

И. П. БАЗАРОВ

**РАСЦЕПЛЕНИЕ ЦЕПОЧЕК УРАВНЕНИЙ БОГОЛЮБОВА
В ТЕОРИИ КРИСТАЛЛА**

Устанавливается, что при статистическом рассмотрении кристалла методом функций распределения цепочки уравнений Боголюбова для равновесных и кинетических функций достаточно оборвать на первых уравнениях, подставив в них вместо бинарной функции распределения произведение соответствующих одночастичных функций.

§ 1. Постановка задачи

Наиболее эффективным методом статистического изучения равновесных и неравновесных кинетических процессов в многочастичных системах является метод функций распределения. Сущность этого метода состоит во введении последовательности функций, определяющих вероятности различных состояний в фазовом пространстве комплексов, из одной, двух и т. д. частиц системы и в установлении совокупности зацепляющихся уравнений («иерархии» уравнений) для этих функций [1]. В теории статистического равновесия иерархия уравнений для функций распределения получается на основе канонического распределения Гиббса, а в теории кинетических процессов исходным является соответственно основное уравнение статистической механики — уравнение Лиувилля для фазовой плотности.

Каждое из уравнений цепочки Боголюбова не является замкнутым. Мы «оборвем» цепочку и получим замкнутое уравнение для s -частичной функции распределения, если в s -м уравнении цепочки приближенно выразим $s+1$ -частичную функцию через s -частичные функции.

Возникает вопрос — на каком по порядку уравнении ($s=?$) и в какой конкретной форме следует провести подобный обрыв цепочки Боголюбова при изучении той или иной физической системы? Мы должны при этом с помощью замкнутого уравнения для s -частичной функции распределения при отбрасывании всего остального «хвоста» иерархии уравнений получить достаточно хорошую точность для описания рассматриваемой системы.

В применении к реальному газу, жидкости и кристаллу этот вопрос до настоящего времени является открытым, несмотря на его принципиальную важность и значение в статистической механике.

Решение статистической задачи многих частиц в приближении мультипликативности бинарной функции распределения¹ называется приближением самосогласованного поля, а решение этой задачи при использовании аппроксимации для трехчастичной функции распределения (т. е. обрыв цепочки Боголюбова на втором уравнении) в виде произведения двухчастичных функций распределения носит название суперпозиционного приближения.

Мы считаем [см. 2—11], что для жидкостей и газов приближение самосогласованного поля является совершенно непригодным, а для кристаллов оно является настолько хорошим, что при классическом рассмотрении теория равновесного кристалла есть статистическая теория многих частиц в приближении равновесного самосогласованного поля; а теория стационарных неравновесных свойств кристалла представляет собой статистическую теорию в приближении кинетического уравнения самосогласованного поля. Иначе говоря, исходя из [2—11] мы хотим доказать, что в применении к кристаллу цепочки уравнений Боголюбова (как для равновесных, так и кинетических функций распределения) следует оборвать на первом уравнении, подставив в них вместо двухчастичной функции распределения произведение соответствующих одночастичных функций. Следовательно, решение статистической задачи многих тел в приближении самосогласованного поля полностью определяет физику кристаллов. Аналогично и квантовая теория кристалла есть тоже статистическая теория многих тел в приближении самосогласованного поля.

§ 2. Уравнение равновесного самосогласованного поля и вопрос о его применимости к кристаллу, жидкости и газу

Для системы из N частиц (атомов) в объеме V при температуре T с парным потенциалом взаимодействия между частицами $\Phi(r)$ в [1] введены функции распределения $F_s(q_1, \dots, q_s)$, определяющие плотность вероятности расположения данных s частиц в точках q_1, q_2, \dots, q_s .

«Родовые» функции распределения $\rho_s(q_1, \dots, q_s)$ более удобны, чем «видовые» F_s . При наблюдении за системой частиц мы найдем одну какую-либо (не обязательно частицу 1) в точке q_1 , другую частицу в точке q_2, \dots и, наконец, последнюю частицу в точке q_s .

