W_i}{\partial t} = 0. \quad (4)$$

Это допущение вполне обосновано, если за время наблюдения обменом атомов между отдельными кристаллическими ячейками можно пренебречь.

3. Для однородного идеального кристалла при $N \rightarrow \infty$ естественно считать все одночастичные функции одинаковыми по форме, но сдвинутыми одна относительно другой так, что максимум каждой функции находится в соответствующем узле кристаллической решетки. Иначе говоря, полагаем

$$W_k(\vec{r}_k, \vec{p}_k) = W(\vec{r}_k - \vec{a}_k, \vec{p}_k), \quad (5)$$

где \vec{a}_k — векторы, зависящие от типа решетки и ее параметров, способ определения которых будет указан в дальнейшем как следствие развиваемой теории.

Используя (3), из системы (2) получаем замкнутую систему N уравнений

$$\frac{\partial W_i}{\partial t} + \frac{\vec{p}_i}{m} \nabla_{r_i} W_i - \nabla_{p_i} W_i \sum_{j=1}^N (1 - \delta_{ij}) \int \nabla_{r_i} \Phi_{ij} W_j d\vec{r}_j d\vec{p}_j = 0; \quad (6)$$

$$i = 1, 2, \dots, N.$$

Подставляя (4) и (5) в одно из уравнений системы (6), полагая $\vec{a}_i = 0$ и используя замену переменных

$$\vec{r} = \vec{r}_i; \quad \vec{r}' = \vec{r}_j - \vec{a}_j; \quad \vec{p} = \vec{p}_i; \quad \vec{p}' = \vec{p}_j,$$

получаем уравнение для $W(\vec{r}, \vec{p})$

$$\frac{\vec{p}}{m} \nabla_r W(\vec{r}, \vec{p}) - \nabla_p W(\vec{r}, \vec{p}) \int \nabla_r K(\vec{r} - \vec{r}') W(\vec{r}', \vec{p}') d\vec{r}' d\vec{p}' = 0, \quad (7)$$

где

$$K(\vec{r} - \vec{r}') = \sum_{\vec{a}_j \neq 0} \Phi(|\vec{r} - \vec{r}' - \vec{a}_j|). \quad (8)$$

Физический смысл ядра (8) очевиден. Это потенциальная энергия частицы, имеющей координату \vec{r} и взаимодействующей с остальными частицами, расположенными в точках с координатами $\vec{a}_j + \vec{r}'$. Заметим, что в выражении (8) действие частицы самой на себя отсутствует¹.

Переменные в уравнении (7) разделяются, т. е. решение можно искать в виде

$$W(\vec{r}, \vec{p}) = f(\vec{p}) \omega(\vec{r}). \quad (9)$$

Подставляя (9) в (7), получаем

$$f(\vec{p}) = A e^{-\frac{p^2}{2m\theta}},$$

а функция $\omega(\vec{r})$ удовлетворяет уравнению

$$\ln \lambda \omega(\vec{r}) + \frac{1}{\theta} \int K(\vec{r} - \vec{r}') \omega(\vec{r}') d\vec{r}' = 0, \quad (10)$$

¹ Если аналогично работам [6], вместо (3) наложить условие, приближенно учитывающее парные корреляции

$$W_{ij}(\vec{r}_i, \vec{p}_i, \vec{r}_j, \vec{p}_j, t) = W_i(\vec{r}_i, \vec{p}_i, t) W_j(\vec{r}_j, \vec{p}_j, t) G(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|), \quad (3')$$

то ядро уравнения (10) будет иметь вид

$$K(\vec{r} - \vec{r}') = \sum_{\vec{a}_j \neq 0} \int_{-\infty}^{|\vec{r} - \vec{r}' - \vec{a}_j|} G(r'') \frac{\partial \Phi(r'')}{\partial r''} dr''. \quad (8')$$

где A, λ — нормировочные константы:

$$\int \omega(\vec{r}) d\vec{r} = \int f(\vec{p}) d\vec{p} = 1.$$

Назовем уравнение (10) основным.

Внешне полученное уравнение не отличается от уравнения для пространственной функции распределения, выводимого из уравнения самосогласованного поля (3). Однако от последнего уравнение (10) отличается ядром. Кроме того, в предлагаемой теории искомой функцией $\omega(\vec{r})$ является сингулярноподобная, т. е. непериодическая, функция плотности вероятности.

