Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Е. Е. Тареева, Т. И. Щелкачёва, Ориентационное упорядочение в твердом C_{60} : метод ветвлений, *ТМФ*, 1999, том 121, номер 3, 479–491

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf824>

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: 3.85.73.92

26 апреля 2023 г., 17:10:12

© 1999 г.

Е. Е. Тареева*, Т. И. Шелкачева*

ОРИЕНТАЦИОННОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В ТВЕРДОМ C₆₀: МЕТОД ВЕТВЛЕНИЙ

Построена простая модель для зависящей от углов части взаимодействия молекул фуллерена C₆₀ на гранецентрированной кубической решетке. В рамках этой модели исследованы ветвления решений нелинейных интегральных уравнений для ориентационных функций распределения в приближении среднего поля и описан ориентационный фазовый переход в кристаллическом C₆₀. Полученные результаты находятся в количественном согласии с экспериментальными данными.

1. Как хорошо и давно известно, в целом ряде задач со спонтанным нарушением симметрии приближения типа приближения среднего поля приводят к описанию фазового перехода в терминах ветвлений решений нелинейных интегральных уравнений для функций распределения или параметров порядка (см., например, обзор [1]). Важный класс из этого ряда задач составляет исследование ориентационных фазовых переходов в молекулярных кристаллах, где энергия взаимодействия зависит не только от расстояния между частицами, но и от их ориентаций. Свободное вращение молекул, находящихся в узлах кристаллической решетки, заменяется при понижении температуры движением около замороженных осей, которые могут быть разными в разных подрешетках. Такие фазовые переходы удобно описывать изменением n -частичных ориентационных функций распределения $f_n(\omega_1, \dots, \omega_n)$. С помощью метода ветвлений данные задачи рассматривались, например, в работах [2–6]. В этой работе мы будем следовать работам [2, 3, 6]. Изложим кратко основные шаги метода.

Из первого уравнения цепочки Боголюбова [7] для равновесных функций распределения в приближении среднего поля нетрудно получить следующее нелинейное интегральное уравнение [2]:

$$g_i(\omega_i) + \frac{1}{\Theta} \sum_{i \neq j} G_j \int d\omega_j \Phi_{ij}(\omega_i, \omega_j) e^{g_i(\omega_j)} = 0. \quad (1)$$

В этом уравнении ω_i – совокупность углов, определяющих ориентацию молекулы, например углов Эйлера,

$$g_i(\omega_i) = \ln \left[\frac{f_i(\omega_i)}{G_i} \right],$$

*Институт физики высоких давлений им. Л. Ф. Верещагина РАН, Москва, Россия

$f_i(\omega_i)$ – одночастичная функция распределения в i -м узле, постоянные G_i определяются из условия нормировки. Если считать молекулы закрепленными в узлах жесткой решетки, то

$$\Phi_{ij}(\omega_i, \omega_j) = \sum_{\nu, \tau} \Phi_{\nu, \tau}(\omega_R) u_{\nu}(\omega_i) u_{\tau}(\omega_j), \quad (2)$$

где $u_{\nu}(\omega)$ – некоторая полная система функций, соответствующая симметрии задачи. Так, в случае мультиполь-мультипольного электростатического взаимодействия, обычно ответственного за ориентационное упорядочение в молекулярных кристаллах, в приближении ближайших соседей можем написать

$$\Phi_{ij}(\omega_i, \omega_j) = \frac{I_l^2}{R^{2l+1}} \sum_{\nu, \tau} C_{\nu, \tau}(\omega_{ij}) u_{l\nu}(\omega_i) u_{l\tau}(\omega_j), \quad (3)$$

$I_l u_{l\nu}$ – компоненты мультипольного момента молекулы, коэффициенты $C_{\nu, \tau}(\omega_{ij})$ определяются геометрией ближайшего окружения, R – расстояние между ближайшими соседями.

Считая, что упорядочение различно не более чем в k подрешетках ($k \leq z$), где z – число ближайших соседей, получим из (1) систему k нелинейных интегральных уравнений для функций $g_i(\omega_i)$, $i = 1, \dots, k$:

$$g_i(\omega) + \lambda \sum_{j=1}^z G_j \int d\omega' e^{g_j(\omega')} \sum_{\nu, \tau} C_{\nu, \tau}(\omega_{ij}) u_{l\nu}(\omega) u_{l\tau}(\omega') = 0, \quad (4)$$

$$\lambda = \frac{1}{kT} \frac{I_l^2}{R^{2l+1}}.$$

Эти уравнения отличаются от хорошо известных уравнений типа Гаммерштейна [8] 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 [9]. Мы будем пользоваться стандартными методами [10]. При высоких температурах система (4) имеет лишь тривиальное решение $g_i(\omega) = 0$, соответствующее неупорядоченной фазе. В точках ветвления λ_{α} появляются новые решения с пониженной симметрией. Реальным температурам соответствуют положительные λ_{α} . Для $\lambda = \lambda_{\alpha} + \mu$ функции $g_i(\omega)$ представляются рядами по целым или дробным степеням μ . Эти степени определяются уравнением разветвления, соответствующим системе (4), и в конечном счете равенством или неравенством нулю интегралов вида $\int d\omega u_{\nu} u_{\tau} u_{\eta}$.

