Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Э. А. Аринштейн, Модель фазового перехода жидкость–кристалл и квазикристаллическая модель жидкости, *ТМФ*, 2007, том 151, номер 1, 155–171

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf6018>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением <http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 54.164.48.24

26 апреля 2023 г., 02:11:12

© 2007 г.

Э. А. Аринштейн*

МОДЕЛЬ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ЖИДКОСТЬ–КРИСТАЛЛ И КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЖИДКОСТИ

Сопоставлены свойства кристаллических структур и квазикристаллической модели жидкости. Показано, что в случае использования для моделирования свойств аргона потенциала Ленарда–Джонса температура фазового перехода между плотноупакованной гранецентрированной и объемноцентрированной кубическими структурами очень близка к температуре перехода жидкость–кристалл. На этом основании выдвинута модель фазового перехода, состоящая в том, что изменяется именно ближний порядок, тогда как изменение дальнего порядка является следствием изменения ближнего.

Ключевые слова: радиальная функция, квазикристаллическая модель, решеточный газ, ближний и дальний порядок, фазовый переход.

1. ВВЕДЕНИЕ

Трудности построения последовательной статистической теории жидкости связаны с отсутствием малых параметров, разложение по которым могло бы обеспечить достаточную точность расчета. Основой современной теории жидкости является метод частичных функций распределения, в котором центр тяжести проблемы переносится на создание достаточно обоснованных моделей этих функций. Все используемые в этой теории уравнения содержат качественные допущения, точность которых, а следовательно, и область применимости результатов расчетов с использованием этих уравнений оценить трудно. В частности, трудно сравнить рассчитанные этим методом свойства жидкости со свойствами других фаз и построить надежную теорию фазовых переходов жидкость–кристалл или жидкость–пар. Поэтому имеет смысл рассмотреть такие модели структуры жидкости, которые основаны не только на конкретных приближенных уравнениях, но также на общих представлениях о физических свойствах жидкости.

Примером такой модели является квазикристаллическая модель жидкости, подробно описанная Френкелем еще в конце сороковых годов XX века [1] и хорошо отражающая свойства плотной жидкости при температурах существенно ниже критической. Теория перехода жидкость–кристалл, построенная на базе этой модели, может достаточно надежно уловить важнейшие свойства этого перехода. Суть

*Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия. E-mail: earin@utmn.ru

модели состоит в том, что бинарная функция распределения рассматривается как “размытая” кристаллическая структура, т.е. как совокупность гауссовых распределений, локализованных в окрестности узлов кристаллоподобной структуры. На современном языке эти распределения являются системой вейвлетов.

Метод вейвлет-анализа, получивший многочисленные применения в последние годы, является весьма эффективным методом моделирования сложных процессов и структур, таких, например, как изображения. Вейвлеты – это система локализованных функций, образуемых из некоторой базовой функции изменением центра локализации и масштаба. Такая система позволяет эффективно выделить детали процесса или структуры различных масштабов, локализованные в различных областях. Выбор базового вейвлета во многом произволен, он диктуется тем свойством системы, которое необходимо проанализировать. В квазикристаллической модели Френкеля используется система гауссовых вейвлетов.

Квазикристаллическая модель условного распределения (при условии, что атом, от которого ведется отсчет, расположен в центре) состоит в следующем. Локализуя несколько слоев гауссовых вейвлетов вокруг центрального атома, мы должны поместить эти слои в объеме, освобожденном от других частиц. Условная унарная функция распределения жидкости совпадает с радиальной (бинарной) функцией. Таким образом, полагая $F(r) = 1 + h(r)$, имеем

$$h(r) = -C_0 e^{-r^2/2\varepsilon_0^2} + \sum C_n e^{-(\mathbf{r}-\mathbf{a}_n)^2/2\varepsilon_n^2}, \quad (1)$$

где первый член моделирует вырезанную сердцевину, лауну, в которой расположены моделируемые слои, причем ε_0 является радиусом этой лауны, возрастающим при уточнении модели за счет увеличения числа моделируемых слоев, тогда как ε_n , $n \geq 1$, суть ширины распределений отдельных максимумов возле центров кристаллоподобной структуры (положение центров задается векторами $\mathbf{a}_n$). Очевидно, что, используя вейвлеты различных масштабов, расположенные в одном узле, мы можем моделировать не только гауссово распределение в окрестности узла, но также распределение любой формы, однако для анализа некоторых свойств жидкости достаточно ограничиться использованием гауссовых вейвлетов.

2. ДЕТАЛИЗАЦИЯ МОДЕЛИ

Корреляционная функция $h(r)$ является изотропной, но в исходной модели эта изотропность теряется. Для ее восстановления следует провести усреднение всех вейвлетов по направлениям векторов $\mathbf{a}_n$, что дает [2]

$$\langle e^{-(\mathbf{r}-\mathbf{a}_n)^2/2\varepsilon_n^2} \rangle = \frac{\varepsilon_n^2}{2a_n r} (e^{-(r-a_n)^2/2\varepsilon_n^2} - e^{-(r+a_n)^2/2\varepsilon_n^2}). \quad (2)$$

При $r \gtrsim a_1$ второй член очень мал в силу того, что $a_n \gg \varepsilon_n$.

Усреднение по направлениям векторов $\mathbf{a}_n$ разрушает ориентационный порядок расположения атомов и, как следствие, дальний порядок, но сохраняет ближний порядок и представление о координационных сферах. Эффективное координационное число (не обязательно целое) сферы с номером n задается соотношением

$$z_n = C_n \rho \int \langle e^{-(\mathbf{r}-\mathbf{a}_n)^2/2\varepsilon_n^2} \rangle d^3 \mathbf{r} = (2\pi)^{3/2} C_n \rho \varepsilon_n^3. \quad (3)$$

Числа z_n могут быть близки к координационным числам соответствующей кристаллической структуры. Для плотноупакованной структуры (кубической гранецентрированной) $z_1 = 12$, $z_2 = 6$, $z_3 = 24$, $z_4 = 12$, ...; для кубической объемноцентрированной структуры $z_1 = 8$, $z_2 = 6$, $z_3 = 12$, $z_4 = 24$, ...; для простой кубической структуры $z_1 = 6$, $z_2 = 12$, $z_3 = 8$, $z_4 = 6$, Кубическая симметрия этих структур обеспечивает изотропность гауссовых распределений отклонений от узлов решетки.

Соображения о том, к какому именно набору координационных чисел близки координационные числа простой жидкости, будут рассмотрены ниже. Не конкретизируя на первоначальном этапе их значений, получим

$$h(r) = -C_0 e^{-r^2/2\varepsilon_0^2} + \sum \frac{z_n}{(2\pi)^{3/2} \rho \varepsilon_n^3} \langle e^{-(\mathbf{r}-\mathbf{a}_n)^2/2\varepsilon_n^2} \rangle. \quad (4)$$

Усредненные вейвлеты моделируют максимумы корреляционной функции. И эксперимент, и общие соображения показывают, что первый максимум более выражен, он выше и уже остальных, второй ниже и шире, следующие еще менее выражены. Следовательно, в модели необходимо сохранить небольшое число слоев, так как слои с большими номерами сливаются в однородный фон. Для них величина a_n принимает смысл среднего радиуса нескольких слоев, а z_n является числом частиц в группе близких слоев, причем $z_n \approx 4\pi a_n^2 \Delta a_n / \rho$. Вклад отдельного слоя в функцию $h(r)$ при конечных значениях r стремится к нулю по мере увеличения радиуса a_n .

