

$$-\varphi^{\xi, \tau}(y, t) \sim \min_{y \in X}$$

Следовательно, любая  $N$ -оптимальная стратегия  $y^*(\cdot): T \rightarrow Y$  удовлетворяет условию

$$\varphi^{\xi, \tau}(y^*(t), t) = \max_{y \in Y} \varphi^{\xi, \tau}(y, t)$$

и совпадает с  $P$ -оптимальной.

УДК 536.75

## СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И СТРУКТУРА ТВЕРДОГО КИСЛОРОДА

П. Н. Николаев, А. И. Соколов, О. В. Кузьмина

(кафедра квантовой статистики и теории поля)

На основе ячеечно-кластерного разложения построена статистическая термодинамика твердого кислорода. Показано, что структура всех трех его фаз может быть описана с высокой степенью точности при использовании двухцентрового потенциала взаимодействия.

### Введение

Для сферически несимметричных, в частности линейных, молекул, представителем которых является молекулярный кислород, существенно сложнее построить теорию их кристаллической фазы, чем для сферически симметричных молекул. В силу асимметрии у таких молекул существует возможность реализации большего числа структурных фаз. При этом кристаллическая решетка определяется, как правило, уже не одним, а несколькими параметрами. В результате в отличие от теории неупорядоченных фаз, состоящих из несимметричных молекул [1], теория упорядоченных фаз таких молекул сталкивается со значительными трудностями. Кроме того, хотя экспериментально структура всех трех фаз твердого кислорода установлена достаточно точно [2–4], публикуются и другие данные о структуре, основанные на более ранних работах [5, 6]. Поэтому построение последовательного теоретического описания термодинамических свойств твердого кислорода и его структуры остается актуальным.

Рассмотрим простейший случай системы из  $N$  одинаковых двухатомных молекул, заключенных в некотором макроскопическом объеме  $V$  при температуре  $T$ . Молекулы будем считать жесткими ротаторами с массой  $m$  и моментом инерции  $I$ . Положение и ориентация  $i$ -й молекулы полностью определяется векторами  $q_i$  в пятимерном пространстве. В качестве компонент вектора  $q_i^\alpha$  выбираем три декартовы координаты ( $r_i$ ) радиус-вектора центра масс  $i$ -й молекулы и два угла ( $\theta$  и  $\phi$ ), определяющие ориентацию молекулы.

Гамильтониан рассматриваемой системы может быть записан в виде

### Литература

1. Пытьев Ю.П. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1998. № 6. С. 3 (Moscow University Phys. Bull. 1998. No. 6. P. 1).
2. Sugeno M. // Trans. SICE. 1975. 11, No. 6. P. 85.
3. Пытьев Ю.П., Шишмарев И.А. Курс теории вероятностей и математической статистики для физиков. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1983.

Поступила в редакцию  
15.07.98

$$H = \sum_{i=1}^N \left( \sum_{\alpha=1}^3 \frac{p_i^{\alpha 2}}{2m} + \frac{p_{\theta_i}^2 + p_{\phi_i}^2 / \sin^2 \theta_i}{2I} \right) + U_N(q_1, \dots, q_N), \quad (1)$$

где  $p_i^\alpha$  — декартовы компоненты вектора импульса центра масс,  $p_{\theta_i}$  и  $p_{\phi_i}$  — компоненты импульса, соответствующие угловым координатам  $\theta$  и  $\phi$ . Потенциальная энергия системы при учете бинарных взаимодействий

$$U_N(q_1, \dots, q_N) = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(q_i, q_j), \quad (2)$$

где  $\Phi(q_i, q_j)$  — потенциал взаимодействия  $i$ -й и  $j$ -й молекул. Учет многочастичных взаимодействий [7] может быть осуществлен по теории возмущений.

Статистический интеграл системы имеет вид

$$Z_N = \int \exp(-H/kT) dp_1^1 \dots dp_{\phi_N} dq_1 \dots dq_N / (N! h^{5N}), \quad (3)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана. Интегрирование по импульсам при учете (1) и (2) приводит к выражению

$$Z_N = Z_N^0 Q_N, \quad (4)$$

где

$$Z_N^0 = \frac{(4\pi)^N}{\lambda_1^{3N} \lambda_2^{2N}}, \quad \lambda_1 = \frac{h^2}{2\pi m k T}, \quad \lambda_2 = \frac{h^2}{2\pi I k T}, \quad (5)$$

$$Q_N = \frac{1}{(4\pi)^N N!} \times \quad (6)$$

$$\times \int \exp(-U_N/kT) \sin \theta_1 \dots \sin \theta_N dq_1 \dots dq_N$$

— конфигурационный интеграл.