Точки ветвления являются собственными значениями системы линейных интегральных уравнений главного приближения

$$h_i(\omega) + \lambda \sum_{j=1}^z G_j^0 \int d\omega' \sum_{\nu, \tau} C_{\nu, \tau}(\omega_{ij}) u_{l\nu}(\omega) u_{l\tau}(\omega') h_j(\omega') = 0. \quad (5)$$

Рис. 1. Подрешетки в ГЦК-решетке C₆₀.

Здесь $h_i(\omega)$ — главные члены в разложении $g_i(\omega)$ по степеням μ . Когда $\int d\omega' \times \Phi_{ij}(\omega, \omega') = 0$, уравнения главного приближения не зависят от того, по каким степеням μ следует раскладывать $g_i(\omega)$. Легко видеть, что

$$h_i(\omega) = \sum_{\nu} h_i^{\nu} u_{i\nu}(\omega),$$

так что каждому α соответствует определенный набор ненулевых коэффициентов h_i^{ν} , т.е. определенный тип симметрии новой фазы.

В принципе таким путем можно получить все возможные типы фаз и точки переходов. Именно это было сделано в достаточно простых случаях водорода, метана и др. Переходя к сложной задаче об ориентационном упорядочении в фуллерите, мы сразу отказываемся от попытки нахождения всех решений. Мы ставим своей целью описать реальный ориентационный переход, наблюдаемый экспериментально, получить, не используя подгоночных параметров, температуру этого перехода и количественные характеристики низкотемпературной упорядоченной фазы. Наш выбор упрощенного модельного взаимодействия основан на максимальном использовании свойств симметрии задачи и численных расчетов других авторов для энергии пары молекул фуллерена при их разных относительных ориентациях.

2. Напомним здесь прежде всего, что молекула фуллерена C₆₀ представляет собой почти правильный усеченный икосаэдр. В результате усечения 20 треугольников — граней икосаэдра — переходят в 20 шестиугольников, а 12 (отрезанных) вершин, в которых сходятся по 5 ребер, — в 12 пятиугольников. Ребра в полученной фигуре — двух типов: 30 оставшихся средних частей старых ребер икосаэдра (тип *a*) и $5 \times 12 = 60$ новых сторон

пятиугольников (тип *b*). Детальный расчет основного состояния изолированной молекулы C_{60} показывает (см., например, [11]), что шестиугольники организованы по типу бензольного кольца с двойными связями (и избытком заряда) на ребрах типа *a*. Недостаток заряда при этом возникает в центрах пятиугольников и шестиугольников.

Ориентационный фазовый переход в фуллерите широко исследовался в последнее время экспериментально (см., например, [12–15]). Предпринимались также попытки его теоретического описания [16–23]. При нормальной температуре молекулы C_{60} почти свободно вращаются, находясь в узлах гранцентрированной кубической (ГЦК-) решетки (пространственная группа $Fm\bar{3}m$).

При понижении температуры в результате фазового перехода первого рода при температуре $T \approx 260$ К происходит ориентационное упорядочение: исходная ГЦК-решетка разделяется на 4 простых кубических подрешетки (рис. 1), в каждой из которых имеет место своя преимущественная ориентация молекул C_{60} (пространственная группа $Pa\bar{3}$). Кроме того, в экспериментах [12, 24, 25] было определено, что в ориентационно упорядоченном состоянии присутствуют два типа взаимных ориентаций молекул: пятиугольник одной молекулы против двойной связи другой молекулы или шестиугольник против двойной связи, причем присутствуют они в отношении $\rho_P : \rho_H = 60 : 40$ (вблизи перехода), и это отношение растет с понижением температуры. Заметим, что эта двухуровневая остающаяся неупорядоченность считается обычно причиной происходящего при дальнейшем понижении температуры до $T_G \approx 90$ К перехода в состояние ориентационного стекла [26].

В ряде работ действительно было численно показано, что указанные взаимные ориентации дают два минимума энергии взаимодействия двух молекул C_{60} , причем эти минимумы лежат значительно ниже энергии для всех остальных положений (см., например, [17, 21]). В этих расчетах энергия взаимодействия бралась в виде, учитывающем рассчитанное численно распределение заряда в изолированной молекуле C_{60} [11]. В большинстве последних работ используется потенциал работы [27], который представляет собой сумму потенциалов Леннарда-Джонса и кулоновских потенциалов между 60 атомами углерода (*C*) и 30 центрами двойных связей (*D*) (между собой и друг с другом):

$$\begin{aligned} \Phi(C_{60}(1), C_{60}(2)) = & \sum_{k \in C(1)} \sum_{k' \in C(2)} 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma_{CC}}{R_{kk'}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{CC}}{R_{kk'}} \right)^6 \right\} + \\ & + \sum_{k \neq k', k, k' \in C, D} 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma_{CD}}{R_{kk'}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{CD}}{R_{kk'}} \right)^6 \right\} + \\ & + \sum_{k \in D(1)} \sum_{k' \in D(2)} 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma_{DD}}{R_{kk'}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{DD}}{R_{kk'}} \right)^6 \right\} + \\ & + \sum_{k, k' \in C, D} \frac{q_k q_{k'}}{R_{kk'}}. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь $\epsilon = 1.293 \text{ мэВ}$, $\sigma_{CC} = 3.4 \text{ \AA}$, $\sigma_{CD} = 3.5 \text{ \AA}$, $\sigma_{DD} = 3.6 \text{ \AA}$, $q_D = -0.35e$, $q_C = -q_D/2$. Угловая часть этого взаимодействия, представляемая в виде взаимодействия