Параметры модели могут быть оценены не только из общих физических соображений, их более точные значения могут быть найдены или уточнены на основе вариационного принципа для термодинамического потенциала как функционала от бинарной корреляционной функции жидкости.

Не все параметры модели независимы. Прежде всего, следует учесть условие непроницаемости частиц $F(0) = 0$, что эквивалентно $h(0) = -1$. Отсюда следует, что

$$C_0 = \frac{1}{(2\pi)^{3/2} \rho} \sum \frac{z_n}{\varepsilon_n^3} e^{-a_n^2/2\varepsilon_n^2} \approx 1,$$

так как $\varepsilon_n \ll a_n$ [3].

Затем следует учесть, что интеграл сжимаемости

$$1 + \rho \int h(r) d^3 \mathbf{r} = 1 - (2\pi)^{3/2} \rho C_0 \varepsilon_0^3 + \sum z_n \quad (5)$$

не зависит от числа слоев модели, откуда $(2\pi)^{3/2} \rho C_0 \varepsilon_0^3 = \sum z_n + \gamma$, причем γ не зависит от числа слоев модели и является независимым вариационным параметром; $1 + \rho \int h(r) d^3 \mathbf{r} = 1 - \gamma$.

Дальнейшие ограничения на значения параметров модели вытекают из условия локальной термодинамической устойчивости жидкости, которое сводится к положительности структурного фактора жидкости [2]:

$$S(k) = 1 + (2\pi)^{3/2} \rho \tilde{h}(k) = (1 - (2\pi)^{3/2} \rho \widetilde{W}_2(k))^{-1} > 0, \quad (6)$$

где $\tilde{h}(k)$ и $\widetilde{W}_2(k) = \widetilde{C}(k)$ – фурье-образы полной (радиальной) и прямой бинарных корреляционных функций, соответственно (так как символ C перегружен, то для прямой корреляционной функции мы сохраним обозначение W). В частности, изотермическая сжимаемость равна $S(0)/T\rho$.

Операция усреднения по направлениям смещений гауссовых вейвлетов и фурье-преобразование перестановочны, поэтому найдем фурье-образ смещенного вейвлета и, учитывая, что $\langle \exp i(\mathbf{k}\mathbf{a}) \rangle = \sin(ka)/(ka)$, получим

$$\begin{aligned} \left\langle \int \exp \left(-\frac{(\mathbf{r} - \mathbf{a})^2}{2\varepsilon^2} + i(\mathbf{k}\mathbf{r}) \right) d^3\mathbf{r} \right\rangle &= (2\pi)^{3/2} \varepsilon^3 e^{-\varepsilon^2 k^2/2} \langle e^{i(\mathbf{k}\mathbf{a})} \rangle = \\ &= (2\pi)^{3/2} \varepsilon^3 e^{-\varepsilon^2 k^2/2} \frac{\sin(ka)}{ka}. \end{aligned} \quad (7)$$

В итоге условие локальной устойчивости приобретает вид

$$\begin{aligned} 1 - (2\pi)^{3/2} \rho C_0 \varepsilon_0^3 e^{-k^2 \varepsilon_0^2/2} + \sum z_n \frac{\sin(ka_n)}{ka_n} e^{-k^2 \varepsilon_n^2/2} = \\ = 1 - \left(\sum z_n + \gamma \right) e^{-k^2 \varepsilon_0^2/2} + \sum z_n \frac{\sin(ka_n)}{ka_n} e^{-k^2 \varepsilon_n^2/2} > 0. \end{aligned} \quad (8)$$

Область значений параметра γ ограничивается условием положительности изотермической сжимаемости: $\gamma < 1$. На первый взгляд это условие допускает значения $\gamma < 0$ и при $\gamma \rightarrow -\infty$ определяет спинодаль и, в частности, критическую точку. Однако, так как $\varepsilon_0 > 0$, то $\gamma + \sum z_n > 0$, и при $\gamma < 0$ возникает необходимость учета большого, причем неопределенного, числа слоев, расположенных внутри сферы с радиусом, не меньшим, чем возрастающий радиус корреляции. Это приводит к тому, что при большой сжимаемости квазикристаллическая модель становится чисто формальной и неэффективной. Однако ее можно использовать при больших плотностях и малой сжимаемости жидкости, как это и отмечено в книге Френкеля.

3. ЛОКАЛЬНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ЖИДКОСТИ

Нарушение условия $S(k) > 0$ определяет границу устойчивых (стабильных и метастабильных) состояний жидкости. Этот эффект может быть связан с тем, что функция $\sin(ka_n)/(ka_n)$ знакопеременна. Положение первого, самого глубокого, минимума функции $S(k)$ определяется из уравнения

$$\left(\sum z_n + \gamma \right) \varepsilon_0^2 e^{-k^2 \varepsilon_0^2/2} + \sum z_n \left(\frac{\sin(ka_n)}{ka_n} (\varepsilon_n^2 + k^{-2}) - \frac{\cos(ka_n)}{ka_n^2} \right) e^{-k^2 \varepsilon_n^2/2} = 0. \quad (9)$$

Если $\varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \dots < \varepsilon_n < \dots \ll \varepsilon_0$, то, сохраняя главный член этого уравнения при $n = 1$, получим

$$\frac{\sin(ka_1)}{ka_1} (k^2 \varepsilon_1^2 + 1) - \cos(ka_1) \approx 0,$$

откуда следует, что $\pi < ka_1 < 3\pi/2$ (грубая оценка дает $ka_1 \approx 3\pi/2 - 0.2$). При $z_1 \approx 10$ и, следовательно, при $z_1 \sin(ka_1)/(ka_1) \approx -3$ член с $n = 2$ в выражении для структурного фактора либо также отрицателен, либо очень мал. (Для уточнения значения члена с $n = 2$ требуется учет следующих членов.)

Таким образом, при достаточно малом значении ширины распределения ε_1 , т.е. при достаточно жесткой локализации взаимного расположения ближайших соседей, условие устойчивости жидкости будет нарушено. Возникает вопрос, можно ли сопоставить этот факт с условием кристаллизации?

Известен критерий кристаллизации Хансена–Верле [4], полученный в результате численных расчетов методом Монте-Карло и состоящий в том, что кристаллизация

жидкости происходит после достижения значения 2.85 структурного фактора жидкости при определенном значении волнового числа. Но так как высота h_1 и ширина ε_1 первого максимума радиальной функции связаны соотношением $h_1\varepsilon_1 \approx z_1$, то физический смысл этого критерия может быть связан с условием достаточно жесткой локализации (малости ε_1 и большой высоты h_1) расположения ближних соседей.

Полученное выше условие потери устойчивости при неоднородной флуктуации плотности (для произвольного волнового вектора ее фурье-компоненты) может иметь, в некотором условном смысле, аналогичную интерпретацию. Но, строго говоря, рассматривать любой “односторонний” однофазный критерий как условие, определяющее фазовый переход, нельзя, так как условие локальной однофазной устойчивости не подразумевает сравнения свойств рассматриваемой фазы со свойствами других фаз. Однородные решения существуют не только в области стабильных, но и в области метастабильных состояний жидкости, в том числе при тех значениях термодинамических параметров, которые соответствуют кристаллическому состоянию. В этом случае жидкое состояние не может быть реализовано ни при физических, ни при численных экспериментах [5]. Поэтому односторонний критерий кристаллизации некорректен. Его можно рассматривать только как приближенное условие, если существуют веские основания предполагать, что область метастабильных состояний достаточно узка.

