ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

17-81-92

РЫЖОВ
Валентин Николаевич

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Специальность: 01.04.02 - теоретическая и математическая физика

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Дубна 1981

Работа выполнена в Институте физики высоких давлений АН СССР.

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
старший научный сотрудник Е.Е.Тареева.

Официальные оппоненты:
доктор физико-математических наук
старший научный сотрудник Н.М.Плакида,

доктор физико-математических наук
старший научный сотрудник Б.И.Садовников.

Ведущее научно-исследовательское учреждение: Математический институт имени В.А.Стеклова АН СССР, Москва.

Автореферат разослан " " ____________ 1981 года.

Защита диссертации состоится " " ________ 1981 года на заседании специализированного ученого совета К-047.01.01 Лаборатории теоретической физики Объединенного института ядерных исследований, г.Дубна, Московской области.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОИЯИ.

Ученый секретарь совета
кандидат физико-математических наук В.И.Журавлев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Построение последовательной теории фазовых переходов представляет собой одну из фундаментальных проблем современной физики. Несмотря на большие успехи, достигнутые в последние годы в понимании механизмов и в расчете количественных характеристик переходов, связанные в основном с применением методов ренормгруппы, создание последовательной микроскопической теории фазовых переходов остается актуальной задачей. При этом наибольшие трудности возникают при рассмотрении фазовых переходов первого рода.

Одним из возможных подходов к проблеме, оказавшимся весьма плодотворным в ряде случаев, является подход, основанный на рассмотрении нелинейных уравнений для одночастичной функции распределения /или параметра порядка/. С вопросом об однозначности или неоднозначности решений этих уравнений естественно связывать вопрос о существовании одной или нескольких фаз в системе. Примером подобного рода уравнений может служить уравнение Боголюбова-БКШ в теории сверхпроводимости /1/. Мощным аппаратом исследования таких уравнений являются методы ветвления решений нелинейных уравнений /2/.

Цель работы состоит в построении последовательной статистической теории кристаллизации, а также ориентационных и структурных фазовых переходов в молекулярных кристаллах на основе рассмотрения нелинейных уравнений для функции распределения.

Научная новизна и практическая ценность

В работе проведен анализ приближений, использовавшихся в теориях кристаллизации, основанных на нелинейных интегральных уравнениях для одночастичной функции распределения, и получен точный критерий устойчивости однородной фазы по отношению к непрерывному образованию кристаллического распределения. Оказалось, что использовавшийся в предыдущих работах подход, в котором полагалось, что плотность непрерывно меняется в точке перехода, не позволяет описать кристаллизацию в системе твердых сфер. В диссертации предложен альтернативный подход к рассмотрению неустойчивости в системе твердых сфер, при котором рассматривается малое, но конечное изменение плотности в точке перехода. Впервые получен критерий неустойчивости, позволяющий определить нижнюю границу плотности жидкой фазы, выше которой кристаллизация становится возможной. Кроме того, этот критерий дает возможность вычислить скачок плотности в точке перехода без привлечения дополнительных термодинамических соображений.

Кристаллизация представляет собой фазовый переход первого рода. Изотерма системы имеет плоский участок, соответствующий области сосуществования жидкой и кристаллической фаз. В работе впервые получены уравнения, согласующиеся с указанными особенностями перехода первого рода и позволяющие определить равновесные параметры перехода: плотность твердой и жидкой фаз в точке перехода, а также одночастичную функцию распределения в кристаллической фазе, если известны статистические свойства жидкой фазы. Разработанная теория была применена к описанию кристаллизации в системах с потенциалами твердых сфер и Леннарда-Джонса, причем вычисленные значения параметров перехода хорошо согласуются с экспериментом.