§ 2. Исследование основного уравнения

Будем искать такое решение уравнения (10), которое при $\theta \rightarrow 0$ имеет вид

$$\omega(\vec{r}) \rightarrow \omega^0(\vec{r}) = \delta(\vec{r}). \quad (11)$$

Решение уравнения (10) при $\theta \neq 0$ можно получить методом итерации (подобно [8]), взяв в качестве нулевого приближения $\omega^0(\vec{r})$. Подставив $\omega^0(\vec{r})$ под интеграл в уравнение (10), получим первую итерацию

$$\omega^1(\vec{r}) = \frac{1}{\lambda} e^{-\frac{u^0(\vec{r})}{\theta}},$$

где

$$u^0(\vec{r}) = \int K(\vec{r} - \vec{r}') \omega^0(\vec{r}') d\vec{r}' = \sum_{a_j \neq 0} \Phi(|\vec{r} - a_j|). \quad (12)$$

Разлагая в формуле (12) потенциальную энергию в ряд Тэйлора и ограничиваясь вторым порядком, получим гармоническое приближение, удовлетворительное для не слишком высоких температур

$$\omega^1(\vec{r}) = \frac{1}{\lambda} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[u^0 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta=1}^3 F_{\alpha\beta} x^\alpha x^\beta \right] \right\}, \quad (13)$$

где

$$u^0 \equiv u^0(0), \quad F_{\alpha\beta} \equiv \left. \frac{\partial^2 u^0(\vec{r})}{\partial x^\alpha \partial x^\beta} \right|_{\vec{r}=0}.$$

Заметим, что гармоническое приближение первой итерации фактически совпадает с гармоническим приближением точного решения уравнения (10). В самом деле, пусть $\omega(\vec{r})$ — точное решение уравнения (10). Тогда, разлагая в ряд точное выражение потенциальной энергии, получим в гармоническом приближении

$$u(\vec{r}) \approx \tilde{u}^0 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta=1}^3 F_{\alpha\beta} x^\alpha x^\beta,$$

где

$$\tilde{u}^0 = u^0 + \frac{1}{2} \sum_{a_j \neq 0} \sum_{\alpha=1}^3 \left. \frac{\partial^2 \Phi(|\vec{r} - \vec{r}'|)}{\partial x'^\alpha \partial x'^\alpha} \right|_{\substack{\vec{r}=0 \\ \vec{r}'=a_j}} \quad (\overline{Q^\alpha})^2 = u^0 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=0}^3 F_{\alpha\alpha} (\overline{Q^\alpha})^2,$$

а $\overline{(Q^\alpha)^2}$ — среднее квадратичное отклонение атомов из положения равновесия в направлении координатной оси x^α , причем

$$\overline{(Q^\alpha)^2} = \frac{\theta}{F_{\alpha\alpha}}.$$

Таким образом, гармоническое приближение точного решения уравнения (10)

$$\omega(\vec{r}) \approx \frac{1}{\lambda} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[\tilde{u}^0 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta=1}^3 F_{\alpha\beta} x^\alpha x^\beta \right] \right\} \quad (13')$$

практически совпадает с (13).

Одночастичные функции

$$\omega_k(\vec{r}_k) = \frac{1}{\lambda} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[u^0 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta=1}^3 F_{\alpha\beta} (x_k^\alpha - a_k^\alpha) (x_k^\beta - a_k^\beta) \right] \right\} \quad (14)$$

локализованы около узлов \vec{a}_k , а следовательно не периодические, но средняя плотность числа частиц

$$\rho(\vec{r}) = \int \bar{v}(\vec{r}, \vec{p}) d\vec{p} = \sum_{k=1}^N \omega_k(\vec{r})$$

является периодической функцией, причем совпадающей со средней плотностью, полученной методом самосогласованного поля [8]. Так как одночастичные функции не перекрываются, то автоматически получается правильное выражение для средней энергии взаимодействия частиц

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \omega_i(\vec{r}_i) \omega_j(\vec{r}_j) d\vec{r}_i d\vec{r}_j, \quad (15)$$

§ 3. Некоторые термодинамические соотношения

Фазовая плотность вероятности системы N частиц в приближении (13) есть

$$D = Z^{-1} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[\sum_{k=1}^N \left(\frac{p_k^2}{2m} + \sum_{\alpha, \beta=1}^3 F_{\alpha\beta} (x_k^\alpha - a_k^\alpha) (x_k^\beta - a_k^\beta) \right) + U_0 \right] \right\}. \quad (16)$$

В нерелятивистской теории потенциальная энергия определяется с точностью до аддитивной постоянной U_0 , значение которой можно получить, лишь наложив дополнительное условие, например, потребовав стремление потенциальной энергии к нулю при бесконечном увеличении расстояния между частицами. Пользуясь (16) и известными формулами статистической физики [10], вычислим свободную энергию

$$F = Nf = -\frac{3}{2} N\theta \ln(2\pi\theta) + \frac{N}{2} \theta \ln(\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3) + U_0 - \frac{3}{2} N\theta \ln(2\pi m\theta), \quad (17)$$