Условие равновесия двух фаз определяется сравнением термодинамических функций обеих этих фаз. Следовательно, необходимо решить трудную проблему – найти единый подход к моделированию структурных функций и кристалла, и жидкости [5]. Если для кристалла достаточно точным является квазигармоническое приближение, то для жидкости такого приближения не существует; для описания жидкости используется другой аппарат – аппарат частичных функций распределения. Именно поэтому требуется рассмотреть модель функций распределения кристалла, сопоставимых с соответствующими функциями жидкости. Анализ связи функций распределения этих фаз и составляет суть квазикристаллической модели.

При одинаковых наборах координационных чисел и равных средних расстояниях между атомами плотность кристалла и квазикристаллической жидкости будут практически совпадать. Термодинамические величины, вычисляемые как сходящиеся интегралы от корреляционных функций, учитывают только ближний порядок, определяемый и для кристалла, и для квазикристаллической жидкости набором нескольких первых координационных чисел. При совпадении этих наборов будут совпадать и термодинамические функции. Отсюда следует, что при построении теории возмущений для корреляционных функций жидкости хорошим невозмущенным решением может служить соответствующая функция кристалла, а различие между кристаллом и жидкостью определяется в первую очередь различием наборов первых координационных чисел.

4. РЕШЕТОЧНЫЙ ГАЗ КАК МОДЕЛЬ КРИСТАЛЛА

Описание кристаллического состояния опирается на сам факт существования периодической структуры, из которого следует, что эта структура соответствует минимуму потенциальной энергии системы. Малые отклонения от положения равновесия могут быть представлены суперпозицией гармонических колебаний. Большин-

ство важнейших характеристик кристалла определяется спектром этих колебаний. Для описания процессов, не укладывающихся в рамки гармонического приближения (или квазигармонического приближения, учитывающего изменение спектра гармонических колебаний при воздействии на кристалл), широко используются методы теории возмущений. Однако такой подход позволяет анализировать свойства кристалла только вне связи со свойствами других агрегатных состояний, для которых невозможно построить квазигармоническое приближение. Единообразный подход к различным состояниям возможен в рамках метода частичных функций распределения (частичных плотностей), что и определяет актуальность анализа свойств частичных функций распределения кристалла.

Кроме того, сопоставление результатов расчета свойств кристалла методом частичных функций распределения с результатами квазигармонического приближения позволяет оценить точность тех или иных приближений, принимаемых в теории частичных функций распределения, тогда как возможность получить такие оценки для жидкости с плотностью, близкой к плотности кристалла, отсутствует.

Выражение $Z = \sum_n (z^n Q_n)/n!$ для статистической суммы кристалла допускает определенную детализацию, вытекающую из существования кристаллической структуры. Идеальный кристалл, каждый узел которого заполнен одним атомом, содержит $n = N = V/v$ атомов, где V и v – соответственно объем кристалла и элементарной ячейки (для простоты считаем, что ячейка содержит один атом). Статсумма большого ансамбля содержит в этом случае один член ($n = N$) и совпадает со статсуммой канонического ансамбля $Z = Z_N$. В случае $n > N$ существуют дефекты структуры типа межузельных атомов внедрения. Такие дефекты для внедренных атомов той же природы, что и атомы решетки, требует высокой энергии и встречаются довольно редко. Несколько чаще встречаются дефекты типа вакансий, что отвечает значениям $n < N$.

Следующее упрощение учитывает локализацию атомов в окрестности узлов кристаллической решетки. Зададим положение узлов решетки векторами $\mathbf{a}_l$, вектор $\mathbf{r}_l$, определяющий положение атома, будем отсчитывать от соответствующего узла. В силу высокой симметрии расположения атомов поле в окрестности точки равновесия с высокой степенью точности является сферически симметричным:

$$U(\mathbf{a}_l + \mathbf{r}_l) = U(a_l) + \alpha r^2, \quad \alpha = \frac{1}{6} \Delta U(a_l). \quad (10)$$

Тогда потенциальная энергия безвакансионного кристалла в квазигармоническом приближении может быть представлена в виде

$$U_N = \frac{1}{2} \sum_{k \neq l} \varphi(\mathbf{a}_{k,l} + \mathbf{r}_l - \mathbf{r}_k) = \frac{N}{2} \sum_l \varphi(a_l) + \sum_k \frac{(r_k)^2}{6} \sum_l \Delta \varphi(a_l). \quad (11)$$

Распределение по координатам является произведением независимых гауссовых распределений $e^{-r_l^2/2\varepsilon^2}$, где $\varepsilon^{-2} = \beta \sum_l \Delta \varphi(a_l)/3$. Интегрируя по координатам каждого атома по малой области вблизи узла, получим за счет перестановки атомов множитель $n!$, компенсирующий такой же множитель в знаменателе статсуммы, и в итоге статистический интеграл приобретет значение

$$Q_N = \exp\left(-\frac{\beta N}{2} \sum_l \varphi(a_l)\right) (2\pi\varepsilon^2)^{3N/2}. \quad (12)$$

При наличии вакансий малой концентрации с квазигармоническое приближение эквивалентно модели решеточного газа. Метод частичных функций распределения позволяет достаточно просто получить уравнение состояния и концентрацию вакансий для этой модели и сравнить результат с элементарными оценками, согласно которым концентрация дефектов структуры пропорциональна $e^{-E/T}$, где E – энергия образования дефекта, что достаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными. Более сложные дефекты типа дислокаций или границы зерна требуют очень высоких энергий, являются неравновесными и образуются в процессе роста кристалла; рассматривать их методом частичных функций распределения нецелесообразно.

Более эффективным методом исследования состояния кристалла с вакансиями является рассмотрение решеточного газа вакансий. Обозначим в нижних индексах прописными латинскими буквами номера узлов решетки, малыми латинскими буквами – номера заполненных узлов и греческими буквами – номера вакантных узлов. Потенциальная энергия U_{N-n} системы $N - n$ частиц может быть представлена либо в виде $\sum_{i \neq j} \varphi(r_{i,j})/2$, либо в виде

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \varphi(r_{i,j}) + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu} \varphi(r_{\mu,\nu}) + \sum_{i,\mu} \varphi(r_{i,\mu}) - \sum_{\mu \neq \nu} \varphi(r_{\mu,\nu}) + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu} \varphi(r_{\mu,\nu}) - \sum_{i,\mu} \varphi(r_{i,\mu}) = \\ = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \varphi(r_{I,J}) - \sum_{I,\mu} \varphi(r_{I,\mu}) + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu} \varphi(r_{\mu,\nu}), \end{aligned} \quad (13)$$

т.е. либо в виде энергии взаимодействия частиц, заполняющих узлы, либо в виде суммы энергии полностью заполненной решетки и энергии системы квазичастиц – вакансий, которые взаимодействуют по тому же закону, что частицы, причем каждая из вакансий находится в поле $\varphi_0 = -\sum_I \varphi(r_{I,\mu}) = -\sum_I \varphi(r_{0,I})$.

Представим статсумму модели в виде

$$Z = z^N \exp(-\beta U_N) \sum_k z^{-k} e^{k\beta\varphi_0} \exp\left(-\frac{\beta}{2} \sum_{\mu,\nu \leq k} \varphi(r_{\mu,\nu})\right). \quad (14)$$

Отсюда следует, что $\Omega = \Omega_N + \Omega_{\text{vac}}$, и активность решеточного газа вакансий имеет значение $z^* = z^{-1} e^{\beta\varphi_0}$.