точечных мультиполей в узлах ГЦК-решетки с коэффициентами, вычисленными из (6), должна была бы войти в уравнения (1) для решения поставленной задачи. Наиболее общий вид такого разложения следующий:

$$\Phi_{ij}(\omega_i, \omega_j) = \sum_{l; \nu, \tau} C_{\nu, \tau}^l(\omega_{ij}) u_{l\nu}(\omega_i) u_{l\tau}(\omega_j), \quad (7)$$

где вследствие икосаэдрической симметрии I_h молекулы C₆₀ $l = 6, 10, 12, 16, 18, \dots$ [19].

3. Мы, однако, не будем использовать мультипольное разложение, а построим простейшую модель для зависящей от углов части взаимодействия, стараясь сделать основной акцент на использовании свойств симметрии. Будем следовать основным предположениям работ [12, 20] и вместо непрерывных вращений использовать ограниченное количество допустимых ориентаций. Заметим, что несколько более общая дискретная модель была предложена в работе [28]. В энергии взаимодействия (7) будем учитывать только такие ориентации, при которых пентагоны, гексагоны или двойные связи данной молекулы направлены на 12 ближайших соседей ее в ГЦК-решетке. Весьма существенно, что молекула C₆₀ устроена так, что можно одновременно направить 6 из ее 12 пентагонов (или 6 из ее 20 гексагонов) на двойные связи в 6 ближайших соседях ее в ГЦК-решетке (соответственно P - и H -состояния по [20]), а на оставшиеся 6 ближайших соседей направить 6 из 30 межпентагонных двойных связей, т.е. ребра типа a . Теперь матричные элементы энергии могут принимать только три значения: энергия невыгодного общего положения, которую мы будем принимать за нуль, энергия наиболее выгодного положения J_P , когда пентагон одной молекулы направлен на двойную связь другой, и энергия второго минимума J_H (гексагон против двойной связи). Эти значения энергий для нашей модели могут быть получены из сравнения их с расчетами в зависимости от угловых смещений центральной молекулы [17, 18, 22, 29]. Следуя [20] и полагая $J_0 = 0$, нетрудно получить из рис. 2(b) работы [17] $J_P = -300$ К и $J_H = -110$ К.

Так как J_P и J_H связывают определенным образом ориентированные молекулы, то в разложение энергии войдут не все коэффициенты $u_{l\nu}$, а лишь их определенные комбинации. Теоретическая кривая на рис. 2(b) в [17] учитывает суммарный вклад всех гармоник, не разделяя вклады по номерам l . Это позволяет в рамках нашего модельного подхода ограничиться простейшим вариантом с $l = 6$, поскольку, по существу, нас интересуют лишь трансформационные свойства функций, описывающих состояние молекулы. Подчеркнем, что наши коэффициенты J_P и J_H не являются некоторыми из коэффициентов $C_{\nu, \tau}^6$ из (7), но по своему построению учитывают члены с большими l .

Построим теперь эти функции в явном виде из кубических гармоник $K_m \equiv K_{6,m}$, $m = 1, 2, \dots, 13$. В состояниях $P_i(H_i)$ 6 пентагонов (гексагонов) и 6 двойных связей направлены на 12 ближайших соседей в ГЦК-решетке вдоль различных [100] направлений. Все функции $P_i(\omega)$ и $H_i(\omega)$ соответствуют функции $A_1(\omega)$, преобразующейся по единичному представлению A_{1g} группы икосаэдра I_h , в одной из восьми соответствующим образом повернутых систем координат. Если ось z системы координат совпадает с осью пятого порядка икосаэдра, то функция $A_1(\omega)$ имеет вид [30]

$$A_1(\omega) = a_0[Y_{6,0}(\omega) + a_5(Y_{6,5}(\omega) - Y_{6,-5}(\omega))],$$

где $a_0 = -\sqrt{11}/5$, $a_5 = -\sqrt{7}/\sqrt{11}$, $Y_{lm}(\omega)$ – сферические гармоники (обозначения соответствуют книге [31]). После поворота икосаэдра вокруг оси y на угол $\phi = 58.28253^\circ$ по часовой стрелке он окажется в положении, когда его три оси 2-го порядка параллельны осям координат. Это так называемое стандартное B -положение [23]. Затем повернем икосаэдр вокруг оси $[111]$ на угол $\psi = 97.76125^\circ$ по часовой стрелке. При этом три оси 5-го порядка икосаэдра окажутся направленными (почти) по направлениям $[\mp 1, 0, \mp 1]$, $[0, \mp 1, \mp 1]$, $[\mp 1, \mp 1, 0]$, т.е. на 6 ближайших соседей. В результате описанных поворотов функция $A_1(\omega)$ превращается в функцию $P_1(\omega)$. Функции $P_2(\omega)$, $P_3(\omega)$ и $P_4(\omega)$ получаются из $P_1(\omega)$ последовательными поворотами икосаэдра на 90° против часовой стрелки вокруг оси z . Функции $H_i(\omega)$ получаются аналогично, но поворот икосаэдра вокруг оси $[111]$ происходит на угол $\psi' = 37.76125^\circ$. В единой “стандартной” системе координат с осью z по одной из сторон куба в ГЦК-решетке эти функции имеют вид