Откуда

$$\rho_s(q_1, \dots, q_s) = \frac{N!}{(N-s)!} \cdot \frac{1}{V^s} \cdot F_s(q_1, \dots, q_s) \quad (1)$$

и

$$\int_V \dots \int_V \rho_s(q_1, \dots, q_s) dq_1 \dots dq_s = \frac{N}{(N-s)!} \quad (2)$$

Одночастичная и двухчастичная функция $\rho_1(q)$ и $\rho_2(q, q')$ связаны уравнением

$$\theta \frac{\partial \rho_1(q)}{\partial q^\alpha} + \int_V \frac{\partial \Phi(|q - q'|)}{\partial q^\alpha} \rho_2(q, q') dq' = 0. \quad (3)$$

В некоторых случаях [12—14] удобно пользоваться асимметричными функциями распределения $F_{(s)}(q_1, \dots, q_s)$ и $\rho_{(s)}(q_1, \dots, q_s)$, в которых

¹ И, следовательно, при обрыве цепочки уравнений Боголюбова (для равновесных и кинетических функций распределения) на первом уравнении.

одна из совокупности s частиц играет особую роль. Функция $\rho^{(2)}(q, q')$ определяет плотность вероятности обнаружения частицы в точке q' , если частица 1 закреплена в q . Нетрудно установить, что

$$\rho^{(s)}(q_1, \dots, q_s) = \frac{\rho_s(q_1, \dots, q_s)}{\rho_{s-1}(q_1, \dots, q_{s-1})}. \quad (4)$$

Применим уравнение (3) к кристаллу. В работе [11] в соответствии с опытом [15] и в отличие от [16] было установлено, что области движения частиц около узлов кристаллической решетки не только не перекрываются, но и их линейные размеры b малы по сравнению с расстоянием между ближайшими соседями a . Значит, движение каждой частицы кристалла в любой момент времени определяется взаимодействием с целым коллективом соседей. Это оправдывает допущение о мультипликативности бинарной функции распределения частиц кристалла

$$\rho_2(q, q') = \rho_1(q)\rho_1(q'), \quad (5)$$

поскольку

$$|q - q'| \gg b. \quad (6)$$

Подставляя (5) в (3), получим уравнение самосогласованного поля для одночастичной равновесной функции распределения в приближении (5)

$$\theta \ln \lambda \rho_1(q) + \int_V \Phi(|q - q'|) \rho_1(q') dq' = 0, \quad (7)$$

где λ — постоянная нормировки.

Согласно [11] одночастичная функция распределения $\rho_1(q)$ в кристалле имеет вид

$$\rho_1(q) = \sum_i \rho_i^i(q), \quad (8)$$

где видовые одночастичные функции $\rho_i^i(q)$ имеют острый максимум соответственно в i -том узле и отличны от нуля только около этого узла. Причем в силу равноправности всех узлов функции $\rho_i^i(q)$ одинаковы по форме и лишь смещены относительно друг друга на целое число периодов:

$$\rho_i^i(q) = \rho(q - a_i) \quad (a_i \text{ — вектор узла решетки}).$$

Без использования условия (6) уравнение (7) к кристаллу не применимо. В жидкостях и газах подобного условия не существует, поэтому уравнение (7) к ним также не применимо (см. § 3).

В [17] уравнение самосогласованного поля применялось к жидкостям и газам, а также без учета и вопреки условию (6) к кристаллам. Как было показано в [18], такое применение этого уравнения в теории твердого тела приводит к нелепым результатам. Дефект уравнения (7), если принимать (5) на сколь угодно малых расстояниях без ограничения (6), состоит в том, что оно приводит к учету собственной энергии частиц. Кроме того, само по себе уравнение (7) имеет еще и тот недостаток, что не позволяет определить период кристалла, так как при $\theta \rightarrow 0$ удовлетворяется при произвольном периоде [17].

Развиваемое в работах [2—11] рассмотрение кристалла, как статистической системы в приближении самосогласованного поля, свободно как от дефекта, так и от недостатка уравнения (7) и принципиально

отличается от теорий кристаллизации и кристалла, построенных на основе уравнения (7) в [17].