5. МОДЕЛЬ БИНАРНОЙ ФУНКЦИИ КРИСТАЛЛА

Модели унарной и бинарной функций распределения решеточного газа могут быть построены следующим образом:

$$\rho_1(\mathbf{r}) = \frac{1-c}{(2\pi\epsilon^2)^{3/2}} \sum_l e^{-(\mathbf{r}-\mathbf{a}_l)^2/2\epsilon^2}, \quad \rho_2(1,2) = \rho_1(1)\rho_1(2)(1+h(1,2)). \quad (15)$$

Вероятность образования вакансий одинакова для всех узлов, $c_l = c$, поэтому множитель $1 - c$ вынесен из-под знака суммы. Коэффициенты корреляции $h(\mathbf{r}_{l,m})$ и $g(\mathbf{r}_{l,m}) = \rho_1(\mathbf{r}_l)\rho_1(\mathbf{r}_m)h(\mathbf{r}_{l,m})$ зависят от расстояния между узлами и могут быть в первом приближении взяты постоянными для каждого узла, точнее, для каждой координационной сферы. Непроницаемость частиц задается условием $h_0 = h(0) = -1$, убывание корреляций с расстоянием определяется условиями $h_1 > h_2 >$

$h_3 > \dots$. Дальний порядок в кристалле описывается функцией ρ_1 , тот факт, что наиболее существенной является корреляция заполнения соседних узлов, может быть выражен с помощью условия $h_1 \gg h_i, i > 1$.

Для рассматриваемой модели кристалла достаточно просто можно также определить прямую корреляционную функцию Орнштейна–Цернике (ОЦ), через которую выражается условие устойчивости. Соотношение ОЦ, определяющее прямую корреляцию для решеточной модели, с учетом выражения для унарной плотности принимает вид

$$h(\mathbf{r}_l) = W_2(\mathbf{r}_l) + (1 - c) \sum_m h(\mathbf{r}_m) W_2(\mathbf{r}_{m,l}). \quad (16)$$

Рассмотрим значения функции, заданной на узлах решетки, как коэффициенты Фурье периодической функции, заданной на обратной решетке:

$$\tilde{f}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{r}_l} f(\mathbf{r}_l) e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r}_l)}, \quad f(\mathbf{r}_l) = \frac{1}{B} \int_B \tilde{f}(\mathbf{k}) e^{-i(\mathbf{k}\mathbf{r}_l)} d^3\mathbf{k}, \quad (17)$$

где B – объем ячейки или первой зоны Бриллюэна обратной решетки, по которой производится интегрирование. При этом соотношение ОЦ приводится к виду

$$\tilde{h}(\mathbf{k}) = \tilde{W}(\mathbf{k}) + (1 - c) \tilde{h}(\mathbf{k}) \tilde{W}(\mathbf{k}), \quad \text{откуда} \quad \tilde{W}(\mathbf{k}) = \tilde{h}(\mathbf{k}) (1 + (1 - c) \tilde{h}(\mathbf{k}))^{-1}. \quad (18)$$

6. УСТОЙЧИВОСТЬ РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА

Величинами, характеризующими устойчивость кристалла, являются изотермическая сжимаемость, равная

$$\begin{aligned} 1 + \frac{1}{V} \int \rho_1(1) \rho_1(2) h(1, 2) d(1, 2) &= 1 + (1 - c)^2 \sum h(\mathbf{l}) = \\ &= (1 - c) \left(c + (1 - c) \sum_{l \geq 1} h_l z_l \right) \end{aligned} \quad (19)$$

(здесь h_l и z_l – корреляция на координационной сфере номера l и соответствующее координационное число), и связанная с ней вторая вариация термодинамического потенциала

$$\beta \delta^2 \Omega = \frac{1}{2} \int \left(\frac{\delta(1, 2)}{\rho_1(1)} - W_2(1, 2) \right) \rho_1(1) \rho_1(2) \frac{\delta \rho_1(1)}{\rho_1(1)} \frac{\delta \rho_1(2)}{\rho_1(2)} d(1, 2). \quad (20)$$

При этом малыми являются именно относительные вариации плотности $\delta \rho_1 / \rho_1 = \gamma$, а множители $\rho_1(1)$ и $\rho_1(2)$ обеспечивают переход от интегрирования к суммированию по решетке, что дает для $\beta \delta^2 \Omega$ выражение

$$\frac{1 - c}{2} \left\{ (1 - (1 - c) W_2(0)) \sum (\overline{\gamma_l - \bar{\gamma}_l})^2 + \sum (\delta_{l,m} - (1 - c) W_2(\mathbf{r}_{l,m})) \bar{\gamma}_l \bar{\gamma}_m \right\}.$$

Используя фурье-представление функции $W_2(\mathbf{r})$, получим окончательно

$$\begin{aligned} \beta \delta^2 \Omega &= \frac{1 - c}{2} \left(\frac{\sum (\overline{\gamma_l - \bar{\gamma}_l})^2}{B} \int_B (1 - (1 - c) \tilde{W}(\mathbf{k})) d^3\mathbf{k} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{B} \int_B (1 - (1 - c) \tilde{W}(\mathbf{k})) |\bar{\gamma}(\mathbf{k})|^2 d^3\mathbf{k} \right). \end{aligned} \quad (21)$$

Условие устойчивости $\delta^2\Omega > 0$ будет выполнено, если

$$1 - (1 - c)\widetilde{W}(\mathbf{k}) = (1 + (1 - c)\tilde{h}(\mathbf{k}))^{-1} = (c + (1 - c)\tilde{h}'(\mathbf{k}))^{-1} > 0, \quad (22)$$

где $\tilde{h}'(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{r}_l \neq 0} h(\mathbf{l}) \cos(\mathbf{k}\mathbf{r}_l)$ – периодическая функция от $\mathbf{k}$ без постоянного члена $h(0) = -1$, $\tilde{h}(\mathbf{k}) = -1 + \tilde{h}'(\mathbf{k})$. Полагая $\mathbf{k} = 0$, получим условие положительности сжимаемости.

Если ограничиться учетом только первой координационной сферы, то для плотноупакованной решетки (кубической гранецентрированной или гексагональной)

$$\tilde{h}'(\mathbf{k}) = 4h_1(\cos \alpha_1 \cos \alpha_2 + \cos \alpha_1 \cos \alpha_3 + \cos \alpha_2 \cos \alpha_3),$$

где $\alpha_i = k_i a / \sqrt{2}$, $\mathbf{k} = \{k_1, k_2, k_3\}$, a – расстояние до первой координационной сферы. Тогда $-4h_1 \leq \tilde{h}'(\mathbf{k}) \leq 12h_1$, и условие термодинамической устойчивости сводится к неравенству $h_1 \leq c/(4(1 - c))$.

Для объемноцентрированной кубической решетки

$$\tilde{h}'(\mathbf{k}) = 8h_1 \cos \alpha_1 \cos \alpha_2 \cos \alpha_3, \quad \alpha_i = k_i a / \sqrt{3}.$$

В этом случае $-8h_1 \leq \tilde{h}'(\mathbf{k}) \leq 8h_1$, и условие термодинамической устойчивости сводится к неравенству $h_1 \leq c/(8(1 - c))$.

Для простой кубической решетки

$$\tilde{h}'(\mathbf{k}) = 2h_1(\cos \alpha_1 + \cos \alpha_2 + \cos \alpha_3), \quad \alpha_i = k_i a.$$

В этом случае $-6h_1 \leq \tilde{h}'(\mathbf{k}) \leq 6h_1$, и условие термодинамической устойчивости сводится к неравенству $h_1 \leq c/(6(1 - c))$.