$$\begin{aligned}
P_1(\omega) &= \alpha_P K_1(\omega) + \beta_P [K_8(\omega) + K_9(\omega) + K_{10}(\omega)] + \\
&\quad + \gamma_P [K_{11}(\omega) + K_{12}(\omega) + K_{13}(\omega)], \\
P_2(\omega) &= \alpha_P K_1(\omega) + \beta_P [-K_8(\omega) + K_9(\omega) - K_{10}(\omega)] + \\
&\quad + \gamma_P [-K_{11}(\omega) + K_{12}(\omega) - K_{13}(\omega)], \\
P_3(\omega) &= \alpha_P K_1(\omega) + \beta_P [K_8(\omega) - K_9(\omega) - K_{10}(\omega)] + \\
&\quad + \gamma_P [K_{11}(\omega) - K_{12}(\omega) - K_{13}(\omega)], \\
P_4(\omega) &= \alpha_P K_1(\omega) + \beta_P [-K_8(\omega) - K_9(\omega) + K_{10}(\omega)] + \\
&\quad + \gamma_P [-K_{11}(\omega) - K_{12}(\omega) + K_{13}(\omega)], \\
H_1(\omega) &= \alpha_H K_1(\omega) + \beta_H [K_8(\omega) + K_9(\omega) + K_{10}(\omega)] + \\
&\quad + \gamma_H [K_{11}(\omega) + K_{12}(\omega) + K_{13}(\omega)], \\
H_2(\omega) &= \alpha_H K_1(\omega) + \beta_H [-K_8(\omega) + K_9(\omega) - K_{10}(\omega)] + \\
&\quad + \gamma_H [-K_{11}(\omega) + K_{12}(\omega) - K_{13}(\omega)], \\
H_3(\omega) &= \alpha_H K_1(\omega) + \beta_H [K_8(\omega) - K_9(\omega) - K_{10}(\omega)] + \\
&\quad + \gamma_H [K_{11}(\omega) - K_{12}(\omega) - K_{13}(\omega)], \\
H_4(\omega) &= \alpha_H K_1(\omega) + \beta_H [-K_8(\omega) - K_9(\omega) + K_{10}(\omega)] + \\
&\quad + \gamma_H [-K_{11}(\omega) - K_{12}(\omega) + K_{13}(\omega)].
\end{aligned} \tag{8}$$

Нормированным функциям соответствуют значения $\alpha_P = -0.38866$, $\beta_P = 0.31486$, $\gamma_P = -0.42877$, $\alpha_H = 0.46588$, $\beta_H = 0.37740$, $\gamma_H = 0.34432$. Кубические гармоники мы обозначаем, как и в [19]. Приведем их в явном виде:

$$\begin{aligned}
K_1 &= \frac{\sqrt{13}}{2\sqrt{2\pi}} \left[\frac{1}{2}(x^6 + y^6 + z^6) - \right. \\
&\quad \left. - \frac{15}{4}(x^4 y^2 + x^4 z^2 + y^4 z^2 + y^4 x^2 + z^4 x^2 + z^4 y^2) + 45x^2 y^2 z^2 \right],
\end{aligned}$$

$$K_8 = \frac{\sqrt{13}}{16\sqrt{2}\pi} \sqrt{105} xy (1 - 18z^2 + 33z^4),$$

$$K_{11} = \frac{\sqrt{13}}{16\sqrt{2}\pi} \sqrt{231} xy [3(1 - z^2)^2 - 16x^2 y^2],$$

$$x^2 + y^2 + z^2 = 1.$$

Функции K_9 , K_{10} и K_{12} , K_{13} получаются циклическими перестановками переменных соответственно из K_8 и K_{11} .

Таким образом, как и в работах [12, 20], мы считаем, что и в неупорядоченной высокотемпературной фазе непрерывное вращение молекулы заменяется “скачками” между конечным числом наиболее низколежащих состояний. Напомним, что этих дискретных поворотов достаточно много: молекула имеет 20 гексагонов, 12 пентагонов и 30 двойных связей.