Чтобы найти уравнение для одночастичной функции распределения $\rho_1(q)$ в кристалле в приближении самосогласованного поля при учете (6), подставим (8) в (7). Тогда получим

$$\theta \ln \lambda \sum_i \rho(q - a_i) + \sum_j (1 - \delta_{ij}) \int_V \Phi(|q - q'|) \rho(q' - a_j) dq' = 0, \quad (9)$$

где δ_{ij} — символ Кронекера.

Уравнение (9) для кристалла свободно от указанного выше органического дефекта уравнения (7). В этом уравнении q любое. Для значений q только в области b какого-либо одного, например, начального узла, для которого $i=0$ и $a_0=0$, из (9) получаем уравнение для видовой одночастичной функции распределения

$$\theta \ln \lambda \rho(q) + \int K(|q - q_1|) \rho(q_1) dq_1 = 0, \quad (10)$$

где

$$K(|q - q_1|) = \sum_{j=1}^{N-1} \Phi(|q - q_1 - a_j|).$$

Заметим, что вычисление используемой нами функции распределения

$$\rho_1(q) = \sum_i \rho(q - a_i)$$

в приближении самосогласованного поля для кристалла фактически означает нахождение бинарной функции распределения $\rho_{(2)}(q, q')$. Действительно, согласно (4) и (5) получаем

$$\rho_1(q) = \frac{\rho_1(q) \rho_1(q')}{\rho_1(q')} = \frac{\rho_{(2)}(q, q')}{\rho_1(q')} = \rho_{(2)}(q, q').$$

§ 3. Свободная энергия систем в приближении самосогласованного поля. Граница устойчивости кристалла

В [10] получено решение уравнения (7) для кристалла методом итерации при относительно небольших температурах, когда в разложении потенциальной энергии можно ограничиться квадратами смещения частиц из положений равновесия. Аналогично можно решить и уравнение (10).

Конфигурационная плотность вероятности распределения Гиббса в приближении самосогласованного поля равна

$$D(q_1, \dots, q_N) = \frac{1}{N!} \rho_N(q_1, \dots, q_N) = \prod_i \rho_i^i(q_i), \quad (11)$$

а конфигурационная часть свободной энергии кристалла при указанных температурах согласно [10] будет

$$F = -\frac{3}{2} N\theta \ln(2\pi\theta) + \frac{N\theta}{2} \ln(f_1 f_2 f_3) + U^0, \quad (12)$$

где U^0 — статическая энергия кристалла, а f_α — элементы матрицы $\frac{2}{N} \left\| \frac{\partial^2 U^0}{\partial q^\alpha \partial q^\beta} \right\|$, приведенной к главным осям.

В работе [11] определена свободная энергия кристалла не только в гармоническом приближении, но и с полным учетом ангармонизма. Уравнение (8) решалось в [11] вариационным методом.

Согласно [10] свободная энергия системы в приближении самосогласованного поля как функционал $\rho_1(q)$ имеет вид

$$F\{\rho_1(q)\} = \theta \int \rho_1(q) \ln \frac{\rho_1(q)}{e} dq + \\ + \frac{1}{2} \int \Phi(|q - q'|) \rho_1(q) \rho_1(q') dq dq'. \quad (13)$$

Это выражение убедительно показывает непригодность приближения самосогласованного поля для жидкости и газа, во-первых, потому, что во втором интеграле с нижним пределом 0 в F привносится большая величина в виде собственной энергии частиц, а во-вторых, потому, что выражение (13) дает для конфигурационной частицы энтропии жидкости и газа такое значение, которое равно конфигурационной части энтропии идеального газа.

Как показано в работе [20], модификация метода самосогласованного поля в применении к жидкости и газу с помощью обрезания входящего в (13) интеграла на нижнем пределе на некоторой дистанции d (для устранения дефекта с собственной энергией) хотя и дает результаты, верные для жидкости и газа (качественно и по порядку величины), но не может быть проведена последовательно, так как приводит к зависимости параметра d от T и V . Зависимость эта не определяется ни отдельно уравнением самосогласованного поля, ни при дополнительном привлечении термодинамики.