В диссертации получено общее замкнутое интегростепенное уравнение для одночастичной ориентационной функции распределения и на его основе исследовано влияние внешнего поля на ориентационный фазовый переход. Существенный интерес представляет исследование свойств такого перспективного материала, как водород. Ориентационные переходы в твердом молекулярном водороде могут быть успешно описаны с помощью метода ветвления решений нелинейных интегральных уравнений. В работе рассмотрены ориентационные фазовые переходы в твердом ортоводороде с гексагональной плотноупакованной решеткой. Полученная в результате этого исследования информация оказалась полезной при построении простой модели, позволяющей дать качественное объяснение структурного перехода в твердом молекулярном ортоводороде.

<u>Для защиты выдвигаются следующие основные результаты, полученные в диссертации:</u>

I. Разработана последовательная теория, позволяющая описать кристаллизацию простых веществ на основе рассмотрения одночастичной функции распределения. Выведены уравнения, дающие возможность определить параметры кристаллизации простых веществ, если известны свойства жидкой фазы, которые можно определить, опираясь на знание межмолекулярного потенциала и общие принципы статистической механики.

2. Вычислены параметры кристаллизации систем с потенциалами твердых сфер и Леннарда-Джонса. Получено хорошее согласие с результатами машинных экспериментов для системы твердых сфер и экспериментальными значениями для кривой плавления инертных газов.

3. Найдена точка ветвления точного замкнутого интегростепенного уравнения, определяющая точку неустойчивости жидкости по отношению к непрерывному образованию неоднородной /кристаллической/ фазы. Выведен критерий устойчивости решения первого уравнения цепочки Боголюбова по отношению к вариациям одночастичной функции распределения, исправляющий критерий Кирквуда. Показано, что невозможно описать неустойчивость в системе твердых сфер, рассматривая непрерывное изменение плотности в точке перехода.

4. Выведен новый критерий неустойчивости в системе твердых сфер на основе предположения о малом, но конечном изменении плотности в точке перехода, позволяющий определить скачок плотности в точке перехода и нижнюю границу плотности жидкой фазы, при которой возникает решение, соответствующее кристаллической фазе.

5. На основе производящего функционала для многочастичных функций распределения проведен вывод точного интегростепенного уравнения для радиальной функции распределения в жидкости.

6. Методом производящего функционала для ориентационных функций распределения выведено точное замкнутое интегростепенное уравнение для одночастичной ориентационной функции распределения, использование которого дает возможность естественным образом выйти за рамки приближения среднего поля при рассмотрении ориентационных фазовых переходов.

7. Проведен учет влияния внешнего поля на ориентационные фазовые переходы. Выявлена связь метода ветвлений в проблеме фазовых переходов с концепцией квазисредних Боголюбова.

8. Проведено исследование ориентационного упорядочения в твердом молекулярном ортоводороде и парадейтерии с гексагональной плотноупакованной решеткой. Получены точки возможных фазовых

переходов и вид ориентационных функций распределения в их окрестности. Показано, что в приближении среднего поля фазовый переход может быть переходом второго рода в противоположность случаю гранецентрированной кубической решетки, где аналогичный переход является переходом первого рода.

9. Предложена и подробно исследована одномерная модель, позволяющая дать качественное объяснение наблюдаемого структурного перехода в твердом молекулярном ортоводороде и парадейтерии.

Апробация диссертации

Основные материалы диссертации докладывались на семинарах в Институте физики высоких давлений АН СССР и в Лаборатории теоретической физики Объединенного института ядерных исследований, на Верещагинской международной конференции по физике и технике высоких давлений /Москва,1979/, на Конференции молодых ученых ИФВД АН СССР.

Публикации

По результатам диссертации опубликовано четыре статьи.

Объем работы

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, трех приложений /что составляет 134 страницы машинописного текста/, 7 рисунков и списка литературы из 151 наименования. В диссертации нет специальной главы, являющейся обзором литературы. Элементы литературного обзора содержатся в §§ I,2 главы I; §§ I,4 главы II; § I главы III.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проблемы, сформулирована цель исследования, рассмотрено в основных чертах содержание работы.

