

И. И. ОЛЬХОВСКИЙ

О СТАЦИОНАРНЫХ ФУНКЦИЯХ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВОГО КРИСТАЛЛА

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 24 IV 1972)

1. В работе ⁽¹⁾ Н. Н. Боголюбовым была получена «цепочка» уравнений для стационарных функций распределения F_s :

$$\theta \frac{\partial F_s}{\partial x_1^\alpha} + \frac{\partial U_s}{\partial x_1^\alpha} F_s + n \int \frac{\partial \Phi_{1,s+1}}{\partial x_1^\alpha} F_{s+1} d\mathbf{r}_{s+1} = 0, \quad (1)$$

$$s = 1, 2, \dots; \quad \alpha = 1, 2, 3,$$

где $\theta = kT$, $n = \lim_{N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty} N/V$ — средняя плотность числа частиц, Φ_{ij} —

энергия взаимодействия i -й и j -й частиц, $U_s = \sum_{1 \leq i < j \leq s} \Phi_{ij}$. Функции F_s являются симметричными относительно перестановки радиусов-векторов частиц и подчиняются условиям ослабления корреляции и нормировки. В той же работе ⁽¹⁾ были получены приближенные решения «цепочки» (1) с помощью разложения функций F_s в ряд по малым параметрам n/n_0 и Φ/θ . Однако в случае кристаллического состояния эти параметры не являются малыми. Поэтому для исследования статистическими методами классическо-механической модели кристалла, частицы которого взаимодействуют по закону (12—6) Леннарда — Джонса

$$\Phi(r) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\}, \quad (2)$$

следует рассмотреть возможность выбора нового малого параметра.

2. Исходя из классическо-механических представлений о кристалле как о совокупности частиц, находящихся при $\theta \rightarrow 0$ в некоторых положениях равновесия в «потенциальных ямках» «глубины» ε , можно допустить, что малым параметром в данном случае является отношение

$$\theta/\varepsilon \ll 1. \quad (3)$$

Имея в виду (3) и подставляя в (1) разложение

$$F_s = F_s^{(0)} + \theta F_s^{(1)} + \theta^2 F_s^{(2)} + \dots, \quad s = 1, 2, \dots, \quad (4)$$

найдем уравнения последовательных приближений

$$n \int \frac{\partial \Phi_{1,s+1}}{\partial x_1^\alpha} F_{s+1}^{(0)} d\mathbf{r}_{s+1} + \frac{\partial U_s}{\partial x_1^\alpha} F_s^{(0)} = 0, \quad (5)$$

$$s = 1, 2, \dots; \quad \alpha = 1, 2, 3,$$

$$n \int \frac{\partial \Phi_{1,s+1}}{\partial x_1^\alpha} F_{s+1}^{(1)} d\mathbf{r}_{s+1} + \frac{\partial U_s}{\partial x_1^\alpha} F_s^{(1)} + \frac{\partial F_s^{(0)}}{\partial x_1^\alpha} = 0, \quad (6)$$

$$s = 1, 2, \dots; \quad \alpha = 1, 2, 3,$$

и соответствующие приближения для корреляционных условий

$$F_s^{(0)} |_{|r_i - r_j| \rightarrow \infty} \rightarrow \prod_{1 \leq i \leq s} F_1^{(0)}(r_i), \quad s = 2, 3, \dots, \quad (7)$$

$$F_s^{(1)} |_{|r_i - r_j| \rightarrow \infty} \rightarrow \sum_{1 \leq i \leq s} F_1^{(1)}(r_i) \prod_{\substack{1 \leq j \leq s \\ j \neq i}} F_1^{(0)}(r_j), \quad s = 2, 3, \dots, \quad (8)$$

а также условий нормировки

$$\lim_{V \rightarrow \infty} (1/V^s) \int F_s^{(0)} dr_1 dr_2 \dots dr_s = 1, \quad s = 1, 2, \dots, \quad (9)$$

$$\lim_{V \rightarrow \infty} (1/V^s) \int F_s^{(1)} dr_1 dr_2 \dots dr_s = 0, \quad s = 1, 2, \dots, \quad (10)$$

Учитывая, что $U_1 = 0$, из (5), (7) и (9) получим уравнение и условия для бинарной функции распределения в нулевом приближении:

$$\int \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial x_1^a} F_2^{(0)} dr_2 = 0, \quad a = 1, 2, 3, \quad (11)$$

$$F_2^{(0)} |_{|r_2 - r_1| \rightarrow \infty} \rightarrow F_1^{(0)}(r_1) F_1^{(0)}(r_2), \quad (12)$$

$$\lim_{V \rightarrow \infty} (1/V^2) \int F_2^{(0)} dr_1 dr_2 = 1, \quad (13)$$

где $F_1^{(0)} = \lim_{V \rightarrow \infty} (1/V) \int F_2^{(0)} dr_2$.

