

С. О. Ю р ч е н к о

**НОВЫЙ МЕТОД ПОСТРОЕНИЯ ФУНКЦИИ
ПАРНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАССТОЯНИЙ
МЕЖДУ ЧАСТИЦАМИ
В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУРАХ**

Предложен новый способ описания неупорядоченных структур мономолекулярных веществ с помощью функции плотности вероятности распределения ближайших узлов решетки — s -функции. Проанализирована связь s -функции с функцией двухчастичного распределения, выведено уравнение состояния с параметром неупорядоченности. Найдены асимптотики температурных зависимостей параметра неупорядоченности. Впервые указана связь параметра неупорядоченности со статистикой распределения расстояний между узлами.

E-mail: st.yurchenko@bmstu.ru

Ключевые слова: неупорядоченные структуры, конденсированное состояние, жидкость, мезомасштаб.

Теория неупорядоченного состояния многочастичных систем представляет собой один из краеугольных камней современной статистической физики. Прежде всего развитие этого направления связано с пониманием фазовых переходов в конденсированных средах. Несмотря на многочисленные попытки до сих пор достаточно ограничен набор методов, позволяющих строить уравнения состояния и предсказывать области потенциальных фазовых превращений даже в относительно простых мономолекулярных системах. Основные подходы здесь связаны с решением точного уравнения Орнштейна – Цернике для парной корреляционной функции [1].

В различных приближениях (гиперцепном и в приближении Перкуса – Йевики) результаты в этой области связаны с работами Майера, Борна, Грина и Кирквуда [2].

Одна из существенных сложностей сегодня состоит в том, что для жидкостей приближенные методы построения функций парного распределения недостаточно эффективны. Традиционный способ [2] учета вириальных поправок при построении уравнения состояния, особенно вблизи точки перехода жидкость — кристалл, приводит к трудностям суммирования бесконечного числа слагаемых близкого порядка. Последнее связано с тем, что при вириальном разложении для жидкости необходимо учитывать многочастичные взаимодействия высших порядков. Однако при разложении уравнения состояния в ряд число термодинамических диаграмм, соответствующих многочастичным взаимодействиям, резко возрастает, ввиду чего описанная задача становится недоступной для количественного анализа.

Жидкости принципиально отличаются от кристаллов, так как в точке плавления происходит скачкообразное изменение симметрии системы [3]. В то же время в структурном отношении простые жидкости из-за достаточно сильного взаимодействия между частицами в некотором смысле ближе к кристаллам, чем к газам. Об этом свидетельствует то, что ряд свойств веществ в жидком состоянии можно объяснить, рассматривая его как квазикристалл с потерянным дальним порядком [4]. Поэтому для описания аморфной структуры можно исходить из кристаллической структуры, подвергая ее узлы существенным отклонениям. При этом правильная кристаллическая конфигурация разрушается. Необходимо рассматривать не фиксированные узлы, а вероятности их взаимного пространственного расположения. Таким образом, из идеальной кристаллической возникает “вероятностная” структура, которая и соответствует аморфному состоянию.

Функция парного распределения расстояний между частицами. Будем рассматривать среду, состоящую из одинаковых молекул. Функция парного распределения узлов аморфной структуры $p(\mathbf{r})$ должна зависеть только от относительного радиус-вектора между двумя узлами \mathbf{r} , ее можно найти как

$$p(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} p_{\alpha}(\mathbf{r}),$$

где слагаемые в правой части представляют собой вклад каждого узла α исходной упорядоченной решетки, а суммирование проводится по всем узлам α .

Физически $p_{\alpha}(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ — это вероятность обнаружить узел α в малом объеме $d\mathbf{r} = dx dy dz$ в окрестности радиус-вектора \mathbf{r} от выбранного узла. В случае идеальной кристаллической структуры

$$p_{\alpha}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}) -$$

совокупность функций Дирака от векторного аргумента.