Первая глава посвящена построению статистической теории, позволяющей описать кристаллизацию на основе рассмотрения поведения одночастичной функции распределения.

В §I дана характеристика современных подходов к проблеме. Как известно, в кристаллической фазе одночастичная функция распределения имеет симметрию кристаллической решетки, в то время как для жидкости она постоянна. Поэтому, на наш взгляд, наиболее

естественным и перспективным подходом к теории кристаллизации является подход, основанный на рассмотрении нелинейных уравнений для одночастичной функции распределения, которые могут иметь, кроме постоянного, некоторое периодическое решение, возникающее при определенных значениях входящих в уравнения параметров.

Второй параграф содержит обзор работ, в которых делались попытки описать кристаллизацию с помощью ветвления решений различных нелинейных интегральных уравнений для одночастичной функции распределения. В зависимости от типа приближений, применявшихся для получения замкнутых интегральных уравнений, разные авторы получали противоречащие друг другу, а также машинным экспериментам и точным расчетам критерии неустойчивости жидкой фазы по отношению к непрерывному образованию кристаллического распределения.

Точный критерий неустойчивости может быть получен как точка ветвления замкнутого интегростепенного уравнения для одночастичной функции распределения, вывод которого приведен в § 3 /впервые это уравнение было получено в работах /3,4/ иными методами/. Уравнение имеет вид:

$$\ln\frac{\rho(\vec{r}_1)}{z} = \sum_{k\geq 1}' \frac{1}{k!}\int S_{k+1}(\vec{r}_1\cdots\vec{r}_{k+1})\,\rho(\vec{r}_2)\cdots\rho(\vec{r}_{k+1})\,d\vec{r}_2\cdots d\vec{r}_{k+1}. \qquad /1/$$

Здесь S_{k+1} - сумма всех неприводимых диаграмм с $k+1$ вершинами, z - термодинамическая активность.

В §4 из уравнения /I/ получен критерий неустойчивости жидкости по отношению к непрерывному образованию кристаллического распределения. Этот критерий имеет вид:

$$1-\rho_\ell\,\tilde{C}(k,\rho_\ell)=0\,, \qquad /2/$$

где ρ_ℓ - плотность жидкой фазы, $\tilde{C}(k,\rho_\ell)$ - фурье-образ прямой корреляционной функции для жидкости. Далее в §4 показано, что критерий /2/ может быть получен из рассмотрения устойчивости решения первого уравнения цепочки Боголюбова /5/ по отношению к вариациям одночастичной функции распределения /в такой постановке эта задача рассматривалась Кирквудом /6/, который получил неточное выражение для критерия неустойчивости/. Уравнение /2/ не имеет решения для системы твердых сфер, что указывает на невозможность описания кристаллизации в такой системе при рассмотрении непрерывного изменения плотности в точке перехода.

В §§5,6 рассмотрена устойчивость однородного распределения в системе твердых сфер по отношению к малому, но конечному изменению плотности в точке перехода. Оказалось, что в этом случае можно обнаружить неустойчивость в трехмерной системе с потенциалом твердых сфер. Получен критерий неустойчивости, позволяющий определить нижнюю границу плотности жидкой фазы, выше которой кристаллизация становится возможной, и скачок плотности в точке перехода.

§7 посвящен качественному исследованию термодинамической устойчивости возникающей кристаллической фазы.

Как известно, кристаллизация представляет собой фазовый переход первого рода и характеризуется наличием двухфазной области /горизонтальный участок на изотерме уравнения состояния/. Вдоль этого участка давление постоянно и имеются находящиеся в равновесии жидкая и кристаллическая фазы. Ясно, что рассмотренные в предыдущих параграфах критерии неустойчивости не учитывают термодинамических особенностей фазовых переходов первого рода. В §8 предпринята попытка построения теории, позволяющей определить параметры равновесного перехода жидкость - твердое тело и функцию распределения в твердой фазе, опираясь на знание статистических свойств жидкой фазы.

