

Е. Е. ТАРЕЕВА, Т. И. ТРАПЕЗИНА

ОБ ОДНОМ НЕЛИНЕЙНОМ УРАВНЕНИИ В ТЕОРИИ
ОРИЕНТАЦИОННОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 26 III 1975)

Будем рассматривать систему N одинаковых молекул произвольной формы, центры тяжести которых жестко закреплены в узлах заданной решетки. Ориентацию молекул в пространстве будем описывать совокупностью трех углов Эйлера ω^α , $\alpha=1, 2, 3$, относительно выбранной системы координат. Если энергия взаимодействия частиц зависит не только от расстояния между частицами, но и от их ориентаций, то в системе могут происходить ориентационные фазовые переходы, которые удобно рассматривать с помощью ориентационных функций распределения $f_n(\omega_1, \dots, \omega_n)$ для n частиц.

В полной аналогии с цепочками Н. Н. Боголюбова ⁽¹⁾ для функций распределения $F_n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ мы построим бесконечную систему зацепляющихся уравнений для ориентационных функций распределения и используем первое уравнение системы для описания ориентационных фазовых переходов.

Будем исходить из обычной теории равновесных состояний, основанной на каноническом распределении Гиббса для вероятности D_N ориентаций ω , всех молекул

$$D_N(\omega_1, \dots, \omega_N) = Q_N^{-1} \exp \left\{ -\frac{U_N}{\theta} \right\},$$

где Q_N — конфигурационный интеграл

$$Q_N = \int d\omega_1 \dots d\omega_N \exp \left\{ -\frac{U_N}{\theta} \right\},$$

U_N — потенциальная энергия системы,

$$U_N = \frac{1}{2} \sum_{ij} \Phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j; \omega_i, \omega_j) = \frac{1}{2} \sum_{ij} \Phi_{ij}(\omega_i, \omega_j).$$

Так как мы рассматриваем жесткую решетку, то взаимодействие зависит только от номеров узлов и ориентаций молекул. Для заданного взаимодействия зависимость Φ_{ij} от индексов i и j определяется геометрией решетки и означает, что в системе возможны состояния с упорядочением, различным в различных подрешетках. Фактически эта зависимость сводится к зависимости от номера подрешетки и формально эквивалентна рассмотренной Н. Н. Боголюбовым ⁽¹⁾ зависимости от сорта частиц.

Введем в рассмотрение функции распределения

$$f_{i_1 \dots i_s}(\omega_{i_1}, \dots, \omega_{i_s}),$$

нормированные таким образом, чтобы выражение

$$\frac{1}{(8\pi^2)^s} f_{i_1 \dots i_s}(\omega_{i_1}, \dots, \omega_{i_s})$$

представляло вероятность того, что ориентации молекул, находящихся в узлах $i_1, \dots, i_s$, лежат соответственно в бесконечно малых объемах $d\omega_{i_1}, \dots, d\omega_{i_s}$ около направлений $\omega_{i_1}, \dots, \omega_{i_s}$. Легко видеть, что

$$f_{i_1 \dots i_s}(\omega_{i_1}, \dots, \omega_{i_s}) = \quad (1)$$

$$= (8\pi^2)^s \int D_N(\omega_1, \dots, \omega_N) d\omega_1 \dots d\omega_{i_1-1} d\omega_{i_1+1} \dots d\omega_{i_s-1} d\omega_{i_s+1} \dots d\omega_N.$$

Составим уравнения, определяющие $f_{i_1 \dots i_s}$. Будем исходить из очевидного соотношения

$$\frac{\partial D_N(\omega_1, \dots, \omega_N)}{\partial \omega_{i_1}^\alpha} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial U_N}{\partial \omega_{i_1}^\alpha} D_N(\omega_1, \dots, \omega_N) = 0, \quad (2)$$

которое умножим на $(8\pi^2)^s$ и проинтегрируем по переменным $\omega_{i_{s+1}}, \dots, \omega_{i_N}$. В силу (1) получим

$$\begin{aligned} & \frac{\partial f_{i_1 \dots i_s}(\omega_{i_1}, \dots, \omega_{i_s})}{\partial \omega_{i_1}^\alpha} + \\ & + \frac{(8\pi^2)^s}{\theta} \int d\omega_{i_s+1} \dots d\omega_{i_N} D_N(\omega_1, \dots, \omega_N) \frac{\partial}{\partial \omega_{i_1}^\alpha} \sum_j \Phi_{ij}(\omega_{i_1}, \omega_j) = 0. \end{aligned} \quad (3)$$