Будем предполагать, что в аморфной решетке имеется свойство афинности соотношения между ближайшими узлами, которое можно проиллюстрировать на примере квадратной решетки (рис. 1). Так, узел E соотносится с узлом D так же, как узел C соотносится с узлом E . В аналогичном соотношении находятся B , A и начальный узел O , а также последовательные узлы при движении по вертикали в плоскости рисунка.

Введем функцию $s(\mathbf{r})$ пространственной плотности вероятности пребывания некоторого узла в точке с радиус-вектором \mathbf{r} относительно выделенного узла O . Например, на рис. 1 такая функция может быть определена для узлов A или D . В общем случае для узла O можно ввести число таких функций $s(\mathbf{r})$, равное числу ближайших соседей.

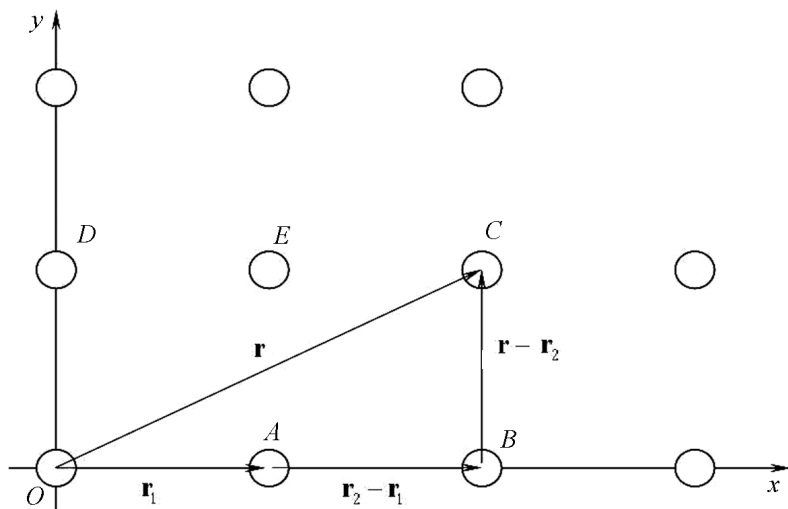


Рис. 1. Квадратная решетка

Функция $s(\mathbf{r})$ (далее — s -функция) для реальных структур должна быть неотрицательна, нормирована

$$\int s(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1$$

и обращаться в нуль при $r = 0$ (иначе существует вероятность взаимного проникновения ближайших узлов решетки). Помимо этого, в пределе идеальной кристаллической структуры s -функции ближайших узлов должны вырождаться в дельта-функции Дирака.

С использованием s -функций процесс вычисления вклада каждого узла решетки $p_\alpha(\mathbf{r})$ можно представить наглядно (рис. 2)

$$p_\alpha(\mathbf{r}) = \int \dots \int s_{0,1}(\mathbf{r}_1) s_{1,2}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) \dots s_{n-1,n}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{n-1}) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{n-1}. \quad (1)$$

Функцию $p_\alpha(\mathbf{r})$ вычисляют как интеграл по всем промежуточным координатам $d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{n-1}$ от произведения $s_{k-1,k}$ -функций для последовательно идущих узлов $0, 1, 2, \dots, n - 1$ кратчайшего графа длиной в n шагов, ведущего к узлу α .

Благодаря свойству афинности структуры аморфной решетки функции $s_{k-1,k}(\mathbf{r})$ при последовательных переходах между узлами каждый раз будут совпадать с одной из s -функций, определенных для ближайших узлов.

Длина графа к каждому узлу α должна быть минимальна, так как “вероятностная” структура является направленной от начального узла.