На основе условия равновесия фаз и полученных в приложении 2 явных выражений для термодинамических функций неоднородной фазы, как функционалов одночастичной функции распределения, получена система нелинейных уравнений для определения величин ρ_ℓ, φ_0, $\varphi_{\vec{K}}$ - соответственно плотности жидкой фазы в точке перехода, относительного изменения плотности и фурье-компонент разложения одночастичной функции распределения по векторам обратной решетки. Эта система в гиперцепном приближении имеет вид:

$$\left(1-\rho_e\hat{C}(0,\rho_e)\right)\varphi_0\rho_e-\frac{1}{2}\varphi_0^2\rho_e^2\hat{C}(0,\rho_e)-\frac{1}{2}\rho_e{\sum_{\vec{K}}}'\hat{C}(K,\rho_e)\varphi_{\vec{K}}\varphi_{-\vec{K}}=0,$$

$$(1+\varphi_0)\,e^{-\rho_e\varphi_0\hat{C}(0,\rho_e)}=\frac{1}{V}\int_V d\vec{r}\,\exp\Big\{\rho_e{\sum_{\vec{K}}}'\hat{C}(K,\rho_e)\varphi_{\vec{K}}e^{i\vec{K}\vec{r}}\Big\}\ ,$$

$$\frac{\varphi_{\vec{K}}}{1+\varphi_0}=\frac{\frac{1}{V}\int_V d\vec{r}\,e^{-i\vec{K}\vec{r}}\exp\Big\{\rho_e{\sum_{\vec{K}}}'\hat{C}(K,\rho_e)\varphi_{\vec{K}}e^{i\vec{K}\vec{r}}\Big\}}{\frac{1}{V}\int_V d\vec{r}\,\exp\Big\{\rho_e{\sum_{\vec{K}}}'\hat{C}(K,\rho_e)\varphi_{\vec{K}}e^{i\vec{K}\vec{r}}\Big\}}\ .$$

Отметим, что межмолекулярный потенциал и температура не входят явно в полученные уравнения, а свойства жидкой фазы включены

через фурье-образ прямой корреляционной функции, т.е., по существу, через структурный фактор жидкости. Это указывает на универсальность и "геометрический" характер кристаллизации. Кроме того, из полученных уравнений следует, что переход жидкость-твердое тело не имеет критической точки.

Для системы твердых сфер полученные уравнения дают следующие значения приведенной плотности жидкой фазы в точке перехода и относительного изменения плотности: $\eta_e=0{,}494$; $\varphi_0=0{,}074$. Величины, полученные в машинных экспериментах, соответственно равны: $\eta_e^*=0{,}47-0{,}49$; $\varphi_0^*=0{,}103-0{,}106$.

В §9 на основе полученных в предыдущем параграфе результатов найдена кривая кристаллизации для системы с потенциалом Леннарда-Джонса. Полученные данные находятся в хорошем согласии с экспериментальными результатами по плавлению аргона.

Во второй главе диссертации метод ветвления решений нелинейных интегральных уравнений применен к исследованию ориентационных фазовых переходов в молекулярных кристаллах. Используя метод ветвления, можно найти точки ветвления, соответствующие границам областей возможного существования фаз.

В первом параграфе приведена постановка задачи об ориентационном упорядочении в молекулярных кристаллах в приближении среднего поля и обзор работ, посвященных исследованию ориентационных фазовых переходов методами ветвления решений нелинейных уравнений.

