

УДК 539.2.01

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

И. И. ОЛЬХОВСКИЙ

О ПЕРВОМ ПРИБЛИЖЕНИИ «ТЕМПЕРАТУРНОГО» РАЗЛОЖЕНИЯ «ЦЕПОЧКИ» БОГОЛЮБОВА

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 11 X 1974)

1. Найдём решение «цепочки» Н. Н. Боголюбова ⁽¹⁾ для стационарной бинарной функции распределения $F_2^{(1)}$ в первом приближении «температурного» разложения, которое было предложено в работе ⁽²⁾.

Функция $F_2^{(1)}$ определяется уравнением

$$-n \int \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial x_1^\gamma} F_2^{(1)} d\mathbf{r}_2 = \frac{\partial F_1^{(0)}}{\partial x_1^\gamma}, \quad \gamma=1, 2, 3, \quad (1)$$

совместно с условиями симметрии, нормировки и ослабления корреляции; здесь

$$F_1^{(0)} = \sum_i \delta_{i1}, \quad (2)$$

где $\delta_{i1} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ — дельта-функция, а $\mathbf{R}_i$ — радиус-вектор i -го узла кристаллической решетки, которая определяется в нулевом приближении ⁽³⁾.

2. Имея в виду, что, согласно нулевому приближению, плотность вероятности нахождения первой частицы в узле i , а второй — в узле j , $j \neq i$, одинакова для любой пары узлов, будем искать решение для $F_2^{(1)}$ в виде

$$F_2^{(1)} = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{ij} \left\{ A \delta_{i1} \delta_{j2} + \sum_{\alpha\beta} C^{\alpha\beta} \frac{\partial^2 \delta_{i1}}{\partial x_1^\alpha \partial x_1^\beta} \delta_{j2} + \right. \\ \left. + \sum_{\alpha\beta} C^{\alpha\beta} \frac{\partial^2 \delta_{i2}}{\partial x_2^\alpha \partial x_2^\beta} \delta_{j1} + \sum_{\alpha\beta} D^{\alpha\beta} \frac{\partial \delta_{i1}}{\partial x_1^\alpha} \frac{\partial \delta_{j2}}{\partial x_2^\beta} \right\}, \quad (3)$$

где $D^{\alpha\beta} = D^{\beta\alpha}$.

Используя (3) и определение δ -функции, введенное в работе ⁽²⁾, из условия нормировки получим $A=0$. Далее из (1) найдём уравнение

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{i,j,\alpha\beta} \left\{ C^{\alpha\beta} \left(\Phi_{1j}^\gamma \frac{\partial^2 \delta_{i1}}{\partial x_1^\alpha \partial x_1^\beta} + \Phi_{1i}^{\alpha\beta\gamma} \delta_{j1} \right) - D^{\alpha\beta} \Phi_{1j}^{\beta\gamma} \frac{\partial \delta_{i1}}{\partial x_1^\alpha} \right\} = \\ = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_i \frac{\partial \delta_{i1}}{\partial x_1^\gamma}, \quad (4)$$

где

$$\Phi_{12}^\alpha = \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial x_2^\alpha}, \quad \Phi_{12}^{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 \Phi_{12}}{\partial x_2^\alpha \partial x_2^\beta}, \quad \Phi_{12}^{\alpha\beta\gamma} = \frac{\partial^3 \Phi_{12}}{\partial x_2^\alpha \partial x_2^\beta \partial x_2^\gamma}, \quad (5)$$

и унарную функцию распределения

$$F_1^{(1)} = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{i,\alpha\beta} C^{\alpha\beta} \frac{\partial^2 \delta_{i1}}{\partial x_1^\alpha \partial x_1^\beta}. \quad (6)$$