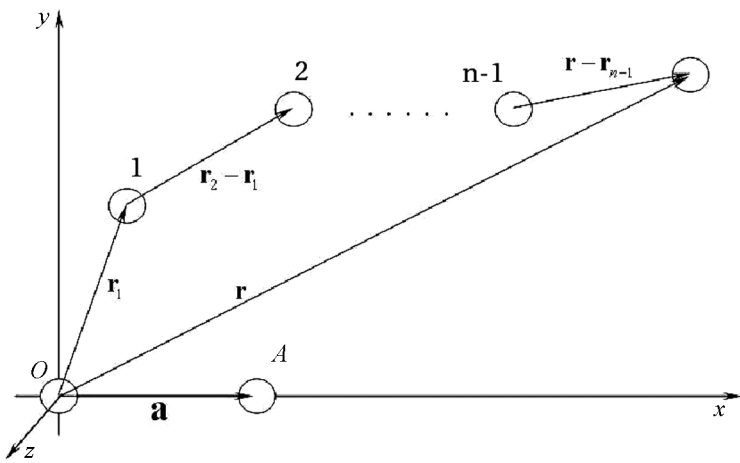


Рис. 2. Схема, поясняющая процедуру вычисления функции $p_n(\mathbf{r})$

Функцию радиального распределения узлов получают интегрированием $p(\mathbf{r})$ -функции в сферических координатах по всем направлениям

$$p(r) = \iiint p(\mathbf{r}) r^2 \sin \varphi d\varphi d\theta,$$

и она уже не зависит от направления в пространстве.

Таким образом, расчет плотности парного распределения вероятности $p(\mathbf{r})$ сводится к заданию s -функций для ближайших узлов, а также конфигурации решетки. Вид s -функций следует выбирать из условия согласия с экспериментальными данными либо из каких-то других соображений.

Изотропные неупорядоченные структуры. Рассмотрим такие кристаллические структуры, в которых расстояния между узлами одинаковы, а степень аморфности одинакова во всех направлениях. Это означает, что в результате искажений решетки области вероятного пребывания узлов “размываются” одинаково. Тогда s -функции ближайших соседей выражаются через одну функцию $s(\mathbf{r})$, например, для узла A как

$$s_j(\mathbf{r}) = s(\hat{T}_j \mathbf{r}),$$

где \hat{T}_j — операторы поворота, переводящие узел j в узел A .

Рассмотрим s -функции, которые могут быть заданы в виде

$$s(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} - \mathbf{a}),$$

где \mathbf{a} — радиус-вектор узла, а скалярная функция векторного переменного $f(\mathbf{r})$ инвариантна относительно вращений пространства

$$f(\hat{T} \mathbf{r}) = f(\mathbf{r})$$

для операторов \hat{T} симметрий исходной упорядоченной решетки.

Фурье-образ s -функции может быть найден как

$$\tilde{s}(\mathbf{k}) = \int f(\mathbf{r} - \mathbf{a})e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r} = e^{-i\mathbf{k}\mathbf{a}} \tilde{f}(\mathbf{k}), \quad (2)$$

где $\tilde{f}(\mathbf{k})$ — фурье-образ функции $f(\mathbf{r})$.

С использованием формулы (2) для фурье-образа функции $\tilde{p}_\alpha(\mathbf{k})$ находим

$$\tilde{p}_\alpha(\mathbf{k}) = e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_\alpha} \tilde{f}^n(\mathbf{k}), \quad (3)$$

где n — длина кратчайшего графа, ведущего к узлу α ; \mathbf{r}_α — радиус-вектор узла α в недеформированной решетке,

$$\mathbf{r}_\alpha = \sum_{j=1}^n \mathbf{a}_{j-1,j} = \sum_j \alpha_j \mathbf{a}_j = \sum_j \alpha_j \hat{T}_j \mathbf{a}, \quad \sum_j \alpha_j = n.$$

Здесь \mathbf{a}_j — трансляционные векторы упорядоченной решетки, α_j — количество трансляций в направлении вектора \mathbf{a}_j при движении к узлу α ; \hat{T}_j — операторы поворотов, связывающие векторы трансляций с вектором \mathbf{a} .

Таким образом, функция парного распределения $p(\mathbf{r})$ имеет вид

$$p(\mathbf{r}) = \sum_\alpha \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_\alpha)} \tilde{f}^{n_\alpha}(\mathbf{k}) = \sum_\alpha f_n(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha); \quad (4)$$

$$f_n(\mathbf{r}) = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \tilde{f}^n(\mathbf{k}),$$

а суммирование необходимо проводить по всем узлам α .