В §2 методом производящего функционала для ориентационных функций распределения получено точное замкнутое интегростепенное уравнение для одночастичной ориентационной функции распределения:

$$\ln\frac{F_{n_1}(\vec{\omega}_1)}{G_1\Omega}=\sum_{\substack{1\le s<\infty\\ n_1\ne\cdots\ne n_s}}'\frac{1}{\Omega^s}\int S_{n_1\cdots n_s}(\vec{\omega}_1\cdots\vec{\omega}_s)\,\times \qquad /3/$$

$$\times\,F_{n_2}(\vec{\omega}_2)\cdots F_{n_s}(\vec{\omega}_s)\,d\vec{\omega}_2\cdots d\vec{\omega}_s\ ,$$

где индексы n_i нумеруют узлы заданной жесткой решетки, в которых закреплены центры тяжести молекул, $S_{n_1\cdots n_s}(\vec{\omega}_1\cdots\vec{\omega}_s)$ - сумма всех неприводимых диаграмм с s вершинами. Для определения G_1 служит условие нормировки. Разложив правую часть уравнения /3/ по степеням $\beta\,\Phi_{n_i n_j}(\vec{\omega}_i\vec{\omega}_j)$ и ограничившись первым членом в разложении, получим нелинейное уравнение для функции распределения в приближении среднего поля.

Пусть $\Phi_{n_i n_j}(\vec{\omega}_i \vec{\omega}_j)$ - анизотропная часть взаимодействия - имеет вид электростатического мультиполь-мультипольного взаимодействия. Тогда полученное уравнение всегда имеет решение $\mathfrak{F}_{n_i}(\vec{\omega}) \equiv 1$, соответствующее отсутствию ориентационного упорядочения. Точки ветвления, в которых появляются нетривиальные решения, описывающие упорядоченные состояния, определяются собственными значениями линеаризованных уравнений.

В §3 проводится учет влияния внешнего поля на ориентационные фазовые переходы. Демонстрируется связь метода ветвлений в теории фазовых переходов с концепцией квазисредних Боголюбова.

§4 содержит общие сведения о молекулярных кристаллах ортоводорода и парадейтерия.

В §5 рассматривается ориентационное упорядочение в твердом $o-H_2$ и $p-D_2$ для случая гексагональной плотноупакованной решетки. В этом случае квадруполь-квадрупольное взаимодействие приводит в приближении среднего поля к фазовому переходу второго рода /в отличие от случая гранецентрированной кубической решетки, где соответствующий переход-первого рода/.

<u>В третьей главе</u> рассматривается простая одномерная модель, позволяющая дать качественное объяснение наблюдаемого структурного перехода в твердом молекулярном $o-H_2$ и $p-D_2$. Изучение этой модели приводит к нелинейному уравнению типа БКШ - Боголюбова для параметра порядка - среднего смещения атомов из положения равновесия.

§I содержит краткий обзор работ, посвященных изучению одномерных систем, и постановку задачи. Низкотемпературная фаза молекулярного ортоводорода имеет гранецентрированную кубическую решетку и является ориентационно-упорядоченной, при этом в основном состоянии среднее значение $\langle O_f^0 \rangle = -2$. Здесь O_f^m - m-компонента / $m = 0; \pm 1; \pm 2$ / симметричного неприводимого тензора второго ранга, построенного из компонент момента количества движения J_f^m частицы f. Для гексагональной решетки, как это показано в главе II, в основном состоянии $\langle O_f^0 \rangle = 0$. Как известно, твердый молекулярный $o-H_2$ претерпевает структурный фазовый переход из гексагональной в кубическую фазу. Естественно предположить, что структурная неустойчивость решетки возникает вследствие взаимодействия колебаний решетки с усеченным квадруполь-квадрупольным взаимодействием при условии $\langle O_f^0 \rangle = 0$.