Таким образом, приходим к следующим заключениям:

1) условие термодинамической устойчивости кристалла необходимо формулировать с учетом существования вакансий, их существование является обязательным свойством термодинамически равновесного кристалла;

2) сжимаемость бездефектного кристалла равна нулю, модель бездефектного кристалла является хорошей аппроксимацией для слабосжимаемого кристалла, находящегося, например, под большим давлением, или при низкой температуре.

7. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ КРИСТАЛЛА

Сравним выражение для термодинамического потенциала кристалла, получаемое методом частичных функций распределения, с выражением, полученным на основе квазигармонического приближения.

В случае модели кристалла с вакансиями общее выражение удельного термодинамического потенциала [6] (на объем одной ячейки) приобретает вид

$$-\beta p v = (1 - c) \left\{ \ln \left(\frac{1 - c}{e z (2\pi \varepsilon^2)^{3/2}} \right) + \int \frac{e^{-r^2/2\varepsilon^2}}{(2\pi \varepsilon^2)^{3/2}} \ln \left(\sum e^{-(\mathbf{r} - \mathbf{a}_i)^2/2\varepsilon^2} \right) d^3 \mathbf{r} \right\} +$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{(1-c)^2}{2} \sum_l (1+h(l)) \left\{ \ln(1+h(l)) - h(l) + \right. \\
& + \int \frac{e^{-(\mathbf{r}^2 + \mathbf{r}'^2)/2\varepsilon^2}}{(2\pi)^3 \varepsilon^6} \varphi(\mathbf{l} + \mathbf{r} - \mathbf{r}') d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{r}' \Big\} - \\
& - \frac{(1-c)^3}{2} \sum_{i,j} h(i)h(j) \int_0^1 W_2(i-j|t)t^2 dt - \\
& - \sum_s \frac{(1-c)^s}{s!} \sum K_s(i_1, i_2, \dots, i_s). \tag{23}
\end{aligned}$$

Некоторые члены этого выражения можно упростить.

Во-первых, сумма $\sum e^{-(\mathbf{r}-\mathbf{a}_l)^2/2\varepsilon^2}$, входящая в это выражение как аргумент логарифма, содержит практически не перекрывающиеся слагаемые. Это следует из того, что интеграл от каждого члена суммы равен

$$\int e^{-\mathbf{r}^2/2\varepsilon^2} d^3 \mathbf{r} = (2\pi\varepsilon^2)^{3/2},$$

а интеграл “перекрывтия” двух членов этой суммы равен

$$\int e^{-(\mathbf{r}^2 + (\mathbf{r}-\mathbf{a}_l)^2)/2\varepsilon^2} d^3 \mathbf{r} = (\pi\varepsilon^2)^{3/2} e^{-a_l^2/4\varepsilon^2}.$$

Отношение $e^{-(a_l/2\varepsilon)^2}/2^{3/2}$ этих интегралов при $a_l/\varepsilon \gtrsim 10$ ничтожно мало, поэтому в сумме следует выделить главный член с $a_l = 0$. Тогда

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{(2\pi\varepsilon^2)^{3/2}} \int e^{-\mathbf{r}^2/2\varepsilon^2} \ln \left(\sum e^{-(\mathbf{r}-\mathbf{a}_l)^2/2\varepsilon^2} \right) d^3 \mathbf{r} = \\
& = -\frac{1}{(2\pi\varepsilon^2)^{3/2}} \int \frac{r^2}{2\varepsilon^2} e^{-r^2/2\varepsilon^2} \left(1 + \ln \left(1 + \sum_{l \neq 0} e^{-(\mathbf{r}_l^2 - 2(\mathbf{r}\mathbf{a}_l))/2\varepsilon^2} \right) \right) d^3 \mathbf{r} \approx -3/2,
\end{aligned}$$

так как логарифмом в подынтегральном выражении с высокой точностью можно пренебречь в существенной области малых $\mathbf{r}$.

Во-вторых, разлагая $\varphi(\mathbf{l} + \mathbf{r} - \mathbf{r}')$ по малым отклонениям $\mathbf{r}$ и $\mathbf{r}'$ от узла решетки, получим

$$\int \frac{\exp(-(\mathbf{r}^2 + \mathbf{r}'^2)/2\varepsilon^2)}{(2\pi)^3 \varepsilon^6} \varphi(|\mathbf{l} + \mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{r}' = \varphi(l) + \varepsilon^2 \Delta \varphi(a_l),$$

где $\Delta \varphi(a_l) = \varphi''(a_l) + \varphi'(a_l)/a_l$.

Наконец, выражение

$$\frac{(1-c)^3}{2} \sum h(i)h(j) \int_0^1 W_2(i-j|t)t^2 dt$$

приведем, используя фурье-представление, к виду

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2B} \int_B d^3 \mathbf{k} \int_0^1 \frac{(1-c)^2 \tilde{h}^2(\mathbf{k}) t^2 dt}{1 + (1-c) \tilde{h}(\mathbf{k}) t} = \\
& = \frac{1}{2B} \int_B \left\{ \ln(1 + (1-c) \tilde{h}(\mathbf{k})) - (1-c) \tilde{h}(\mathbf{k}) + \frac{(1-c)^2}{2} h^2(\mathbf{k}) \right\} d^3 k =
\end{aligned}$$

$$= \frac{1}{2B} \int_B \ln \left(1 + \frac{1-c}{c} \tilde{h}'(\mathbf{k}) \right) d^3k + \frac{\ln c + (1-c)}{2} + \frac{(1-c)^2}{4} \sum h^2(l).$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} -\beta p v = & (1-c) \ln \left(\frac{1-c}{e^{5/2} z (2\pi \varepsilon^2)^{3/2}} \right) + \frac{(1-c)^2}{2} \sum_l (1+h(l)) \left\{ \ln(1+h(l)) - \right. \\ & \left. - h(l) - \frac{1}{2} h^2(l) + \beta(\varphi(l) + \varepsilon^2 \Delta \varphi(\mathbf{r}_l)) \right\} - \frac{1}{2B} \int_B \ln \left(1 + \frac{1-c}{c} \tilde{h}'(\mathbf{k}) \right) d^3k - \\ & - \frac{1}{2} \ln c - \sum_s \frac{(1-c)^s}{s!} \sum K_s(i_1, i_2, \dots, i_s). \end{aligned} \quad (24)$$

Термодинамический потенциал решеточного газа вакансий можно получить отсюда заменой $\{c, z\} \mapsto \{(1-c), z^*\}$, что дает

$$\begin{aligned} -\beta p v|_{\text{vac}} = & c \ln \left(\frac{c}{e^{3/2} z^* (2\pi \varepsilon^2)^{3/2}} \right) + \frac{c^2}{2} \sum_l (1+h(l)) \left\{ \ln(1+h(l)) - \right. \\ & \left. - h(l) - \frac{1}{2} h^2(l) + \beta(\varphi(l) + \varepsilon^2 \Delta \varphi(\mathbf{r}_l)) \right\} - \frac{1}{2B} \int_B \ln(1 + (1-c) \tilde{h}(\mathbf{k})) d^3k - \\ & - \frac{1}{2} \ln(1-c) - \sum_s \frac{c^s}{s!} \sum K_s(i_1, i_2, \dots, i_s). \end{aligned} \quad (25)$$