4. Перепишем теперь уравнения (5) для нашей модели в случае четырех подрешеток, соответствующих экспериментально найденной структуре $Pa\bar{3}$ (см. рис. 1):

$$\begin{aligned} h_1(\omega) + \frac{\lambda}{4\pi} \int d\omega' [B(\omega, \omega') h_2(\omega') + A(\omega, \omega') h_3(\omega') + D(\omega, \omega') h_4(\omega')] &= 0, \\ h_2(\omega) + \frac{\lambda}{4\pi} \int d\omega' [B(\omega, \omega') h_1(\omega') + A(\omega, \omega') h_4(\omega') + D(\omega, \omega') h_3(\omega')] &= 0, \\ h_3(\omega) + \frac{\lambda}{4\pi} \int d\omega' [B(\omega, \omega') h_4(\omega') + A(\omega, \omega') h_1(\omega') + D(\omega, \omega') h_2(\omega')] &= 0, \\ h_4(\omega) + \frac{\lambda}{4\pi} \int d\omega' [B(\omega, \omega') h_3(\omega') + A(\omega, \omega') h_2(\omega') + D(\omega, \omega') h_1(\omega')] &= 0. \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь $\lambda = 1/T$ (J_P и J_H мы выражаем в градусах), а $A(\omega, \omega')$, $B(\omega, \omega')$, $D(\omega, \omega')$ – просуммированные взаимодействия центральной молекулы с ближайшими соседями, относящимися к одной подрешетке (соответственно в горизонтальной и двух вертикальных плоскостях). Например, для суммы по соседям в плоскости, перпендикулярной оси x (сумма по узлам, обозначенным на рис. 1 буквой D), имеем

$$\begin{aligned} D(\omega, \omega') &= 2\{[(P_1(\omega) + P_4(\omega))J_P + (H_1(\omega) + H_4(\omega))J_H] \times \\ &\quad \times [P_2(\omega') + P_3(\omega') + H_2(\omega') + H_3(\omega')] + \\ &\quad + [P_2(\omega) + P_3(\omega) + H_2(\omega) + H_3(\omega)] \times \\ &\quad \times [(P_1(\omega') + P_4(\omega'))J_P + (H_1(\omega') + H_4(\omega'))J_H] + \\ &\quad + [(P_2(\omega) + P_3(\omega))J_P + (H_2(\omega) + H_3(\omega))J_H] \times \\ &\quad \times [P_1(\omega') + P_4(\omega') + H_1(\omega') + H_4(\omega')] + \\ &\quad + [P_1(\omega) + P_4(\omega) + H_1(\omega) + H_4(\omega)] \times \\ &\quad \times [(P_2(\omega') + P_3(\omega'))J_P + (H_2(\omega') + H_3(\omega'))J_H]\}. \end{aligned} \quad (10)$$

Точки ветвления решений исходной системы определяются собственными значениями системы (9), а соответствующие нетривиальные решения определяют характер новой

фазы. Легко видеть, что решения системы (9) имеют вид линейных комбинаций

$$h_i(\omega) = \sum_{\nu} h_i^{\nu} K_{\nu}(\omega),$$

так что система (9) эквивалентна алгебраической системе однородных линейных уравнений

$$\begin{aligned} h_1^{\nu} + \frac{\lambda}{4\pi} \sum_{\tau=1}^{13} [A_{\tau\nu} h_3^{\tau} + B_{\tau\nu} h_2^{\tau} + D_{\tau\nu} h_4^{\tau}] &= 0, \\ h_2^{\nu} + \frac{\lambda}{4\pi} \sum_{\tau=1}^{13} [A_{\tau\nu} h_4^{\tau} + B_{\tau\nu} h_1^{\tau} + D_{\tau\nu} h_3^{\tau}] &= 0, \\ h_3^{\nu} + \frac{\lambda}{4\pi} \sum_{\tau=1}^{13} [A_{\tau\nu} h_1^{\tau} + B_{\tau\nu} h_4^{\tau} + D_{\tau\nu} h_2^{\tau}] &= 0, \\ h_4^{\nu} + \frac{\lambda}{4\pi} \sum_{\tau=1}^{13} [A_{\tau\nu} h_2^{\tau} + B_{\tau\nu} h_3^{\tau} + D_{\tau\nu} h_1^{\tau}] &= 0, \end{aligned} \quad (11)$$

$$\nu = 1, 8, 9, \dots, 13.$$

Используя явный вид матриц A , B , D , получим, что единственными ненулевыми элементами оказываются

$$\begin{aligned} A_{1,1} &= B_{1,1} = D_{1,1} \equiv u, \\ A_{8,8} &= B_{9,9} = D_{10,10} \equiv v, \\ A_{11,11} &= B_{12,12} = D_{13,13} \equiv z, \\ A_{8,11} &= A_{11,8} = B_{9,12} = B_{12,9} = D_{10,13} = D_{13,10} \equiv w. \end{aligned}$$

Выразив эти элементы u , v , z и w через коэффициенты α_P , β_P , γ_P , α_H , β_H , γ_H и энергии J_P , J_H и подставив их числовые значения, приведенные выше, получим: $u = 32 \cdot 5.046$, $v = 32 \cdot 94.127$, $z = 32 \cdot 7.665$, $w = -32 \cdot 37.155$. Детерминант алгебраической системы (11) факторизуется в произведение детерминантов 2×2 , так что легко найти собственные значения λ_{α} системы (11). Среди значений λ_{α} имеются два положительных. Одно из них $\lambda = 4\pi/u$ соответствует нетривиальному собственному решению, пропорциональному K_1 , и не представляет интереса. Другое $\lambda = \lambda_b$ является положительным решением уравнения

$$1 - \frac{\lambda}{4\pi}(v+z) + \frac{\lambda^2}{(4\pi)^2}(vz-w^2) = 0, \quad (12)$$