В приближении ближайших соседей, которым мы будем пользоваться в дальнейшем, уравнение (3) принимает вид

$$\begin{aligned} & \frac{\partial f_{i_1 \dots i_s}(\omega_{i_1}, \dots, \omega_{i_s})}{\partial \omega_{i_1}^\alpha} + \frac{1}{\theta} f_{i_1 \dots i_s} \frac{\partial}{\partial \omega_{i_1}^\alpha} \left\{ \sum_{j=j_1}^{j_{k-1}} \Phi_{ij}(\omega_{i_1}, \omega_j) \right\} + \\ & + \frac{8\pi^2}{\theta} \sum_{j=j_k}^{j_z} \int f_{i_1 \dots i_{s-1} j_k}(\omega_{i_1}, \dots, \omega_{i_s}, \omega_{j_k}) \frac{\partial}{\partial \omega_{i_1}^\alpha} \Phi_{ij}(\omega_{i_1}, \omega_j) d\omega_j = 0; \end{aligned} \quad (4)$$

здесь мы обозначили через $j_1, \dots, j_{k-1}$ тех из ближайших соседей i_1 -й молекулы, которые входят в набор $\{i_2, \dots, i_s\}$, а через $j_k, \dots, j_z$ — остальные (z — число ближайших соседей).

Рассмотрим первое уравнение полученной цепочки (4)

$$\frac{\partial f_i(\omega_i)}{\partial \omega_i^\alpha} + \frac{8\pi^2}{\theta} \sum_{j=j_1}^{j_z} \int f_{ij}(\omega_i, \omega_j) \frac{\partial}{\partial \omega_i^\alpha} \Phi_{ij}(\omega_i, \omega_j) d\omega_j = 0;$$

будем применять его к описанию упорядочения в молекулярных кристаллах в приближении самосогласованного поля*. Полагая $f_{ij}(\omega_i, \omega_j) = f_i(\omega_i) f_j(\omega_j)$, имеем

$$\frac{\partial}{\partial \omega_i^\alpha} \left[\ln f_i(\omega_i) + \frac{8\pi^2}{\theta} \sum_j \int d\omega_j f_j(\omega_j) \Phi_{ij}(\omega_i, \omega_j) \right] = 0.$$

Полагая

$$f_i(\omega) = 8\pi^2 G_i e^{g_i(\omega)},$$

получим

$$g_i(\omega_i) + \frac{1}{\theta} \sum_j G_j \int d\omega_j \Phi_{ij}(\omega_i, \omega_j) e^{g_j(\omega_j)} = 0. \quad (5)$$

Постоянные G_j определяются из условия нормировки

$$\int f_j(\omega) d\omega = 8\pi^2.$$

* См. подобный подход, основанный на уравнении для $F_1(\mathbf{r}_1)$ к описанию кристаллизации в (2) и структурных фазовых переходов в (3).

Уравнения (5) можно получить и непосредственно, минимизируя свободную энергию в приближении самосогласованного поля, как это было сделано в работе (4).

Ответственным за упорядочение в молекулярных кристаллах является электростатическое взаимодействие, т. е. в зависимости от свойств симметрии молекул Φ_{ij} следует брать в виде соответствующего мультиполь-мультипольного взаимодействия,

$$\Phi_{ij}(\omega_i, \omega_j) = \frac{I_i^2}{R^{2l+1}} \sum_{\nu, \tau} C_{\nu\tau}(\omega_{ij}) u_{i\nu}(\omega_i) u_{j\tau}(\omega_j),$$

I_i и $u_{i\nu}$ — компоненты мультипольного момента молекулы, коэффициенты $C_{\nu\tau}(\omega_{ij})$ определяются геометрией задачи, R — расстояние между ближайшими соседями.

Считая, что упорядочение различно не более чем в k подрешетках, получим из (5) систему k нелинейных интегральных уравнений для функций $g_i(\omega)$:

$$g_i(\omega_i) + \lambda \sum_{j=1}^z G_j \int d\omega_j e^{g_j(\omega_j)} \sum_{\nu, \tau} C_{\nu\tau}(\omega_{ij}) u_{i\nu}(\omega_i) u_{j\tau}(\omega_j) = 0; \quad (6)$$

$$\lambda = \frac{1}{kT} \frac{I_i^2}{R^{2l+1}}. \quad (7)$$

Эти уравнения отличаются от уравнений типа Гаммерштейна (5) лишь наличием зависящего от g_i множителя G_i . Для таких уравнений с конечной областью интегрирования, когда справедлив принцип неподвижной точки, существует хорошо разработанная теория (6). Мы будем пользоваться стандартными методами (см., например, (7)). При высоких температурах система (6) имеет лишь тривиальное решение $g_i(\omega) \equiv 0$, соответствующее отсутствию ориентационного упорядочения. Положительные точки ветвления λ_α решений мы ставим в соответствие возможным фазовым переходам, которые, вообще говоря, могут и не реализоваться по энергетическим соображениям. Для найденных λ_α уравнение (7) легко пересчитать с помощью экспериментальной сжимаемости в уравнение линии фазового перехода на $(p-T)$ -диаграмме.