8. СОСТОЯНИЕ КРИСТАЛЛА С ВАКАНСИЯМИ

Ввиду того что кристаллическое состояние имеет высокую плотность, концентрация вакансий мала, и уравнение состояния с высокой точностью можно получить на основе модели идеального кристалла, дополненной решеточным газом вакансий. Термодинамический потенциал этой модели имеет вид $\Omega = \Omega_N + \Omega_{\text{vac}}$, а активность решеточного газа вакансий имеет значение $z^* = z^{-1} e^{\beta \varphi_0}$, причем влияние вакансий является малым возмущением. Потенциал Ω_N найдем, полагая $c = 0$, $h(0) = -1$, $h(a_l) = 0$, $a_l \neq 0$ в выражении для Ω . При этом весь ряд интегралов от комбинаций корреляционных функций является константой. Таким образом, Ω_N явно зависит от размеров ячейки (ее объема или межатомного расстояния, входящего в значение потенциала $\varphi(r)$) и содержит два вариационных параметра – ширину распределения ε и параметр, задающий размер ячейки:

$$-\beta p v = \ln \left(\frac{1}{z (2\pi \varepsilon^2)^{3/2}} \right) + \frac{\beta}{2} \sum_{l \neq 0} (\varphi(l) + \varepsilon^2 \Delta \varphi(a_l)) + \text{const.} \quad (26)$$

Условие $\partial p / \partial \varepsilon = 0$ дает

$$\varepsilon^2 = 3T (z_1 \Delta \varphi(a_1) + z_2 \Delta \varphi(a_2) + \dots)^{-1} \quad (27)$$

что совпадает со значением, полученным из выражения для статсуммы.

Концентрация вакансий определяется из выражения для Ω_{vac} , что с учетом уравнения $\partial p / \partial c = 0$ дает

$$c = (2\pi \varepsilon^2 e^{-1/2})^3 \exp \left(\frac{3\varepsilon^2}{2} - \frac{p v}{T} \right). \quad (28)$$

Из условия $\partial p / \partial h_1 = 0$ для корреляции на первой координационной сфере получаем

$$h_1 = e^{-\beta\varphi(1)} - 1. \quad (29)$$

В работах [7] был произведен расчет для стандартного потенциала Ленарда–Джонса (6,12): $\varphi = u_0(r^{-12} - 2r^{-6})$, где положение минимума потенциала принято за единицу длины и $u_0 = 120$ К, что соответствует аргону. Результаты расчетов состоят в следующем. При $T < u_0$, т.е. при низких температурах, давление слабо зависит от температуры и весьма существенно убывает с ростом межатомного расстояния a_1 : в восемь раз при росте этого расстояния от 0.90 до 0.98; затем падает довольно медленно вплоть до значения $a_1 = 1.04$, при котором на кривой давление–радиус появляется минимум, что означает потерю механической устойчивости (расчет удобно производить без учета условия термодинамической устойчивости, которое затем рассматривается дополнительно).

При температуре 80 К квадрат ширины распределения ε^2 растет от 10^{-3} при $a_1 = 0.9$ до $6 \cdot 10^{-3}$ на границе устойчивости; при температуре 50 К величина ε^2 примерно в полтора раза меньше (при тех же значениях a_1 , что и при температуре 80 К), причем зависимость ε^2 от температуры в этих пределах практически линейная.

Концентрация вакансий c при $T = 50$ К растет от 10^{-48} при $r_1 = 0.9$ до 10^{-4} на границе устойчивости, а при $T = 80$ К – от 10^{-32} до того же значения 10^{-4} на границе устойчивости; зависимость $\ln c$ от температуры также практически линейная.

Эти результаты достаточно очевидны. Однако они могут представлять интерес, если сопоставить их с результатами расчета для кристалла с вакансиями в гиперцепном приближении при $c \neq 0$. При этом вариационными параметрами по-прежнему являются межатомное расстояние, ширина распределения, концентрация вакансий и значение корреляции на первой координационной сфере. Расчет оказался довольно громоздким и был проведен численно. Так как при большой плотности основную роль в возникновении давления играет потенциальная энергия, то зависимость давления от межатомного расстояния качественно совпала с аналогичной зависимостью, полученной в предыдущих расчетах. Однако концентрация вакансий при тех же значениях T и r_1 оказалась на несколько порядков выше, следовательно, средняя плотность – несколько ниже. Учет простейшего многоцентрового члена, пропорционального $(1 - c)^3$, на эти результаты практически не повлиял.

Отсюда можно сделать весьма существенный для теории жидкости вывод, состоящий в том, что гиперцепное приближение, а также близкое к нему приближение Перкуса–Йевики дают приемлемые результаты не только для кристалла, но скорее всего и для жидкости либо при высоких плотностях, когда доминирующим является геометрический фактор упаковки частиц, либо при малых плотностях, когда поправки, зависящие от плотности, очень малы. При промежуточных плотностях эти приближения не дают удовлетворительных результатов. В частности, они не дают правильного описания критических явлений в жидкости.

Малая концентрация вакансий в кристалле может служить веским оправданием использования модели безвакансионного кристалла для определения большинства термодинамических параметров кристалла и близкой по свойствам квазикристаллической модели жидкости высокой плотности. Вместе с тем из этого следует, что

представление о плавлении кристалла в результате накопления большого числа вакансий не имеет достаточного основания.

9. ПЕРЕХОД МЕЖДУ СОСТОЯНИЯМИ С РАЗНЫМИ КООРДИНАЦИОННЫМИ ЧИСЛАМИ. МОДЕЛЬ ПЕРЕХОДА ЖИДКОСТЬ–КРИСТАЛЛ

Значения параметров безвакансионного кристалла можно найти из выражения для термодинамического потенциала (26), $\beta\omega = \beta\Omega/V$, и вариационного принципа для него. Для ширины распределения такой подход дает выражение (27). Так как $N = -\partial\Omega/\partial\mu = -\beta z \partial\Omega/\partial z$, то значение плотности $\rho = N/V = 1/v(a_1)$. При этом $v(a_1) = \gamma a_1^3$; для плотноупакованной кубической гранецентрированной (face-centered) структуры $\gamma_f = 1/\sqrt{2} = 0.707$, для кубической объемноцентрированной (body-centered) структуры $\gamma_b = 4/3\sqrt{3} = 0.770$. Расстояние до первой координационной сферы a_1 , для краткости, просто a , является вариационным параметром, определяющимся из условия $\partial p/\partial a = 0$, что приводит нас к уравнению, связывающему параметр a с давлением:

$$\begin{aligned} p &= -\frac{\rho(a)}{6} \sum_{l \geq 1} z_l \left(a_l \frac{d\varphi(a_l)}{da_l} + 3T \frac{a_l d(\Delta\varphi(a_l))}{\Delta\varphi(a_l) da_l} \right) = \\ &= -\frac{\rho(a) z_1}{6} \left(a \frac{d\tilde{\varphi}(a)}{da} + 3T \frac{a d(\Delta\tilde{\varphi}(a))}{\Delta\tilde{\varphi}(a) da} \right). \end{aligned} \quad (30)$$

Наборы чисел $\nu_l = z_l/z_1$, $\lambda_l = a_l/a_1$ для различных структур различны, поэтому эффективный потенциал взаимодействия $\tilde{\varphi}(a) = \sum \nu_l \varphi(\lambda_l a)$ зависит от структуры, $\tilde{\varphi}_f \neq \tilde{\varphi}_b$. Если пренебречь этой зависимостью, учитывая взаимодействие только ближайших соседей, то полученные результаты будут верны только по порядку величины. Более точно, значения эффективного потенциала и его лапласиана определяются суммой по решетке и зависят от структуры решетки. Для стандартного потенциала Ленарда–Джонса (6,12) $\varphi = u_0(r^{-12} - 2r^{-6})$, рассматриваемого далее в качестве конкретного примера, эти значения имеют вид

$$\tilde{\varphi}(a) = u_0 \left(\frac{\sigma_{12}}{a^{12}} - 2 \frac{\sigma_6}{a^6} \right), \quad \Delta\tilde{\varphi}(a) = 12u_0 \left(\frac{11\sigma_{14}}{a^{14}} - \frac{5\sigma_8}{a^8} \right).$$

Метод вычисления решеточных сумм σ_n приведен в приложении.