а именно $\lambda_b = 0.00364 \text{ K}^{-1}$ или $T_b = 275 \text{ K}$. Соответствующие этому собственному значению нетривиальные решения имеют $h_i^1 = 0$,

$$\begin{aligned} h_1^{11} - h_3^{11} &= Q(h_1^8 - h_3^8) \neq 0, & h_2^{11} - h_4^{11} &= Q(h_2^8 - h_4^8) \neq 0, \\ h_1^{13} - h_4^{13} &= Q(h_1^{10} - h_4^{10}) \neq 0, & h_2^{13} - h_3^{13} &= Q(h_2^{10} - h_3^{10}) \neq 0, \\ h_1^{12} - h_2^{12} &= Q(h_1^9 - h_2^9) \neq 0, & h_3^{12} - h_4^{12} &= Q(h_3^9 - h_4^9) \neq 0, \end{aligned}$$

где

$$Q = \frac{4\pi - v\lambda_b}{\lambda_b w}$$

и

$$\begin{aligned} h_1^{11} + h_3^{11} &= h_1^8 + h_3^8 = h_2^{11} + h_4^{11} = h_2^8 + h_4^8 = \\ &= h_1^{13} + h_4^{13} = h_1^{10} + h_4^{10} = h_2^{13} + h_3^{13} = h_2^{10} + h_3^{10} = \\ &= h_1^{12} + h_2^{12} = h_1^9 + h_2^9 = h_3^{12} + h_4^{12} = h_3^9 + h_4^9 = 0. \end{aligned}$$

Если дополнить эти соотношения условием, чтобы функции $h_i(\omega)$ переходили друг в друга при поворотах, сохраняющих неизменной исходную ГЦК-решетку, то их можно представить в виде

$$\begin{aligned} h_1(\omega) &= aP_1(\omega) + bH_1(\omega) + cK_1(\omega), \\ h_2(\omega) &= aP_3(\omega) + bH_3(\omega) + cK_1(\omega), \\ h_3(\omega) &= aP_4(\omega) + bH_4(\omega) + cK_1(\omega), \\ h_4(\omega) &= aP_2(\omega) + bH_2(\omega) + cK_1(\omega), \end{aligned} \quad (13)$$

причем

$$a\alpha_P + b\alpha_H + c = 0. \quad (14)$$

Поэтому

$$\begin{aligned} h_1(\omega) &= r(K_8(\omega) + K_9(\omega) + K_{10}(\omega)) + s(K_{11}(\omega) + K_{12}(\omega) + K_{13}(\omega)), \\ h_2(\omega) &= r(-K_8(\omega) + K_9(\omega) - K_{10}(\omega)) + s(-K_{11}(\omega) + K_{12}(\omega) - K_{13}(\omega)), \\ h_3(\omega) &= r(K_8(\omega) - K_9(\omega) - K_{10}(\omega)) + s(K_{11}(\omega) - K_{12}(\omega) - K_{13}(\omega)), \\ h_4(\omega) &= r(-K_8(\omega) - K_9(\omega) + K_{10}(\omega)) + s(-K_{11}(\omega) - K_{12}(\omega) + K_{13}(\omega)), \end{aligned} \quad (15)$$

где

$$r = a\beta_P + b\beta_H, \quad s = a\gamma_P + b\gamma_H, \quad \frac{s}{r} = Q. \quad (16)$$

Используя приведенные выше числовые значения, непосредственно получаем $Q = -0.3707$, так что отношение $b : a = 0.6445$. Таким образом, температура ветвления и относительные доли молекул в P - и H -состояниях оказались в количественном согласии с экспериментальными данными [12, 24, 25]:

$$\rho_P = \frac{a}{a+b} = 0.608, \quad \rho_H = \frac{b}{a+b} = 0.392. \quad (17)$$

5. Для определения одного оставшегося неизвестным коэффициента будем использовать уравнения следующего приближения. Как обычно, будем определять его из условия разрешимости этих уравнений, т.е. из условия ортогональности правых частей решениям соответствующих однородных интегральных уравнений. Уравнения второго приближения имеют вид (напомним, что $g_i(\omega) = \mu h_i(\omega) + \mu^2 x_i(\omega) + \dots$, $\lambda = \lambda_b(1 + \mu)$)

$$\begin{aligned} x_1(\omega) + \frac{\lambda_b}{4\pi} \int d\omega' [A(\omega, \omega') x_3(\omega') + B(\omega, \omega') x_2(\omega') + D(\omega, \omega') x_4(\omega')] &= R_1, \\ x_2(\omega) + \frac{\lambda_b}{4\pi} \int d\omega' [A(\omega, \omega') x_4(\omega') + B(\omega, \omega') x_1(\omega') + D(\omega, \omega') x_3(\omega')] &= R_2, \\ x_3(\omega) + \frac{\lambda_b}{4\pi} \int d\omega' [A(\omega, \omega') x_1(\omega') + B(\omega, \omega') x_4(\omega') + D(\omega, \omega') x_2(\omega')] &= R_3, \\ x_4(\omega) + \frac{\lambda_b}{4\pi} \int d\omega' [A(\omega, \omega') x_2(\omega') + B(\omega, \omega') x_3(\omega') + D(\omega, \omega') x_1(\omega')] &= R_4, \end{aligned} \quad (18)$$