Свободная энергия системы определяется через  $Z_N$  по формуле (3) и при учете (4) равна

$$F = -kT \ln Z_N = F_0 + F_Q, \quad (7)$$

где

$$F_0 = -kT \ln Z_N^0, \quad (8)$$

$$F_Q = -kT \ln Q_N. \quad (9)$$

Поскольку  $F_0$  согласно (5) и (8) определено полностью, наша задача заключается в расчете конфигурационной части свободной энергии  $F_Q$ , определяемой конфигурационным интегралом (6).

В качестве потенциала взаимодействия  $\Phi$  для двухатомных молекул естественно выбрать двухцентровую модель

$$\Phi(q_i, q_j) = \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 4\epsilon((\sigma/r_{ij}^{kl})^{12} - (\sigma/r_{ij}^{kl})^6), \quad (10)$$

где  $r_{ij}^{kl}$  — расстояние между центрами  $k$ -го атома  $i$ -й молекулы и  $l$ -м атомом  $j$ -й молекулы. Поскольку расстояние между центрами атомов в молекулах известны достаточно точно, то мы считаем их заданными согласно [5, 6], и тогда потенциал (10) является двухпараметрическим, зависящим от параметров  $\epsilon$  и  $\sigma$ , которые определяем из экспериментальных данных [8].

В кристалле центры масс молекул совершают колебания около положения равновесия и молекулы расположены упорядоченным образом. Отдельная элементарная ячейка кристалла задается тремя некопланарными векторами  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  и  $\mathbf{c}$ . Объем элементарной ячейки равен

$$v = \mathbf{a}[\mathbf{b}, \mathbf{c}] \quad (11)$$

и однозначно связан с объемом системы  $V$ :

$$V = Nv/n, \quad (12)$$

где  $n$  — число молекул в элементарной ячейке. В общем случае  $v$  зависит от шести параметров (для триклинной системы), а для гранецентрированной и гексагональной плотноупакованной структур — от одного параметра. В свою очередь, возможны либо колебания оси симметрии молекулы относительно некоторой неподвижной пространственной оси, положение которой задано двумя углами, либо неупорядоченные вращения молекулы относительно центра масс. В результате для построения статистической термодинамики двухатомных молекул в различных случаях необходимо определить от одного до восьми параметров  $a_i$ . Их мы находим из условия минимума потенциала Гиббса  $G$  системы при  $p = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$  [9] с учетом классов возможных движений двухатомной молекулы.

В результате имеем

$$\frac{\partial G}{\partial a_i} = \frac{\partial F}{\partial a_i} + p \frac{\partial V}{\partial a_i} = 0, \quad i = \overline{1, \nu}, \quad (13)$$

где  $\nu$  — число неизвестных параметров. Система уравнений (13) решается при учете соотношений (3), (7)–(9), (11), (12).

### 1. Корреляционное ячеечно-кластерное разложение

Молекула, движущаяся внутри объема  $V$ , испытывает влияние со стороны остальных  $(N - 1)$  молекул. Выбор эффективного поля в той или иной форме и использование его в качестве основного приближения в значительной мере определяют скорость сходимости развиваемой в дальнейшем теории возмущений. Определим эффективное поле для одной частицы в виде

$$u_1(q_i^k) = \sum_{j \neq k} \varphi_j(q_i^k), \quad (14)$$

где  $\varphi_j(q_i^k)$  — некоторая функция, характеризующая суммарное влияние частиц, находящихся в ячейке  $j$ , на частицу с координатой  $q_i^k$ , находящуюся в ячейке  $k$  (верхний индекс соответствует номеру ячейки, нижний — номеру частицы). Суммирование осуществляется по всем ячейкам, кроме той, где находится частица.