Для сопоставления структуры кубической симметрии, плотноупакованной гранецентрированной, объемноцентрированной и простой структур мы будем использовать именно эту модель взаимодействия, при этом примем, как и прежде, $u_0 = 120$ К. Тогда выражение для удельных (на одну частицу) термодинамических потенциалов или свободных энергий примет специальный вид

$$-pv = T \ln \left(\frac{1}{z(2\pi\epsilon^2)^{3/2}} \right) + \frac{u_0}{2} \left(\frac{\sigma_{12}}{a^{12}} - \frac{2\sigma_6}{a^6} \right) + \epsilon^2 12u_0 \left(\frac{11\sigma_{14}}{a^{14}} - \frac{5\sigma_8}{a^8} \right). \quad (31)$$

Константа, не зависящая от структуры, может быть опущена. Ширина распределения ϵ и расстояние между соседними атомами a по-прежнему являются вариационными параметрами. Условие $\partial p/\partial \epsilon = 0$ определяет значение квадрата ширины

$$\epsilon^2 = \frac{T}{4u_0(11\sigma_{14}/a^{14} - 5\sigma_8/a^8)}$$

в соответствии с выражением (27). Условие $a \partial p / \partial a = 0$ определяет конкретный вид уравнения (30), связывающего давление с межатомным расстоянием a :

$$pv = 2u_0 \left(\frac{\sigma_{12}}{a^{12}} - \frac{\sigma_6}{a^6} \right) + \frac{T(154\sigma_{14} - 40\sigma_8 a^6)}{2(11\sigma_{14} - 5\sigma_8 a^6)}. \quad (32)$$

Это уравнение позволяет определить параметр a в зависимости от температуры и давления, а затем все термодинамические характеристики структуры. Хотя точное решение этого уравнения может быть найдено только численно, на его основе можно получить оценки условий перехода между рассматриваемыми структурами. При этом в выражении для химического потенциала можно опустить выражения, практически равные или очень близкие друг к другу для разных структур при фиксированной температуре. В частности, таким выражением является $u_0(\sigma_{12}/a^{12} - \sigma_6/a^6)$: так как параметр a имеет порядок единицы, близки между собой значения отношения σ_8/σ_{14} для всех трех структур (1.0623, 1.1712, 1.1390 соответственно для гранецентрированной, объемноцентрированной и простой кубической решеток). Кроме того, в выражении

$$\frac{154\sigma_{14} - 40\sigma_8 a^6}{11\sigma_{14} - 5\sigma_8 a^6} = \frac{154 - 40\sigma_8 a^6/\sigma_{14}}{11 - 5\sigma_8 a^6/\sigma_{14}},$$

входящем в приведенное ниже уравнение (33), сравнительно малые члены как в числителе, так и в знаменателе для разных структур различаются незначительно.

Заменой $a^6 = \sigma_{12}/(\sigma_6 x)$ уравнение (32) приводится к виду

$$\frac{\sigma_6^2}{\sigma_{12}} \left(x - \frac{1}{2} \right)^2 = \frac{\sigma_6^2}{4\sigma_{12}} + \frac{pv}{2u_0} - \frac{T(154 - 40\sigma_8 \sigma_{12}/(\sigma_6 \sigma_{14} x))}{4u_0(11 - 5\sigma_8 \sigma_{12}/(\sigma_6 \sigma_{14} x))}. \quad (33)$$

Решение этого уравнения существует, если его правая часть удовлетворяет условию

$$\frac{\sigma_6^2}{4\sigma_{12}} + \frac{pv}{2u_0} - \frac{T(154 - 40\sigma_8 \sigma_{12}/(\sigma_6 \sigma_{14} x))}{4u_0(11 - 5\sigma_8 \sigma_{12}/(\sigma_6 \sigma_{14} x))} \geq 0. \quad (34)$$

Нарушение этого условия означает полную потерю устойчивости рассматриваемой структуры. Условие устойчивости выполняется для свободной решетки (при $p = 0$) при низких температурах для всех структур. Максимальная температура устойчивости свободной решетки равна 27.65, 25.48, 18.23 для гранецентрированной, объемноцентрированной и простой кубической структур, соответственно. При температурах выше указанных свободная решетка, так же как и жидкость, является метастабильной, ее стабильность обеспечивается внешним давлением. Если давление не очень велико, то и для стабильных ($p \geq p_s$), и для метастабильных состояний ($p \leq p_s$), где p_s – давление на границе устойчивости, которое значительно выше нормального (атмосферного) давления, правая часть условия (34) пренебрежимо мала, поэтому в первом приближении $x \approx 1/2$, если давление достаточно близко к p_s .

В итоге, опуская вклад, не зависящий от структуры, получим зависящую от структуры часть химического потенциала

$$\begin{aligned} \mu = T \ln z = pv + \frac{u_0}{2} \left(\frac{\sigma_{12}}{a^{12}} - \frac{2\sigma_6}{a^6} \right) + \frac{3T}{2} \ln \left(11 - \frac{5\sigma_8 \sigma_{12}}{\sigma_6 \sigma_{14} x} \right) + \\ + \frac{3T}{2} \ln \frac{12\sigma_{14} u_0}{T a^{14}} = -\frac{\sigma_6^2 u_0}{4\sigma_{12}} + \frac{3T}{2} \ln \sigma_{14} + \dots \end{aligned} \quad (35)$$

В последнем выражении явно выписана только та часть химического потенциала, которая существенно зависит от структуры.

Комбинация σ_6^2/σ_{12} структурных параметров имеет значения 17.1927, 15.8316 и 11.3660 соответственно для гранецентрированной, объемноцентрированной и простой кубической решетки. Отсюда следует, что при низкой температуре наиболее устойчивой является плотноупакованная гранецентрированная структура, и это соответствует тому экспериментальному факту, что кристаллический аргон имеет именно такую структуру.

Термодинамическое равновесие между двумя структурами определяется условием $\mu_1 = \mu_2$ или

$$\left(\frac{\sigma_6^2}{\sigma_{12}}\right)_1 - \left(\frac{\sigma_6^2}{\sigma_{12}}\right)_2 = \frac{6T}{u_0} \ln \frac{\sigma_{14,1}}{\sigma_{14,2}}.$$

Температура равновесия (фазового перехода) между плотноупакованной гранецентрированной и объемноцентрированной структурами, определяемая этим условием, равна $T_{f,b} = 86.9$ К. В то же время по отношению к наиболее “рыхлой” простой кубической структуре эти структуры довольно устойчивы: формально $T_{f,0} = 171$ К, $T_{b,0} = 242$ К, хотя при этом значение $x \approx 1/2$ для простой структуры явно не является удовлетворительным приближением, что, впрочем, несущественно.

Сопоставим полученный результат с экспериментально определенными свойствами аргона.

Температура плавления и кипения аргона при нормальном давлении, которое существенно меньше p_s , равны 83.8 К и 87.3 К, соответственно [8].