Для $\lambda = \lambda_\alpha + \mu$ функции $g_i(\omega)$ представляются рядами по целым или дробным степеням μ . Эти степени и, следовательно, критические индексы перехода определяются уравнением разветвления (7), соответствующим системе (6), и, в конечном счете, мультипольностью взаимодействия, а именно равенством или неравенством нулю интегралов вида $\int u_{i\nu} u_{j\tau} u_{l\sigma} d\omega$ для заданного номера l (ср. (3)).

Точки ветвления являются собственными значениями системы линейных интегральных уравнений главного приближения. Так как $\int \Phi_{ij}(\omega_i, \omega_j) d\omega_j = 0$, эти уравнения не зависят от того, по каким степеням μ следует раскладывать $g_i(\omega)$, и имеют вид

$$h_i(\omega_i) + \lambda \sum_j 8\pi^2 \int \sum_{\nu, \tau} C_{\nu\tau}(\omega_{ij}) u_{i\nu}(\omega_i) u_{j\tau}(\omega_j) h_j(\omega_j) d\omega_j = 0; \quad (8)$$

здесь $h_i(\omega)$ — главные члены в разложении $g_i(\omega)$ как функций μ .

Легко видеть, что $h_i(\omega) = \sum \gamma_i^\nu u_{i\nu}(\omega)$, так что (8) сводятся к системе $k(2l+1)$ алгебраических уравнений для γ_i^ν , а определение λ_α — к диагонализации соответствующей матрицы. Каждому λ_α соответствует определенный набор ненулевых коэффициентов $\gamma_i^\nu(\alpha)$ и определенные соотношения между ними, т. е. определенный тип симметрии новой фазы. Для вычисления значений γ_i^ν следует использовать условие разрешимости уравнения следующего приближения.

Величины γ_i^v необходимы для вычисления свободной энергии вблизи λ_α . Ее зависимости от среднего значения параметра упорядочения (т. е. от той комбинации функций u_{ik} , которая имеет отличное от нуля среднее при усреднении с $f_i(\omega)$ для упорядоченной фазы) можно придать обычный вид $\delta F \sim a\eta^2$, причем a зависит от $T_c - T$ линейным образом, а зависимость $\eta(T_c - T)$, как было сказано выше, определяется мультипольностью взаимодействия. Так, в случае октуполь-октупольного ⁽⁴⁾, диполь-дипольного (или обменного гейзенберговского) взаимодействий имеем $\eta \sim (T_c - T)^{1/2}$. В ⁽⁸⁾ было подробно рассмотрено с помощью изложенного выше метода квадруполь-квадрупольное взаимодействие в кубическом гранецентрированном ортоводороде; для этого случая $\eta \sim T_c - T$.

Заметим, что подобным же образом можно провести рассмотрение ориентационного упорядочения в аморфных телах. $F_n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ теперь задана не в Z^3 , а в R^3 и следует использовать в качестве исходного распределение Гиббса $\bar{D}_N$ вероятности положений и ориентаций всех молекул

$$\bar{D}_N(\mathbf{r}_1, \omega_1; \dots; \mathbf{r}_N, \omega_N) = \bar{Q}_N^{-1} \exp \left\{ -\frac{U_N}{\theta} \right\}.$$

При помощи такого подхода в приближении самосогласованного поля легко получаются известные результаты для перехода в нематическую фазу в теории жидких кристаллов. Аналогичным образом можно рассмотреть аморфные магнетики.

В заключение авторы выражают благодарность акад. Н. Н. Боголюбову за полезные обсуждения и Е. Н. Яковлеву за ценные замечания.

Институт физики высоких давлений
Академии наук СССР
Академгородок Московской обл.

Поступило
18 III 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, Гостехиздат, 1946. ² С. В. Тябликов, ЖЭТФ, т. 17, 386 (1947). ³ Е. Е. Тареева, Phys. Lett., v. 49A, 309 (1974); Теоретич. и матем. физика, т. 21, 343 (1974). ⁴ H. L. Lemberg, S. A. Rice, Physica, v. 63, 48 (1973). ⁵ A. Hammerstein, Acta Math., v. 54, 117 (1930). ⁶ М. А. Красносельский, Топологические методы в теории нелинейных интегральных уравнений, Гостехиздат, 1956. ⁷ М. М. Вайнберг, В. А. Трепогин, Теория ветвления решений нелинейных уравнений, «Наука», 1969. ⁸ Е. Е. Тареева, Т. I. Trapezzina, Phys. Lett., v. 51A, 114 (1975).