

УДК 536.7, 538.956, 541.12

**РЕШЕНИЕ СИСТЕМЫ УРАВНЕНИЙ ОРНШТЕЙНА–ЦЕРНИКЕ  
ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО КРИСТАЛЛА ТВЕРДЫХ СФЕР.  
ЛИНЕЙНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ**

Ю. В. Аграфонов, Т. В. Бирюлина

**SOLUTION OF ORNSTEIN-ZERNIKE EQUATIONS  
FOR HARD-SPHERE HIGH-TEMPERATURE CRYSTAL.  
LINEAR APPROXIMATION**

Yu. V. Agrafonov, T. V. Biryulina

При описании высокотемпературного кристалла, находящегося за линией кристаллизации, возникают прежде всего методологические трудности: здесь неприменим ни стандартный динамический метод, основанный на модели идеального низкотемпературного кристалла [1, 2], ни подход, когда в качестве начального приближения выбираются термодинамические функции расплава [3]. Однако можно применить общий подход, основанный на решении обобщенного уравнения Орнштейна—Цернике

$$\omega_1 = n[G_2 S_{12} d(2) + \ln a], \quad (1)$$

$$h_{12} = C_{12} + n[G_3 C_{13} h_{23} d(3)] \quad (2)$$

для одно-  $G_1(\vec{r}_1)$  и двухчастичной  $G_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  функций распределения, задающих дальний и ближний порядок в кристалле, и для температур ниже температуры кристаллизации.

Так, рассмотрим кристалл с потенциалом твердых сфер (в качестве замыкания уравнения Орнштейна—Цернике будем использовать приближение Мартынова—Саркисова). Для твердых сфер практически неразличимыми оказываются три возможные структуры: ГЦК, гексагональная [2] и с чередующейся упаковкой [4]. Мы не будем останавливаться на типе получающейся структуры, просто отметим, что в случае высокотемпературного кристалла мы имеем устойчивую структуру первого порядка. Поскольку она имеет периодический вид, будем искать решение системы (1)–(2) в классе периодических функций от радиус-вектора частиц. Для этого представим решение в следующем виде:

$$\omega_i = \sum_{\vec{k}} \omega_{\vec{k}} \exp(i\vec{k}\vec{r}_i), \quad (3)$$

$$\Omega_{ij} = \sum_{\vec{k}} \Omega_{\vec{k}}(\vec{r}_{ij}) \exp(i\vec{k}\vec{r}_i). \quad (4)$$

Подставляя данные ряды в выражения для функций распределения и разлагая их по степеням  $\omega_i$  и  $\Omega_{ij}$ , получим систему нелинейных уравнений относительно  $\Omega_{\vec{k}}$ .

Линеаризуя получившиеся уравнения по  $\Omega_{\vec{k}}$  и переходя для нулевых компонент ( $\vec{k} = 0$ ) к новой функции  $\tilde{\Omega}_0 = (1 + \omega_0)\tilde{\Omega}_0$ , получим следующую систему уравнений:

$$\omega_0 \left(1 - n \int f_{12} d(2)\right) = \quad (5)$$

$$= n \int f_{12} d(2) + \frac{1}{2} n \int d(2) f_{12} \Omega_0(r_{12}) + \ln a,$$

$$\tilde{\Omega}_0(r_{12}) = n \int f_{13} f_{23} d(3) + \quad (6)$$

$$+ n \int d(3) f_{23} (f_{13} + \gamma_{13}) \tilde{\Omega}_0(r_{13}).$$

Из последнего выражения видно, что функцию  $\tilde{\Omega}_0$  можно представить в виде итерационного разложения

$$\tilde{\Omega}_0^{(k+1)}(r_{12}) = n \int f_{13} f_{23} d(3) + \quad (7)$$

$$+ n \int d(3) f_{23} (f_{13} + \gamma_{13}) \tilde{\Omega}_0^{(k)}(r_{13}),$$

где первый интеграл представляет собой решение для жидкости твердых сфер:

$$n \int f_{13} f_{23} d(3) = \frac{\pi n}{12} (16 - 12r + r^3) \quad (0 < r < 2). \quad (8)$$

Подставляя полученные выражения (7) и (8) в (6), можно в принципе получить последовательно аналитическое выражение функции  $\tilde{\Omega}_0$ . Но вычисление итераций дает расходящееся решение для нахождения  $\tilde{\Omega}_0$  [6].