Численная оптимизация радиальной функции распределения жидкого аргона, измеренной экспериментально методом дифракции нейтронов, дает следующие результаты [9]: первый максимум радиальной функции определяется суммой двух гауссовых распределений с центрами на расстоянии 3.65 Å и 3.88 Å от начала отсчета, эффективными координационными числами 3.14 и 3.33, ширинами 0.160 Å и 0.305 Å. Для второго (также двойного) максимума эти параметры равны 4.20 Å и 4.74 Å, 2.79 и 3.26, 0.350 Å и 0.519 Å. Радиусы и координационные числа третьей и четвертой сфер равны 6.43 Å и 7.16 Å, 12.91 и 24.90. В работе [9] рассмотрен также другой вариант оптимизации, дающий результаты, несущественно отличающиеся от приведенных. Исходя из полученных результатов, авторы приходят к выводу, что структура жидкого аргона близка к усредненной кубической объемноцентрированной.

Сопоставление этих данных и условий перехода между различными кристаллическими структурами позволяют построить в случае аргона модель фазового перехода жидкость–кристалл, состоящую в следующем.

Переход состоит в изменении ближнего порядка, плотноупакованного при низкой температуре и более рыхлого при высокой. Образование дальнего порядка при низкой температуре является следствием жесткости плотноупакованной структуры, и это не исключает образования поликристаллической структуры за счет того, что переход к плотноупакованной структуре происходит в различных точках объема

жидкости с образованием множества центров кристаллизации. Так как суммарное координационное число первой сферы ниже восьми, то возможно, что структура жидкости может быть не чисто усредненной кубической объемноцентрированной, она может быть конгломератом участков кубической объемноцентрированной и простой кубической структур, о чем свидетельствует “раздвоение” максимумов. При этом плотность всех участков одинакова, что приводит к повышению эффективного давления в простой структуре и повышению устойчивости ее участков до уровня, близкого к уровню устойчивости объемноцентрированной структуры. Это объясняет асимметрию первого максимума радиальной функции жидкого аргона и большую ширину второго.

Предлагаемая модель не противоречит результатам численных расчетов методом Монте-Карло [4], в которых использовались системы, содержащие не очень большое число частиц и образующие только несколько координационных сфер, другими словами, системы с тем или иным ближним порядком. Фазовый переход в этих экспериментах состоит, по существу, в изменении именно ближнего порядка.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Метод вычисления решеточных сумм

Вычисление сумм обратных степеней расстояний между узлами решетки может быть проведено следующим образом.

Векторы узлов кубической гранецентрированной решетки, выраженные через расстояние до ближайшего узла $a_1 = a$, имеют вид $a\{n_1, n_2, n_3\}/\sqrt{2}$, причем числа n_i выражаются через числа элементарных периодов: $n_1 = m_2 + m_3$, $n_2 = m_3 + m_1$, $n_3 = m_1 + m_2$. Отсюда следует, что $n_1 + n_2 + n_3 = 2(m_1 + m_2 + m_3)$, поэтому либо все числа n_i четные, либо одно четное и два нечетные. Квадрат длины этого вектора равен $a^2(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)/2$. Образует функцию

$$e^{a^2(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)x/2} = e^{a^2 n_1^2 x/2} e^{a^2 n_2^2 x/2} e^{a^2 n_3^2 x/2}.$$

Сумма значений функции $e^{a^2 n^2 x/2}$ по всем положительным и отрицательным нечетным n равна

$$F_{1,f}(-x) = 2 \sum_{n \geq 0} e^{a^2(2n+1)^2 x/2};$$

сумма по всем четным, включая нуль, равна

$$F_{2,f}(-x) = 1 + 2 \sum_{n \geq 1} e^{2a^2 n^2 x};$$

сумма по всем узлам решетки значений функции $e^{-a^2(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)x/2}$ равна

$$\Psi_f(e^{-x}) = 3F_{1,f}(x)^2 F_{2,f}(x) + F_{2,f}(x)^3 - 1.$$

Векторы узлов кубической объемноцентрированной решетки имеют следующий вид: $a\{n_1, n_2, n_3\}/\sqrt{3}$, их квадраты равны $a^2(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)/3$, причем в этом случае $n_1 = -m_1 + m_2 + m_3$, $n_2 = m_1 - m_2 + m_3$, $n_3 = m_1 + m_2 - m_3$, следовательно, либо все числа n_i четные, либо все нечетные. Тогда

$$F_{1,b}(-x) = 2 \sum_{n \geq 1} e^{a^2(2n+1)^2 x/3}, \quad F_{2,b}(-x) = 1 + 2 \sum_{n \geq 1} e^{4a^2 n^2 x/3}.$$

Соответствующая сумма по всем узлам решетки равна

$$\Psi_b(e^{-x}) = F_{1,b}(x)^3 + F_{2,b}(x)^3 - 1.$$

Векторы узлов простой кубической решетки имеют вид $a\{n_1, n_2, n_3\}$, их квадраты равны $a^2(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$, причем в этом случае n_1, n_2, n_3 пробегает все положительные и отрицательные значения. Тогда $F_s(-x) = 1 + 2\sum_{n \geq 1} e^{a^2 n^2 x}$. Соответствующая сумма по всем узлам решетки равна

$$\Psi_s(e^{-x}) = F_s(x)^3 - 1.$$

Воспользуемся равенством

$$\int_0^\infty x^k e^{-r^2 x} dx = k! r^{-2(k+1)}.$$

Тогда сумма по решетке степеней $-2(k+1)$ расстояний от центрального узла есть

$$\sigma_{2(k+1)} = \frac{1}{k!} \int_0^\infty x^k \Psi(e^{-x}) dx = \frac{1}{k!} \int_0^1 (-\ln(x))^k \Psi(x) \frac{dx}{x}.$$

Для гранецентрированной решетки таким способом получим

$$\sigma_6 = 14.4423, \quad \sigma_8 = 12.8018, \quad \sigma_{12} = 12.1319, \quad \sigma_{14} = 12.0590.$$

Для объемноцентрированной решетки соответственно имеем

$$\sigma_6 = 12.0117, \quad \sigma_8 = 10.3260, \quad \sigma_{12} = 9.1135, \quad \sigma_{14} = 8.8167.$$

Для простой решетки

$$\sigma_6 = 8.3960, \quad \sigma_8 = 6.9458, \quad \sigma_{12} = 6.20215, \quad \sigma_{14} = 6.09818.$$

Список литературы

- [1] Я. И. Френкель, *Кинетическая теория жидкости*, Наука, Л., 1975.
- [2] Э. А. Аринштейн, Р. М. Ганопольский, *Изв. вузов. Физика*, 2004, № 4, 34–38.
- [3] Э. А. Аринштейн, Е. С. Бриков, И. А. Гусев, *Вестн. Тюмен. ГУ*, 2000, № 3, 35–39.
- [4] J.-P. Hansen, L. Verlet, *Phys. Rev.*, **184** (1969), 151.
- [5] Г. Н. Саркисов, *УФН*, **172**:6 (2002), 647–669.
- [6] Э. А. Аринштейн, *ТМФ*, **141**:1 (2004), 152–160.
- [7] Э. А. Аринштейн, А. А. Хайруллин, *Вестн. Тюмен. ГУ*, 1998, № 2, 72–77; 2000, № 3, 29–35.
- [8] Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд, *Свойства газов и жидкостей*, Химия, Л., 1982.
- [9] Н. Н. Медведев, Ю. И. Наберухин, “Описание структурного фактора жидкого аргона в квазикристаллической модели жидкости”, *Физика жидкого состояния*, вып. 7, Вища школа, Киев, 1979, 14–21.

Поступила в редакцию 1.09.2006