Аналогичным образом можно ввести эффективное поле, характеризующее влияние  $(N - n)$  частиц на  $n$  частиц, находящихся в  $n$ -частичном связанном кластере. Назовем  $n$ -частичным связным кластером совокупность  $n$  ячеек, каждая из которых имеет по крайней мере с одной из ячеек данной совокупности общую границу размерности  $(d - 1)$ , где  $d$  — размерность пространства. В этом случае энергия системы  $n$  частиц в эффективном поле  $(N - n)$  частиц будет равна

$$U_{nj_2 \dots j_n}(q_{i_1}^{k_1}, \dots, q_{i_n}^{k_n}) = u_n(q_{i_1}^{k_1}, \dots, q_{i_n}^{k_n}) + \sum_{\substack{j \neq k_1, \dots, k_n \\ j \neq j_2, \dots, j_n}} \left[ \sum_{1 \leq l \leq n} \varphi_j(q_{i_l}^{k_l}) \right], \quad (15)$$

где  $j_2, \dots, j_n$  — номера незанятых ячеек в  $n$ -частичном связанном кластере,  $u_n$  — энергия изолированной системы  $n$  молекул.

Введем в рассмотрение одно-, двух-, ...,  $n$ -частичные функции Больцмановского типа:

$$\begin{aligned} \rho_1(q_i^k) &= \exp[-u_1(q_i^k)/kT], \\ \rho_{2j_2}(q_{i_1}^{k_1}, q_{i_2}^{k_2}) &= \exp[-u_{2j_2}(q_{i_1}^{k_1}, q_{i_2}^{k_2})/kT], \\ &\dots \dots \dots \\ \rho_{nj_2 \dots j_n}(q_{i_1}^{k_1}, \dots, q_{i_n}^{k_n}) &= \exp[-u_{nj_2 \dots j_n}(q_{i_1}^{k_1}, \dots, q_{i_n}^{k_n})/kT]. \end{aligned} \quad (16)$$

Далее определим ячеечно-кластерные функции с помощью соотношений

$$\begin{aligned} \bar{\rho}_1(q_i^k) &= \rho_1(q_i^k), \\ \bar{\rho}_2(q_{i_1}^{k_1}, q_{i_2}^{k_2}) &= \sum_{j_2} P_{j_2} \rho_{2j_2}(q_{i_1}^{k_1}, q_{i_2}^{k_2}), \\ &\dots\dots\dots \\ \bar{\rho}_n(q_{i_1}^{k_1}, \dots, q_{i_n}^{k_n}) &= \sum_{j_2, \dots, j_n} P_{j_2 \dots j_n} \rho_{nj_2 \dots j_n}(q_{i_1}^{k_1}, \dots, q_{i_n}^{k_n}), \\ &\sum_{j_2, \dots, j_n} P_{j_2 \dots j_n} = 1, \end{aligned} \quad (17)$$

где  $P_{j_2 \dots j_n}$  — весовая функция вклада  $n$ -частичного связанного кластера (или системы связанных кластеров), имеющих вакансии в ячейках  $j_2, \dots, j_n$ . Суммирование осуществляется по всем возможным вариантам связанных кластеров, имеющих вакансии в ячейках  $j_2, \dots, j_n$ . В простейшем случае можно считать вклады кластеров равными, и тогда условие нормировки однозначно определяет величину  $P_{j_2 \dots j_n}$ .

Для ячеечно-кластерных функций осуществим урселловское разложение по частичным корреляционным функциям  $g_i$ :

$$\begin{aligned} \bar{\rho}_1(q_i^k) &= g_1(q_i^k), \\ \bar{\rho}_2(q_{i_1}^{k_1}, q_{i_2}^{k_2}) &= g_1(q_{i_1}^{k_1})g_1(q_{i_2}^{k_2}) + g_2(q_{i_1}^{k_1}, q_{i_2}^{k_2}), \\ &\dots\dots\dots \end{aligned}$$

В результате получаем разложение для свободной энергии:

$$F = \bar{F}_0 + NkT \sum_{k \geq 2} B_k, \quad (18)$$

где

$$\begin{aligned} B_2 &= -\frac{1}{2!N} \left(\frac{N}{\bar{g}_1}\right)^2 \times \\ &\times \sum_{k_1, k_2} \int g_2(q_{i_1}^{k_1}, q_{i_2}^{k_2}) \sin \theta_1 \sin \theta_2 dq_{i_1}^{k_1} dq_{i_2}^{k_2}, \\ B_3 &= 4B_2^2 - \frac{2}{3!N} \left(\frac{N}{\bar{g}_1}\right)^3 \times \\ &\times \sum_{k_1, k_2, k_3} \int g_3(q_{i_1}^{k_1}, q_{i_2}^{k_2}, q_{i_3}^{k_3}) \sin \theta_1 \sin \theta_2 \sin \theta_3 dq_{i_1}^{k_1} dq_{i_2}^{k_2} dq_{i_3}^{k_3}, \\ &\dots\dots\dots, \\ \bar{g}_1 &= \int g_1(q) \sin \theta dq, \end{aligned} \quad (19)$$

$$\bar{F}_0 = F_0 - NkT \ln(\bar{e}\bar{g}_1/4\pi N), \quad (20)$$

а  $g_i$  определяются из соотношений (14)–(17) через двухчастичный потенциал взаимодействия и  $\varphi_j(q_i^k)$ .