Формула (4) является главным результатом данной работы и позволяет не только существенно упростить вычисление многомерных интегралов (1), но и установить особенность структуры неупорядоченной решетки: функции парного распределения расстояний узлов с кратчайшими графами одинаковой длины имеют одинаковый вид и отличаются друг от друга только пространственным сдвигом.

При переходе в аморфное состояние координационные пики “размываются” неодинаковым образом, так как кратчайшие графы одинаковой длины могут приводить к узлам на поверхности координационных сфер разного радиуса.

Важным случаем являются гауссовы s -функции, т.е. такие, для которых

$$f(\mathbf{r}) = \frac{1}{(\eta\sqrt{2\pi})^3} \exp\left[-\frac{\mathbf{r}^2}{2\eta^2}\right].$$

Для таких функций интегралы в сумме (4) можно рассчитать анали-

тически:

$$\begin{aligned} \tilde{f}(\mathbf{k}) &= \exp \left[-\frac{\mathbf{k}^2 \eta^2}{2} \right]; \\ p(\mathbf{r}) &= \sum_{\alpha} \frac{1}{(\eta \sqrt{2\pi n_{\alpha}})^3} \exp \left[-\frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha})^2}{2\eta^2 n_{\alpha}} \right], \end{aligned} \quad (5)$$

где n_{α} — длина кратчайшего графа к узлу α в точке с радиус-вектором \mathbf{r}_{α} . Строго говоря, для гауссовых s -функций $s(0) \neq 0$, но при малых η этим фактом можно пренебречь.

В частном случае упорядоченных решеток $\eta \rightarrow 0$ функции $p(\mathbf{r})$ выражаются через линейные комбинации дельта-функций Дирака. Однако при ненулевых температурах $\eta \neq 0$ и особенности размывания решетки определяются характером взаимодействия, исходной конфигурацией и условиями нагрева.

Уравнение состояния. В предположении однородности структуры функция $p(\mathbf{r})$, определенная в некотором объеме V , связана с двухчастичной функцией распределения $\rho_2(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$ простым соотношением

$$\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{V} \rho_2(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) = np(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1), \quad n = \frac{N}{V},$$

где N — число молекул; V — объем; n — концентрация молекул. Отсюда следует также простая связь с функцией радиального распределения $g(\mathbf{r})$:

$$g(\mathbf{r}) = \frac{\rho_2(\mathbf{r})}{n^2} = \frac{p(\mathbf{r})}{n}.$$

Полная энергия взаимодействия в N -частичной системе может быть представлена в виде

$$\frac{1}{2} \int \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \varphi(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \frac{1}{2} N \phi, \quad (6)$$

где $\varphi(\mathbf{r})$ — энергия взаимодействия двух молекул, центры масс которых соединяет вектор \mathbf{r} ; ϕ — средняя энергия взаимодействия одного узла с остальными:

$$\phi(\eta) = \int p(\mathbf{r}, \eta) \varphi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (7)$$

Предположим, что энергия внутримолекулярных колебаний, а также энергия вращательного движения молекул малы. Тогда гамильтониан N -частичной системы

$$H = \sum_N \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m} + \frac{1}{2} N \phi,$$

где \mathbf{p}_j — импульсы центров масс молекул; m — масса молекул.

Зависимость параметра неупорядоченности η от температуры определяется как решение уравнения

$$\exp\left(-\frac{1}{2}\beta N\phi(\eta)\right) = \frac{1}{(V - Nb)^N} \int \dots \int e^{-\beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \quad (8)$$

в термодинамическом пределе, $V - Nb$ — объем движения частиц; b — молекулярный объем одной частицы (объем области, в которой $\varphi = \infty$). Отсюда следует функция $\eta(\beta, n, \alpha)$ — зависимость степени неупорядоченности от температуры, концентрации, а также вида структуры α , которая определяет симметрии кристаллической фазы, возникающей при $T \rightarrow 0$.