где

$$\begin{aligned} R_1 &= h_1(\omega) - \frac{\lambda_b}{8\pi} \int d\omega' [A(\omega, \omega') (h_3)^2 + B(\omega, \omega') (h_2)^2 + D(\omega, \omega') (h_4)^2], \\ R_2 &= h_2(\omega) - \frac{\lambda_b}{8\pi} \int d\omega' [A(\omega, \omega') (h_4)^2 + B(\omega, \omega') (h_1)^2 + D(\omega, \omega') (h_3)^2], \\ R_3 &= h_3(\omega) - \frac{\lambda_b}{8\pi} \int d\omega' [A(\omega, \omega') (h_1)^2 + B(\omega, \omega') (h_4)^2 + D(\omega, \omega') (h_2)^2], \\ R_4 &= h_4(\omega) - \frac{\lambda_b}{8\pi} \int d\omega' [A(\omega, \omega') (h_2)^2 + B(\omega, \omega') (h_3)^2 + D(\omega, \omega') (h_1)^2]. \end{aligned} \quad (19)$$

Система линейных неоднородных уравнений (18) имеет нетривиальные решения для x_i , если ее правые части (19) ортогональны решениям соответствующих однородных уравнений. Если рассматривать систему неоднородных линейных алгебраических уравнений для коэффициентов x_i^μ в разложении x_i по гармоникам, то условием разрешимости для нее будет равенство ранга детерминанта системы рангу детерминанта однородной системы, исследованной выше. Все 16 уравнений

$$\int d\omega R_i(\omega) h_j(\omega) = 0 \quad (20)$$

эквивалентны и приводят к следующему уравнению для коэффициентов s, r :

$$\begin{aligned} s^2 + r^2 + \frac{\lambda_b}{4\pi} \{ r^3 (M_1 v + M_3 w) + r^2 s [2(M_3 v + M_2 w) + (M_1 w + M_3 z)] + \\ + r s^2 [2(M_3 w + M_2 z) + (M_2 v + M_4 w)] + s^3 (M_2 w + M_4 z) \} = 0. \end{aligned} \quad (21)$$

Здесь

$$\begin{aligned} M_1 &= \langle 8, 9, 10 \rangle = 0.027, & M_2 &= \langle 8, 12, 13 \rangle = \langle 11, 9, 13 \rangle = \langle 11, 12, 10 \rangle = 0.093, \\ M_3 &= \langle 8, 9, 13 \rangle = \langle 8, 12, 10 \rangle = \langle 11, 9, 10 \rangle = -0.012, & M_4 &= \langle 11, 12, 13 \rangle = -0.011 \end{aligned}$$

— единственные отличные от нуля интегралы от трех гармоник

$$\langle k, m, n \rangle = \int d\omega K_k(\omega) K_m(\omega) K_n(\omega).$$

Решая совместно уравнения (14), (16) и (21), получаем окончательно

$$a = -25.7, \quad b = -16.6, \quad c = -2.27,$$

причем главный член в разложении $g_i(\omega)$ вблизи точки ветвления имеет вид

$$g(\omega) = -\tau[aP(\omega) + bH(\omega) + cK_1(\omega)],$$

где

$$\tau = \frac{T - T_b}{T_b}.$$

6. Имея полученное аналитически решение вблизи точки ветвления, нетрудно найти численно решение исходных нелинейных уравнений в более широкой области температур. Как показывают численные расчеты, решение продолжается в обе стороны от точки ветвления, сохраняя вид (15) с зависящими от температуры коэффициентами $r(T)$ и $s(T)$ (рис. 2).

Рис. 2. Зависимость коэффициентов r и s от температуры.

Решение имеет точку поворота $T_t = 290$ К. Вычислив ориентационную часть свободной энергии системы

$$F = \sum_{i < j} \int d\omega_i \int d\omega_j \Phi_{i,j}(\omega_i, \omega_j) g_i(\omega_i) g_j(\omega_j) + kT \sum_i \int d\omega_i g_i(\omega_i) \ln[4\pi g_i(\omega_i)]$$

для полученных решений, выделим энергетически выгодное состояние. Ему на рис. 2 соответствуют сплошные кривые, неустойчивому состоянию — пунктирные. При температуре $T_c = 288.4$ К имеет место фазовый переход первого рода со скачком параметра

порядка. При более высоких температурах устойчивой является неупорядоченная фаза $g_i(\omega_i) = 0$. Отношение коэффициентов $r(T)$ и $s(T)$ слабо меняется с температурой. В точке перехода T_c в упорядоченной фазе относительные доли молекул в состояниях P и H равны соответственно

$$\rho_P(T_c) = \frac{a}{a+b} = 0.606, \quad \rho_H(T_c) = \frac{b}{a+b} = 0.394. \quad (22)$$

Эти значения, так же как и величина T_c , прекрасно согласуются с экспериментальными данными [12, 24, 25].