В работе [19] усовершенствован метод самосогласованного поля на малых расстояниях между частицами: получившееся в результате этого регуляризованное уравнение самосогласованного поля может быть использовано лишь как приближенное уравнение для жидкости и газа.

Непригодность метода самосогласованного поля к жидкости и газу делает неправомерным путь построения теории кристаллизации и кристалла, исходящий из рассмотрения жидкости в приближении самосогласованного поля и использующий ветвящееся при некоторых параметрах жидкости периодическое решение уравнения самосогласованного поля.

Полученное в [11] выражение для свободной энергии кристалла позволяет найти температурную зависимость периода $a(T)$ и другие ангармонические эффекты в кристаллах [21]. Вычисления для $a(T)$ приводят к тому, что, начиная с некоторой температуры T_0 , кристаллическое состояние является неустойчивым. Температура T_0 при данном давлении определяет границу абсолютной устойчивости кристалла. Кривая зависимости T_0 от давления близка к эмпирической кривой плавления Симона [21], что соответствует отсутствию перегрева твердого тела.

§ 4. Обсуждение результатов и выводы

Условие (5), как и полученные на его основе выражения для конфигурационной плотности вероятности состояний (11) и свободной энергии (12) кристалла, означает, что в приближении равновесного самосогласованного поля пренебрегается корреляцией между частицами, т. е. кристалл рассматривается как система частиц, независимо колеблющихся около своих положений равновесия. В гармоническом при-

ближении такое рассмотрение совпадает с эйнштейновской квантовой моделью кристалла, как совокупностью одинаковых независимых осцилляторов. Известно, что, за исключением области низких температур, квантовая теория Эйнштейна соответствует опыту, а при относительно высоких температурах она приводит к классическим результатам. Это означает, что, за исключением области низких температур, предположение о независимости колебаний атомов кристалла оправдано и, следовательно, уравнение самосогласованного поля (7) для кристалла (благодаря выполнению для него условия (6)) полностью описывает его равновесные свойства.

Таким образом, в классической области при изучении кристаллического состояния вещества методом равновесных функций распределения цепочку соответствующих уравнений Боголюбова достаточно оборвать на первом уравнении, замкнув его подстановкой произведения одночастичных функций распределения вместо бинарной функции распределения. Иначе говоря, классическая теория равновесного кристалла есть статистическая теория многих частиц в приближении мультипликативности равновесной бинарной функции распределения.

В приближении самосогласованного поля, так же как и в эйнштейновской модели кристалла, не учитываются коллективные (связанные или борновские) колебания его частиц. Поскольку эта модель (кроме области низких температур) дает правильные результаты для кристалла, то с повышением температуры роль коллективных возбуждений в кристалле при определении его равновесных свойств уменьшается, а эффективность равновесного метода самосогласованного поля в применении к кристаллу повышается. При этом в отличие от теории Эйнштейна метод равновесного самосогласованного поля при относительно невысоких температурах (когда справедливо гармоническое приближение динамической теории) позволяет находить не только теплоемкость кристалла, но и такие его параметры, как период решетки, размер области колебаний атомов около положений равновесия и др. А при высоких температурах (когда теория Эйнштейна уже неприменима) этим методом, как мы увидим, можно последовательно рассмотреть ангармонические эффекты в кристаллах [21], обычный анализ которых (борновская теория) известен своей сложностью и громоздкостью. Кроме того, метод равновесного самосогласованного поля дает возможность решить вопрос о границе устойчивости кристаллической фазы. Таким образом, метод равновесного самосогласованного поля в применении к кристаллу значительно перекрывает возможности эйнштейновской теории твердого тела как при средних, так и высоких температурах.