Равенство (8) делает эквивалентными способ использования “эффективной” энергии $\phi(\eta)$ и расчет конфигурационного интеграла.

Для системы жестких взаимодействующих молекул статистическая сумма системы с гамильтонианом H имеет вид

$$Z = \frac{(V - Nb)^N}{N!} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{\frac{3N}{2}} \exp\left(-\frac{1}{2}\beta\phi N\right), \quad (9)$$

где β — обратная температура, постоянная Больцмана принята равной единице.

Уравнение состояния для статистической суммы вида (9)

$$P = \frac{n}{\beta} \frac{1}{1 - nb} - \frac{n^2}{6} \int \psi(\mathbf{r})g(\mathbf{r}, \eta)d\mathbf{r}, \quad (10)$$

где $\psi(\mathbf{r}) = (\mathbf{r}\nabla)\varphi(\mathbf{r})$.

Уравнение (10) можно записать в виде, аналогичном (4):

$$\int \psi(\mathbf{r})g(\mathbf{r}, \eta)d\mathbf{r} = \frac{1}{n} \sum_{\alpha} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_{\alpha}} f_{\mathbf{k}}^{n_{\alpha}} \psi_{-\mathbf{k}}.$$

Тогда уравнение состояния (10) принимает вид

$$P = \frac{n}{\beta(1 - nb)} - \frac{n^2}{6} \sum_{\alpha} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_{\alpha}} f_{\mathbf{k}}^{n_{\alpha}} \psi_{-\mathbf{k}}; \quad (11)$$

$$\psi_{\mathbf{k}} = \int e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \psi(\mathbf{r})d\mathbf{r}.$$

Уравнение состояния (11) — второй главный результат данной работы, так как вводит неупорядоченность структуры как ее дополнительный термодинамический параметр. Вместе с тем параметр η не является независимым, как, например, плотность частиц, температура или объем, поскольку при заданных термодинамических параметрах должен минимизировать термодинамический потенциал системы.

Следует отметить, что под неупорядоченностью можно понимать не только пространственное отличие от кристаллической структуры.

Так, в качестве параметра неупорядоченности можно рассматривать относительные отклонения магнитных или дипольных моментов узлов решетки. По аналогии — вводится s -функция для ближайших соседей, откуда может быть найдена функция парного распределения относительных отклонений.

В заключение приведем некоторые общие результаты относительно асимптотики температурной зависимости неупорядоченности $\eta(T)$. Из уравнения (8) следует, что при высоких температурах η слабо зависит от температуры.

При низких температурах можно считать, что все узлы находятся в параболических потенциальных ямах. Тогда f -функция имеет вид

$$f \sim \exp\left(-\frac{\Delta U}{T}\right),$$

где ΔU — избыточная потенциальная энергия при отклонении узла из равновесного состояния, которую можно считать $\Delta U \sim r^2$. Средняя потенциальная энергия выражается через среднеквадратичное отклонение узлов

$$\langle \Delta U \rangle \sim \eta^2.$$

Однако для гармонического осциллятора средняя потенциальная энергия равна средней кинетической энергии $\sim T$. Отсюда находим, что

$$\eta^2 \sim T$$

при низких температурах, т.е. для всех кристаллов s -функция должна иметь вид, близкий к гауссоиду.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 12-08-31104 мол_а, 12-08-33112 мол_а_вед).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ornstein L. S., Zernike F. Accidental deviations of density and opalescence at the critical point of a single substance // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. – 1914. – No 17. – P. 793. 17.
2. И с и х а р а А. Статистическая физика. – М.: Мир, 1973. – 471 с.
3. Л а н д а у Л. Д., Л и ф ш и ц Е. М. Статистическая физика. – М.: Наука, 1976. – 584 с.
4. Ф р е н к е л ь Я. И. Кинетическая теория жидкостей. – Л.: Наука, 1975. – 592 с.

Статья поступила в редакцию 05.07.2012