Теперь используем формулы

$$f(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r})=f(0)\delta(\mathbf{r}); \quad (7)$$

$$f(\mathbf{r})\frac{\partial\delta(\mathbf{r})}{\partial x^\alpha}=f(0)\frac{\partial\delta(\mathbf{r})}{\partial x^\alpha}-\left(\frac{\partial f}{\partial x^\alpha}\right)_0\delta(\mathbf{r}); \quad (8)$$

$$f(\mathbf{r})\frac{\partial^2\delta(\mathbf{r})}{\partial x^\alpha\partial x^\beta}=f(0)\frac{\partial^2\delta(\mathbf{r})}{\partial x^\alpha\partial x^\beta}-\left(\frac{\partial f}{\partial x^\alpha}\right)_0\frac{\partial\delta(\mathbf{r})}{\partial x^\beta}- \\ -\left(\frac{\partial f}{\partial x^\beta}\right)_0\frac{\partial\delta(\mathbf{r})}{\partial x^\alpha}+\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^\alpha\partial x^\beta}\right)_0\delta(\mathbf{r}), \quad (9)$$

которые нетрудно получить из известного свойства одномерной δ -функции: $x\delta(x)=0$. Тогда левая часть (4) примет вид

$$\lim_{N\rightarrow\infty}\sum_{i\alpha\beta}\left\{2C^{\alpha\beta}\left(\sum_j\Phi_{ij}^{\alpha\beta\gamma}\right)\delta_{i1}+C^{\alpha\beta}\left(\sum_j\Phi_{ij}^{\alpha\gamma}\right)\frac{\partial\delta_{i1}}{\partial x_1^\beta}+C^{\alpha\beta}\left(\sum_j\Phi_{ij}^{\beta\gamma}\right)\frac{\partial\delta_{i1}}{\partial x_1^\alpha}+ \right. \\ \left.+C^{\alpha\beta}\left(\sum_j\Phi_{ij}^{\gamma}\right)\frac{\partial^2\delta_{i1}}{\partial x_1^\alpha\partial x_1^\beta}-D^{\alpha\beta}\left(\sum_j\Phi_{ij}^{\alpha\beta\gamma}\right)\delta_{i1}-D^{\alpha\beta}\left(\sum_j\Phi_{ij}^{\beta\gamma}\right)\frac{\partial\delta_{i1}}{\partial x_1^\alpha}\right\}. \quad (10)$$

Далее учтем, что при $i=j$ энергия Φ и ее производные обращаются в бесконечность, а решеточные суммы производных от энергии нечетного порядка

$$\sum_{\substack{j \\ (j\neq i)}}\Phi_{ij}^{\gamma}=0, \quad \sum_{\substack{j \\ (j\neq i)}}\Phi_{ij}^{\alpha\beta\gamma}=0. \quad (11)$$

Таким образом, левая часть уравнения (4) становится равной

$$\lim_{N\rightarrow\infty}\sum_{i\alpha\beta}(C^{\beta\alpha}+C^{\alpha\beta}-D^{\alpha\beta})\left(\sum_{\substack{j \\ (j\neq i)}}\Phi_{ij}^{\beta\gamma}\right)\frac{\partial\delta_{i1}}{\partial x_1^\alpha}, \quad (12)$$

причем

$$\sum_{\substack{j \\ (j\neq i)}}\Phi_{ij}^{\beta\gamma}=\begin{cases} \sum_{\substack{j \\ (j\neq i)}}\Phi_{ij}^{\gamma\gamma}=0, & \text{если } \beta=\gamma, \\ 0, & \text{если } \beta\neq\gamma. \end{cases} \quad (13)$$

Поэтому окончательно исходное уравнение принимает вид

$$\lambda_1\lim_{N\rightarrow\infty}\sum_{i\alpha}(C^{\gamma\alpha}+C^{\alpha\gamma}-D^{\alpha\gamma})\frac{\partial\delta_{i1}}{\partial x_1^\alpha}=\lim_{N\rightarrow\infty}\sum_i\frac{\partial\delta_{i1}}{\partial x_1^\gamma}, \quad (14)$$

где

$$\lambda_1=\sum_{\substack{j \\ (j\neq i)}}\Phi_{ij}^{\gamma\gamma}. \quad (15)$$