## 2. Статистическая термодинамика твердого кислорода

Твердый кислород является представителем группы ван-дер-ваальсовых кристаллов, образованных

двухатомными молекулами. Внутримолекулярное взаимодействие в них сильнее межмолекулярного, из-за чего в решетке наряду с трансляционными возможно и вращательное движение молекул как целого. Несмотря на то что в кристаллическом кислороде заметную роль играет обменное взаимодействие, использование лишь двухцентрового потенциала, как будет показано ниже, позволяет уже в классическом приближении описать все характерные черты решетки твердого кислорода в  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  фазах.

У кислорода  $\alpha$ -фаза обладает моноклинной базоцентрированной структурой симметрии  $C2/m$ . Элементарная ячейка определяется в данном случае четырьмя параметрами:  $a, b, c$  и углом  $\delta$  наклона ребра  $c$  к плоскости основания. Кроме того, равновесное положение оси молекулы определяется двумя углами. Таким образом, для  $\alpha$ -фазы нам необходимо определить шесть параметров. Чтобы найти  $\varphi_j(q_i^k)$ , используем решение уравнения самосогласованного поля в квазигармоническом приближении [10]. Подставляя (18) в (13) при учете (19)–(21), получаем систему шести уравнений с шестью неизвестными.

В итоге находим  $\theta = 0$ , т.е. равновесные положения осей молекул перпендикулярны плоскости плотной упаковки, что соответствует экспериментальным данным. Найденные значения постоянных решетки:  $a = 5,382 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,414 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,233 \text{ \AA}$ ,  $\delta = 116,21^\circ$  при 23 К, а их экспериментальные значения соответственно  $a_{\text{exp}} = 5,403 \text{ \AA}$ ,  $b_{\text{exp}} = 3,424 \text{ \AA}$ ,  $c_{\text{exp}} = 4,252 \text{ \AA}$ ,  $\delta_{\text{exp}} = 117,82^\circ$  [3]. Видно, что согласие с экспериментом хорошее.

В  $\beta$ -фазе кислород имеет ромбоэдрическую решетку симметрии  $R\bar{3}m$ . Для этой фазы расчетное равновесное положение осей молекул отвечает коллинейрной их укладке вдоль тригональной оси, что полностью соответствует эксперименту. При 30 К рассчитанные значения оставшихся двух параметров ромбоэдрической решетки следующие:  $a = 4,012 \text{ \AA}$  и  $\delta = 44^\circ 38'$ , а экспериментальные:  $a_{\text{exp}} = 4,213 \text{ \AA}$  и  $\delta_{\text{exp}} = 45^\circ 43'$  [3]. И в данном случае согласие с экспериментом тоже хорошее.

В  $\gamma$ -фазе твердый кислород имеет восьмимолекулярную кубическую ячейку с ориентационно разупорядоченной структурой симметрии  $Pm\bar{3}n$ . В этом случае непосредственное использование в качестве основного приближения решения уравнения самосогласованного поля сопряжено со значительными сложностями. В силу симметрии системы вначале определим свободную энергию  $\gamma$ -фазы, используя трехпараметрический потенциал взаимодействия  $\Phi_c(r)$ , применяемый для однородной фазы [8].

Чтобы найти искомую свободную энергию системы, используем теорию возмущений, которая в первом порядке дает

$$\begin{aligned} F &= F_c + \frac{1}{2} \int \left[ \int \Phi(q_1, q_2) d\phi_1 d\phi_2 \times \right. \\ &\times \sin \theta_1 \sin \theta_2 d\theta_1 d\theta_2 / (4\pi)^2 - \Phi_c(|r_1 - r_2|) \left. \right] \times \\ &\times \rho_2(r_1, r_2) dr_1 dr_2, \end{aligned} \quad (22)$$

где  $F_c$  и  $\rho_2$  — свободная энергия и двухчастичная функция распределения, рассчитанные для системы со сферически симметричным потенциалом межмолекулярного взаимодействия.