7. Резюмируя, можно сказать, что в данной работе предложена простая модель для зависящей от углов части взаимодействия между молекулами C_{60} в ГЦК-решетке. Мы провели исследование этой модели с помощью метода Ляпунова–Шмидта ветвлений решений нелинейных интегральных уравнений для ориентационных функций распределения и нашли, что имеет место фазовый переход первого рода в ориентационно упорядоченное состояние. Полученные результаты для температуры перехода в упорядоченное состояние и характеристики этого состояния находятся в количественном согласии с экспериментальными данными.

Благодарности. Работа проводилась при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 98-02-16805). Авторы благодарят В. Н. Рыжова и В. А. Давыдова за полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] J. J. Kozak. Adv. Chem. Phys. 1979. V. 40. P. 229.
- [2] Е. Е. Тареева, Т. И. Трапезина. ДАН СССР. 1975. Т. 223. С. 823.
- [3] Е. Е. Тареева, Т. И. Трапезина. ТМФ. 1976. Т. 26. С. 269; Е. Е. Тареева, Т. И. Щелкачева. ТМФ. 1977. Т. 31. С. 359; Е. Е. Tareyeva, T. I. Trapezina. Phys. Lett. A. 1975. V. 51. P. 114.
- [4] H. L. Lemberg, S. A. Rice. Physica. 1973. V. 63. P. 48.
- [5] А. Н. Шрамков, П. П. Штифанюк. ТМФ. 1992. Т. 90. С. 246.
- [6] Т. И. Shchelkacheva. Phys. Lett. A. 1998. V. 239. P. 397.
- [7] Н. Н. Боголюбов. Проблемы динамической теории в статистической физике. М.: Гостехиздат, 1946.
- [8] A. Hammerstein. Acta Math. 1930. V. 54. P. 117.
- [9] М. А. Красносельский. Топологические методы в теории нелинейных интегральных уравнений. М.: Гостехиздат, 1956.
- [10] М. М. Вайнберг, В. А. Треногин. Теория ветвления решений нелинейных уравнений. М.: Наука, 1969.
- [11] B. P. Feuston, W. Andreoni, M. Parinello, E. Clementi. Phys. Rev. B. 1991. V. 44. P. 4056; N. Troullier, J. L. Martins. Phys. Rev. B. 1992. V. 46. P. 1754.
- [12] W. I. F. David, R. M. Ibberson, T. J. S. Dennis, J. P. Hare, K. Prassides. Europhys. Lett. 1992. V. 18. P. 219.
- [13] P. A. Heiney, G. B. M. Vaughan, J. E. Fischer, N. Coustel, D. E. Cox, J. R. D. Copley, D. A. Neumann, W. A. Kamitakahara, K. M. Creegan, D. M. Cox, J. P. McCauley, Jr., A. B. Smith III. Phys. Rev. B. 1992. V. 45. P. 4544.
- [14] R. Blinc, J. Selinger, J. Dolinsek, D. Arcon. Phys. Rev. B. 1994. V. 49. P. 4993.

- [15] *B. B. Бражкин, А. Г. Ляпин.* УФН. 1996. Т. 166. С. 893.
- [16] *K. H. Michel, J. R. D. Copley, D. A. Neumann.* Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. P. 2929.
- [17] *T. Yildirim, A. B. Harris.* Phys. Rev. B. 1992. V. 46. P. 7878.
- [18] *J. P. Lu, X.-P. Li, R. M. Martin.* Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. P. 1551.
- [19] *R. Heid.* Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 15912.
- [20] *S. Lapinskas, E. E. Törnau, A. Rosengren.* Phys. Rev. B. 1994. V. 49. P. 9372.
- [21] *P. Launois, S. Ravy, R. Moret.* Phys. Rev. B. 1997. V. 55. P. 2651.
- [22] *Z. Gamba.* Phys. Rev. B. 1998. V. 57. P. 1402.
- [23] *A. B. Harris.* Physica A. 1994. V. 205. P. 154.
- [24] *W. I. F. David.* Europhys. News. 1993. V. 24. P. 71.
- [25] *O. Blaschko, G. Kresner, Ch. Maier, R. Karawatzky.* Phys. Rev. B. 1997. V. 56. P. 2288.
- [26] *F. Gugenberger, R. Heid, C. Meingast, P. Adelman, M. Braun, H. Wühl, M. Haluska, H. Kuzmany.* Phys. Rev. Lett. 1992. V. 69. P. 3774.
- [27] *M. Sprik, A. Cheng, M. L. Klein.* J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 2027.
- [28] *В. Л. Аксенов, Ю. А. Осипьян, В. С. Шахматов.* ЖЭТФ. 1998. Т. 113. С. 1081.
- [29] *T. Yildirim, A. B. Harris, S. C. Erwin, M. R. Pederson.* Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 1888.
- [30] *N. V. Cohan.* Proc. Cambridge Phil. Soc. 1958. V. 54. P. 28.
- [31] *Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц.* Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Наука, 1974.

Поступила в редакцию 26.V.1999 г.,
после доработки 22.VI.1999 г.