Отсюда ясно, что

$$C^{\alpha\gamma}=C\delta^{\alpha\gamma}, \quad D^{\alpha\gamma}=D\delta^{\alpha\gamma} \quad (16)$$

($\delta^{\alpha\gamma}$ — символ Кронекера), а

$$(2C-D)\lambda_1=1. \quad (17)$$

Корреляционное условие с учетом (2), (3), (6) и (16) сводится к условию

$$\left\{D\sum_{i\neq j}\sum_\alpha\frac{\partial\delta_{i1}}{\partial x_1^\alpha}\frac{\partial\delta_{j2}}{\partial x_2^\alpha}-C\sum_{i\alpha}\left(\frac{\partial^2\delta_{i1}}{(\partial x_1^\alpha)^2}\delta_{i2}+\frac{\partial^2\delta_{i2}}{(\partial x_2^\alpha)^2}\delta_{i1}\right)\right\}_{|\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1|\rightarrow\infty}\rightarrow 0, \quad (18)$$

где каждый член вида

$$\frac{\partial^2 \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_i)}{(\partial x_1^\alpha)^2} \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_i) |_{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1| \rightarrow \infty} \rightarrow 0,$$

в то время как члены, относящиеся к бесконечно далеким узлам i и j , при $|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1| \rightarrow \infty$ могут отличаться от нуля. Поэтому из (18) следует, что $D=0$.

Таким образом, используя (3), (6), (16) и (17), находим бинарную и унарную функции первого приближения

$$F_2^{(1)} = \frac{1}{2\lambda_1} \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{i \neq j} \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial^2 \delta_{i1}}{(\partial x_1^\alpha)^2} \delta_{j2} + \frac{\partial^2 \delta_{i2}}{(\partial x_2^\alpha)^2} \delta_{j1} \right); \quad (19)$$

$$F_1^{(1)} = \frac{1}{2\lambda_1} \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{i\alpha} \frac{\partial^2 \delta_{i1}}{(\partial x_1^\alpha)^2}, \quad (20)$$

где λ_1 определено в (15).

3. Из работы (3) следует, что энергия и давление кристалла с учетом нулевого и первого приближения «температурного» разложения должны равняться

$$E = Nu^{(0)} + \frac{3}{2} N \theta + E^{(1)}; \quad (21)$$

$$p = - \frac{\partial u^{(0)}}{\partial \Delta V} + p^{(1)}, \quad (22)$$

$$u^{(0)} = \frac{1}{2} \sum_{i < j} \Phi_{ij},$$

$$E^{(1)} = \theta \frac{n^2}{2} \int \Phi_{12} F_2^{(1)} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (23)$$

$$p^{(1)} = n\theta \left[1 - \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{n}{6V} \int r_{12} \Phi_{12}' F_2^{(1)} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right].$$

Подставляя сюда (19) и (20), найдем

$$E = Nu^{(0)} + 3N\theta; \quad (24)$$

$$p = - \frac{\partial u^{(0)}}{\partial \Delta V} + 3\gamma n\theta, \quad (25)$$

где

$$\gamma = \frac{1}{6} \frac{\sum_v N_v [-R_v \Phi'''(R_v) - 2\Phi''(R_v) + (2/R_v) \Phi'(R_v)]}{\sum_v N_v [\Phi''(R_v) + (2/R_v) \Phi'(R_v)]} \quad (26)$$

(здесь N_v и R_v — количество частиц на v -й координационной сфере и ее радиус соответственно).

Таким образом, температурное разложение «цепочки» Боголюбова в первом приближении приводит к закону Дюлонга — Пти и к уравнению типа Ми — Грюнайзена.

В заключение автор выражает глубокую благодарность акад. Н. Н. Боголюбову за ценное обсуждение работы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
5 X 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, 1946.
² И. И. Ольховский, ДАН, т. 208, № 4 (1973). ³ И. И. Ольховский, ЖТМФ, т. 15, № 3 (1973).