Поскольку классическая область — это область относительно высоких температур, то при определении в этой области равновесных свойств можно совсем пренебречь коллективными колебаниями кристалла, описывая его равновесным уравнением самосогласованного поля. Однако учет коллективных колебаний в кристаллах важен и необходим и в классической области, когда рассматриваются их кинетические свойства — распространение звука, адиабатические модули упругости и т. д. В работах [5, 7, 8] показано, что кинетическое уравнение Власова [17] в приближении самосогласованного поля позволяет найти полный спектр борновских колебаний кристалла (хотя в [17] обосновывается неэквивалентность этого уравнения при $\theta=0$ уравнениям классической механики). Это означает, что в отличие от уравнения самосогласованного поля для равновесной функции распределения (7) кинетическое уравнение самосогласованного поля описывает кристалл как

систему связанных частиц, т. е. с учетом возможных в нем коллективных возбуждений. Отсюда следует, что теория кинетических свойств кристалла есть также теория многих частиц в приближении мультипликативности временной (или кинетической) бинарной функции распределения.

В работах [2, 3, 4, 6] рассмотрена квантовая модель твердого тела без коллекторных колебаний и установлено, что она полностью описывается квантовым уравнением равновесного самосогласованного поля. Следовательно, это уравнение является хорошим приближением для совершенного кристалла до температур, примерно в 5 раз ниже дебаевской. При более низких температурах необходимо учитывать коллективные возбуждения в кристалле. В работе [9] показано, что эти возбуждения определяются квантовым кинетическим уравнением самосогласованного поля.

Таким образом, и в квантовом случае кристалл статистически полностью описывается в приближении мультипликативности бинарной функции распределения.

В итоге мы приходим к заключению, что в отличие от жидкости и газа физика кристаллов полностью определяется приближением самосогласованного поля, так что теория кристалла есть статистическая теория многих частиц в приближении мультипликативности бинарной функции распределения. Это означает, что в применении к кристаллу цепочки уравнений Боголюбова достаточно оборвать на первых уравнениях, заменив в них бинарную функцию распределения произведением соответствующих одночастичных функций и отбрасывая все другие уравнения каждой иерархии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Боголюбов Н. Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. М., Гостехиздат, 1946.
2. Базаров И. П. ДАН СССР, **140**, 85, 1961.
3. Вазагов I. P. *Physica*, **28**, 479, 1962.
4. Базаров И. П. «Вестн. Моск. ун-та», сер. физ., астрон., № 5, 42, 1962.
5. Базаров И. П. ДАН СССР, **148**, 1283, 1963.
6. Базаров И. П. «Вестн. Моск. ун-та», сер. физ., астрон., № 6, 85, 1963.
7. Базаров И. П. «Вестн. Моск. ун-та», сер. физ., астрон., № 1, 56, 1964.
8. Базаров И. П. «Вестн. Моск. ун-та», сер. физ., астрон., № 2, 7, 1965.
9. Базаров И. П. «Вестн. Моск. ун-та», сер. физ., астрон., № 4, 3, 1965.
10. Базаров И. П. «Вестн. Моск. ун-та», сер. физ., астрон., № 5, 106, 1966.
11. Базаров И. П. «Изв. вузов», физика, № 2, 97, 1967.
12. Kirkwood J. G. *J. Chem. Phys.*, **3**, 300, 1935.
13. Kirkwood J. G., Монрое E. J. *J. Chem. Phys.*, **9**, 514, 1941.
14. Kirkwood J. G., Boggs E. M. *J. Chem. Phys.*, **10**, 394, 1942.
15. Gilvarry I. *Phys. Rev.*, **103**, 1700, 1956.
16. Головки В. А. «Физика твердого тела», **9**, вып. 5, 1538, 1967.
17. Власов А. А. Теория многих частиц. М., Гостехиздат, 1950.
18. Гинзбург В., Ландау Л., Леонтович М., Фок В. *ЖЭТФ*, **16**, 246, 1946.
19. Базаров И. П. ДАН СССР, **170**, 312, 1966.
20. Базаров И. П. «Вестн. Моск. ун-та», сер. физ., астрон., № 6, 25, 1966.
21. Simon F., Rhuemann M. и Edwards W. A. M. *Zeit. Phys. Chem.*, **6**, 331, 1930.

Поступила в редакцию
1.12 1967 г.

Кафедра
квантовой статистики