где $\lambda_\alpha \equiv \lambda_{\alpha\alpha}$ — элементы матрицы $\|F_{\alpha\beta}\|$, приведенной к главным осям, причем, как известно,

$$\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = \det F_{\alpha\beta}.$$

Внутренняя энергия

$$E = F - \theta \left(\frac{\partial F}{\partial \theta} \right)_V = 3N\theta + U_0^1. \quad (18)$$

Сравнивая (18) с (15) при $\theta = 0$, видим, что для того, чтобы удовлетворить указанному выше требованию, следует положить

$$U_0 = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \Phi(|\vec{a}_i - \vec{a}_j|) = Nu_0, \quad u_0 \equiv \frac{1}{2} \sum_{a_k \neq 0} \Phi(a_k). \quad (19)$$

Химический потенциал дается формулой

$$\mu = f - v \left(\frac{\partial f}{\partial U} \right)_\theta, \quad (20)$$

где v — удельный объем, зависящий от параметров решетки. При этом параметры решетки определяются из условий минимума химического потенциала, которые в случае решетки, содержащей один параметр a , приводят к уравнению

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_\theta = -P,$$

где P — давление, которое считается заданным. В развернутом виде

$$\frac{a}{3v} \left[\frac{\partial u_0}{\partial a} + \frac{1}{2} \theta \sum_{\tau=1}^3 \frac{1}{\lambda_\tau} \frac{\partial \lambda_\tau}{\partial a} \right] = -P. \quad (21)$$

Используя выражение (20) и задавая потенциал взаимодействия $\Phi(r)$, можно выяснить, какой тип кристаллической решетки является устойчивым, т. е. имеет минимум соответствующего термодинамического потенциала, а также исследовать возможность фазового перехода между различными типами решетки. Такой переход возможен, если

$$u_0'' > u_0', \quad (\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3)'' < (\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3)'$$

или

$$u_0'' < u_0', \quad (\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3)'' > (\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3)'$$

где штрихом и двумя штрихами обозначены значения соответствующих величин для различных фаз. Температура фазового перехода

$$\theta_{\text{ф.п.}} = 2 \frac{u_0'' - u_0'}{\ln \frac{(\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3)'}{(\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3)''}}. \quad (22)$$

Формула (22) справедлива для малых давлений $pv \ll f$. Кроме того, чтобы такой фазовый переход был возможен, необходимо, чтобы температура (22) была ниже температуры плавления.

В случае потенциала Леннарда—Джонса

$$\Phi(r) = 4\epsilon_0 \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\}$$

¹ Такое же выражение получено при помощи уравнения самосогласованного поля [8].

химический потенциал (20) минимален в решетках с плотнейшей упаковкой, причем при низких температурах расстояние между узлами

$$a \approx 1,09^1,$$

что хорошо согласуется с экспериментальными данными для кристаллов инертных газов [11, 12], имеющих кубическую гранецентрированную решетку. Соответствующие значения приведены в таблице

	$\sigma, \text{ \AA}$	$a, \text{ \AA}$	$\frac{a}{\sigma}$
Ne	2,79	3,20	1,15
Ar	3,42	3,84	1,12
Kr	3,61	3,96	1,10
Xe	4,10	4,42	1,08

Используя термическое уравнение (21), получим зависимость $a = a(p, \theta)$, однако такое исследование выходит за рамки данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Landau L. Sow Phys., 11, 26, 1937.
2. Власов А. А. «Уч. зап. МГУ», физика, вып. 77, 30, 1945.
3. Власов А. А. Теория многих частиц. М.—Л., ГИТТЛ, 1950.
4. Боголюбов Н. Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. М., Гостехиздат, 1946.
5. Тябликов С. В. ЖЭТФ, 17, 386, 1947.
6. Тябликов С. В. ЖЭТФ, 20, 16, 1950.
7. Базаров И. П. «Вестн. Моск. ун-та», сер. физ., астрон., № 2, 7, 1965.
8. Базаров И. П. «Вестн. Моск. ун-та», сер. физ., астрон., № 5, 106, 1966.
9. Базаров И. П. «Изв. вузов», физика, № 2, 97, 1967.
10. Терлецкий Я. П. Статистическая физика. М., «Высшая школа», 1966.
11. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М., Физматгиз, 1961.
12. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., ИЛ, 1961.

Поступила в редакцию
13.11 1967 г.

Кафедра
теоретической физики

¹ Близкое значение было получено И. П. Базаровым вариационным методом [9].