Для качественного исследования этого предположения рассмотрена одномерная система с гамильтонианом:

$$H = H_{Ph} + H_{Q-Ph} + H_{Q-Q} = \sum_{k} \omega(k)\left(\varphi_k^+ \varphi_k + 1/2\right) + \qquad /4/$$

$$+ g(mN)^{-1/2} {\sum_{k,f}}' \Phi_k \left(e^{ikf} - e^{ik(f+1)}\right)\left(O_f^0 O_{f+1}^0 - 4\right) +$$

$$+ I {\sum_f}' \left(O_f^0 O_{f+1}^0 - 4\right) + h {\sum_f}' \left(O_f^0 + 2\right),$$

где $O_f^0 = 3(J_f^z)^2 - 2$, h - градиент внешнего электрического поля, φ_k^+ - оператор рождения фононов, $\Phi_k = \frac{1}{\sqrt{2\omega(k)}}\left(\varphi_k + \varphi_{-k}^+\right)$.

В §2 изучается основное состояние жесткой линейной цепочки с гамильтонианом H_{Q-Q}. Показано, что при $h = 2I$ основное состояние является неупорядоченным, т.е. $\langle O_f^0 \rangle = 0$. При $h = 0$ $\langle O_f^0 \rangle = -2$.

В §3 рассмотрено взаимодействие квадрупольных моментов с колебаниями решетки. Показано, что в системе с гамильтонианом /4/ существует неустойчивость фононной подсистемы, приводящая при $h = 2I$ $(I > 0)$ к димеризации решетки. В общем случае искажение решетки зависит от градиента внешнего поля h. В случае $h = 0$ /т.е. при $\langle O_f^0 \rangle = -2$ / неустойчивость отсутствует. Ясно, что в чисто одномерной системе с гамильтонианом /4/ флуктуации должны подавлять фазовый переход, однако совершенно аналогично рассматривается трехмерная система, в которой можно выделить линейные цепочки молекул с взаимодействием вида H_{Q-Q} /квазиодномерная модель/. В такой модели переход, в действительности, имеет место.

<u>В заключении</u> кратко перечислены основные результаты, полученные в диссертации.

В приложении I содержатся общие сведения из теории ветвления решений нелинейных уравнений.

В приложении 2 получены соотношения для термодинамических величин неоднородной фазы /функция распределения $\rho(\vec{r}) \neq const$ /.

В приложении 3 методом производящего функционала проведен вывод общего интегростепенного уравнения для радиальной функции распределения в жидкости.

Результаты диссертации опубликованы в работах:

Рыжов В.Н., Тареева Е.Е. Об учете внешнего поля в бифуркационном подходе к фазовым переходам. - ДАН СССР, 1977, т.233, №3, с.332-334.

Рыжов В.Н., Тареева Е.Е., Щелкачева Т.И. Ориентационное упорядочение в молекулярном водороде. Фазовый переход второго рода в гексагональной решетке. -ТМФ, 1979, т.40, №2, с.269-274.

Ryzhov V.N. Structural instability in one-dimensional ortho-hydrogen.-Phys.Lett., 1979,v.72A,No.4,5,p.373-375.

Ryzhov V.N.,Tareyeva E.E. Towards a statistical theory of freezing.- Phys.Lett.,1979,v.75A,No.1,2,p.88-90.

Литература

I. Боголюбов Н.Н., Толмачев В.В., Ширков Д.В. Новый метод в теории сверхпроводимости. М.,Из-во АН СССР,1958.

2. Тареева Е.Е. Фазовый переход с изменением симметрии как ветвление решения нелинейного интегрального уравнения. -ТМФ, 1974,т.21,№3,с.343-353.

3. Аринштейн Э.А. Явление кристаллизации в статистической физике. -ДАН СССР,1957,Т.112,№4,с.615-618.

4. Stiklinger F.H.,Buff F.P. Equilibrium statistical mechanics of inhomogeneous fluids.-J.Chem.Phys.,1962,v.37,No.1,p.1-12.

5. Боголюбов Н.Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. Гостехиздат,1946.

6. Kirkwood J.G.Phase transformations in solids.-ed.R.Smoluchowski,J.E.Mayer,and W.A.Weyl (Wiley,N.-Y.),1951,p.67.

Рукопись поступила в издательский отдел 6 февраля 1981 года.