Рассчитанное нами с использованием (22) значение постоянной решетки при 50 К составляет  $a = 6,81 \text{ \AA}$ . Экспериментальное значение  $a_{\text{exp}} = 6,757 \text{ \AA}$  [3], а по другим данным —  $6,83 \text{ \AA}$  [5].

### Заключение

Предложенный метод определения свободной энергии системы с помощью корреляционного разложения ячеечно-кластерного типа при использовании двухцентровой модели потенциала межмолекулярного взаимодействия позволяет с хорошей степенью точности описать структуру всех трех фаз твердого кислорода. Таким образом, двухцентровый потенциал является базовой моделью для потенциала взаимодействия молекул кислорода. Дальнейший учет квантовых и спиновых свойств системы приводит лишь к некоторому уточнению характеристик. Основные же параметры структуры решетки определяются глав-

ным образом двухцентровой частью потенциала взаимодействия между молекулами.

### Литература

1. Calleja M., Rickayzen G. // Phys. Rev. Lett. 1995. **74**. P. 4452.
2. Криокристаллы. Киев: Наукова думка. 1983.
3. Крупский И.Н., Прохвятилов А.И., Фрейман Ю.А., Эдинбург А.М. // Физ. низ. температур. 1979. **5**, №3. С. 271.
4. Свойства конденсированных фаз твердого кислорода и водорода: Справочник. Киев: Наукова думка. 1984.
5. Тонков Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. М.: Наука, 1979. С. 71–72.
6. Химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1990. С. 387.
7. McDowell Sean A.C. // J. Chem. Phys. 1996. **105**, № 10. P. 4180.
8. Зыков Н.А., Севастьянов Р.М., Чернявская Р.А. // Инж.-физ. журнал. 1984. **47**, №1 С. 108.
9. Базаров И.И. Термодинамика. М.: Высшая школа, 1983.
10. Николаев П.Н. // Тез. докл. IV Всесоюз. науч. конф. «Кинетические и газодинамические процессы в неравновесных средах». М.: Изд-во Моск. ун-та, 1988. С. 202.

Поступила в редакцию  
14.10.98

УДК 537.84

## ОБ ЭВОЛЮЦИИ ДВУМЕРНЫХ ОБЛАСТЕЙ ИНВЕРСИИ МАГНИТНОГО ПОЛЯ СПИРАЛЬНЫХ ГАЛАКТИК

А. А. Быков, В. Ю. Попов

(кафедра математики)

Показано, что площадь области инверсии магнитного поля в спиральной галактике линейно убывает со временем вне зависимости от формы области инверсии. Такая линейная связь обусловлена тем, что скорость дрейфа переходного слоя, ограничивающего область инверсии, пропорциональна его кривизне (или, что то же самое, обратно пропорциональна радиусу кривизны). Вычислено время жизни области инверсии произвольной формы, которое оказалось пропорциональным начальной площади области инверсии. Исследована эволюция многосвязных областей инверсии (т. е. областей, содержащих внутри себя дополнительные области инверсии).

### Введение

Настоящая работа продолжает работы [1–3], в которых были исследованы законы эволюции областей инверсии (ОИ) магнитного поля в одномерном приближении. Показано, что основным фактором, определяющим эволюцию двумерной ОИ, является кривизна переходного слоя (ПС), ограничивающего ОИ.

Данные наблюдений [4] показывают, что вектор магнитного поля в некоторых ближайших спиральных галактиках (напр., M51, M81) параллелен плоскости диска и направлен под углом примерно  $12\text{--}18^\circ$  по отношению к азимутальному направлению. Направление магнитного поля в большей части галактического диска постоянно, но имеются достаточно большие области, где направление меняется на противоположное. Эти области называются областями инверсии. На границе области инверсии образуется ПС, который выглядит как искривленная полоса

примерно постоянной толщины. Внутри ПС вектор напряженности меняет направление на противоположное. В настоящей работе мы показываем, что скорость дрейфа ПС пропорциональна его кривизне. Таким образом, площадь области инверсии магнитного поля в спиральной галактике линейно убывает со временем вне зависимости от формы области инверсии.

Для описания магнитного поля спиральной галактики мы используем двумерную модель, включающую турбулентную диффузию магнитного поля, нелинейный процесс генерации в однородной среде и перенос с заданной скоростью. Тем самым мы пренебрегаем неоднородностью поля в направлении поперек диска и неоднородностью параметров галактики внутри галактических рукавов и в межрукавном пространстве. Это оправданно, так как толщина диска типичных спиральных галактик примерно в 50–100 раз меньше диаметра. Таким образом,