Аналогично для бинарной функции в первом приближении получим

$$n \int \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial x_1^a} F_2^{(1)} dr_2 + \frac{\partial F_1^{(0)}}{\partial x_1^a} = 0, \quad a = 1, 2, 3,$$

$$F_2^{(1)} |_{|r_2 - r_1| \rightarrow \infty} \rightarrow F_1^{(1)}(r_1) F_1^{(0)}(r_2) + F_1^{(1)}(r_2) F_1^{(0)}(r_1), \quad (14)$$

$$\lim_{V \rightarrow \infty} (1/V^2) \int F_2^{(1)} dr_1 dr_2 = 0, \quad F_1^{(1)} = \lim_{V \rightarrow \infty} (1/V) \int F_2^{(1)} dr_2.$$

3. Нетрудно убедиться в том, что решением (11) является функция

$$F_2^{(0)} = \sum_{i \neq j} \delta(r_1 - R^i) \delta(r_2 - R^j), \quad (15)$$

где R^i — радиус-вектор узла кристаллической решетки с номером i , а проекции этого вектора на декартовы оси равны

$$X_a^i = \sum_{\beta} a_{a\beta} h_{\beta}^i; \quad (16)$$

здесь h_{β}^i — любые целые числа, а $\det |a_{a\beta}| \neq 0$.

Ограничиваясь изучением решетки, находящейся под равномерным давлением, будем рассматривать такие матрицы $\|a_{a\beta}\|$, которые задают структуры, допускающие выбор трех взаимно перпендикулярных эквивалентных направлений. Это известные матрицы, определяющие кубические решетки п.к., о.ц.к. и г.ц.к. ⁽²⁾:

$$a \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}, \quad \frac{a}{2} \begin{vmatrix} 1 & 1 & -1 \\ -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \end{vmatrix}, \quad \frac{a}{2} \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad (17)$$

с объемами элементарных ячеек, соответственно равными

$$\Delta V = a^3, \quad 1/2 a^3, \quad 1/4 a^3; \quad (18)$$

здесь a — постоянная решетки.

С другой стороны, согласно нормировке (13) (при $N \gg 1$), будем иметь

$$\int \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}^i) d\mathbf{r} = \Delta V, \quad (19)$$

где $\Delta V = 1/n$.

Таким образом, постоянная решетки является функцией плотности, соответственно равной

$$a = (1/n)^{1/3}, \quad (2/n)^{1/3}, \quad (4/n)^{1/3}. \quad (20)$$

Интегрируя (15), получим унарную функцию

$$F_1^{(0)} = \sum_i \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}^i) \quad (21)$$

с постоянной решетки, также определенной в (20) (функция (21) с произвольной постоянной a впервые была получена А. А. Власовым из других соображений⁽³⁾).

Затем, используя (15) и (24), убеждаемся, что условие ослабления корреляции также выполняется.

4. Бинарная функция (15) дает возможность получить в нулевом приближении термодинамические функции. Например, подставляя (15) в известные выражения для полной энергии и давления⁽⁴⁾

$$E = \frac{3}{2} N\theta + \frac{n^2}{2} \int \Phi(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (22)$$

$$p = n\theta - \frac{n^2}{6} \lim_{V \rightarrow \infty} (1/V) \int |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1| \Phi'(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (23)$$

найдем, что

$$E^{(0)} = Nu^{(0)}, \quad p^{(0)} = - \frac{du^{(0)}}{d\Delta V} = - \frac{na}{3} \frac{du^{(0)}}{da}, \quad (24)$$

где $u^{(0)} = \frac{1}{2} \sum_{1 < j \leq N} \Phi(|\mathbf{R}^j - \mathbf{R}^1|)$ — потенциальная энергия, приходящаяся на одну частицу.

Сопоставляя значения $u^{(0)}$ для решеток (17), приходим к выводу, что из трех возможных кубических решеток в действительности осуществляется гранецентрированная. Например, учитывая лишь взаимодействие с первыми ближайшими соседями и полагая внешнее давление равным нулю, из (24) получим для п.к., о.ц.к. и г.ц.к. решеток соответственно

$$u^{(0)} = 3\Phi(R_1), \quad 4\Phi(R_1), \quad 6\Phi(R_1), \quad (25)$$

где R_1 — радиус первой координационной сферы, который определяется из второго уравнения (24), т. е. из условия $\Phi'(R_1) = 0$ (при $p^{(0)} = 0$).

Таким образом, находим

$$u^{(0)} = -3\epsilon, \quad -4\epsilon, \quad -6\epsilon, \quad (26)$$

откуда видно, что г.ц.к. решетка обладает наименьшей энергией.

Результат (24) показывает также, что имеет место совпадение результатов развиваемой статистической теории (в нулевом приближении) и теории Грюнайзена⁽⁴⁾ (при $T = 0$).

В заключение автор выражает глубокую благодарность акад. Н. Н. Боголюбову за внимание к работе и ценное обсуждение.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
10 IV 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, 1946. ² Г. Лейбфрид, Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов, 1963. ³ А. А. Власов, Теория многих частиц, 1950. ⁴ E. Gruneisen, Handb. d. Phys., 10, 1 (1926).