Дело в том, что случай  $\vec{k} = 0$  описывает сферически-симметричную систему (например, жидкость). Это приближение не учитывает анизотропию кристалла, и, следовательно, решение для  $\vec{k} = 0$  является очень грубым и не дает вклада в искомые функции. Поэтому ниже мы рассматриваем ненулевые компоненты ( $\vec{k} \neq 0$ ) линейного приближения в разложении по  $\Omega_{\vec{k}}$ . В этом случае также перейдем к новой функции  $\Omega_{\vec{k}} = \omega_{\vec{k}} \tilde{\Omega}_{\vec{k}}$  и получим следующую систему уравнений:

$$\frac{n}{2} \int d(2) f_{12} \tilde{\Omega}_{\vec{k}}(\vec{r}_{12}) = 1 - n f_{\vec{k}}, \quad (9)$$

$$\tilde{\Omega}_{\vec{k}}(\vec{r}_{12}) = n \int d(3) f_{13} \left( f_{23} \tilde{\Omega}_{\vec{k}}(\vec{r}_{13}) + \right. \quad (10)$$

$$\left. + \gamma_{23} \tilde{\Omega}_{\vec{k}}(\vec{r}_{23}) e^{i\vec{k}\vec{r}_{12}} + f_{23} e^{i\vec{k}\vec{r}_{13}} \right),$$

где  $f_{\vec{k}} = \int d(2) f_{12} e^{i\vec{k}\vec{r}_{12}}$ .

Данная система представляет собой линейные интегральные уравнения, зависящие от вектора об-

ратной решетки  $\vec{k} = m_1 k_{x_0} \vec{i}_x + m_2 k_{y_0} \vec{i}_y + m_3 k_{z_0} \vec{i}_z$ . Для нахождения ее решения разложим функцию  $\tilde{\Omega}_{\vec{k}}$  в ряд по полиномам Лежандра:

$$\begin{aligned} \tilde{\Omega}_{\vec{k}}^{(l)} &= \tilde{\Omega}_{m_1 m_2 m_3}^{(l)}(\vec{r}_{12}) = \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \tilde{\Omega}_{m_1 m_2 m_3}^{(1,l)}(\vec{r}_{12}) P_l(\vec{k}^{(0)} \vec{r}^{(0)}). \end{aligned} \quad (11)$$

Тогда для каждого  $l$  в уравнении (10) будет

$$\tilde{\Omega}_{m_1 m_2 m_3}^{(l)}(r_{12}) = 2\pi n (A_l(r_{12}) + B_l(r_{12})), \quad (12)$$

где в случае  $l = 0$

$$\begin{aligned} A_0(r_{12}) &= \frac{1}{2} \int_0^{\pi} \sin \theta_k d\theta_k \times \\ &\times \left( \frac{\sin(kr_{12})}{kr_{12}} + \frac{3i}{kr_{12}} \left( \frac{\sin(kr_{12})}{kr_{12}} - \cos(kr_{12}) \right) \cos \theta_k \right) \int_0^1 r_{13}^2 dr_{13} \times \\ &\times \int_0^{\pi} \sin \theta_{13} d\theta_{13} \gamma_{23} \left( \tilde{\Omega}_k^{(0)}(r_{23}) + 3 \cos \theta_k \cos \theta_{23} \tilde{\Omega}_k^{(1)}(r_{23}) \right), \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} B_0(r_{12}) &= \int_0^1 r_{13}^2 dr_{13} \left( \tilde{\Omega}_k^{(0)}(r_{13}) + \frac{\sin(kr_{13})}{kr_{13}} \right) \times \\ &\times \int_0^{\pi} \sin \theta_{13} d\theta_{13} f_{23}. \end{aligned} \quad (14)$$

Для  $l = 1$

$$\begin{aligned} A_1(r_{12}) &= \frac{1}{2} \int_0^{\pi} \sin \theta_k \cos \theta_k d\theta_k \times \\ &\times \left( \frac{\sin(kr_{12})}{kr_{12}} + \frac{3i}{kr_{12}} \left( \frac{\sin(kr_{12})}{kr_{12}} - \cos(kr_{12}) \right) \cos \theta_k \right) \int_0^1 r_{13}^2 dr_{13} \times \\ &\times \int_0^{\pi} \sin \theta_{13} d\theta_{13} \gamma_{23} \left( \tilde{\Omega}_k^{(0)}(r_{23}) + 3 \cos \theta_k \cos \theta_{23} \tilde{\Omega}_k^{(1)}(r_{23}) \right), \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} B_1(r_{12}) &= \int_0^1 r_{13}^2 dr_{13} \left( \tilde{\Omega}_k^{(1)}(r_{13}) + \frac{3i}{kr_{13}} \left( \frac{\sin(kr_{13})}{kr_{13}} - \cos(kr_{13}) \right) \right) \times \\ &\times \int_0^{\pi} \sin \theta_{13} \cos \theta_{13} d\theta_{13} f_{23}. \end{aligned} \quad (16)$$

Также можно записать и следующие члены разложения по  $l$ . Эти интегральные уравнения, вместе с (9), могут быть решены численно.

Оценим качественно искомую функцию  $\Omega_{\vec{k}}$  в уравнении (12). Благодаря кубической симметрии кристалла мы будем иметь три одинаковые уравнения для определения компонент  $k_{x_0} = k_{y_0} = k_{z_0} = k_0$ . В нулевом члене разложения по полиномам Лежандра примем для простоты оценки  $\tilde{\Omega}_k^{(0)}(r_{12}) \approx 2\pi n B_0(r_{12})$ .

В выражении (14) примем

$$B_0^{(0)}(r_{12}) = \int_0^1 \frac{\sin(kr_{13})}{kr_{13}} r_{13}^2 dr_{13} \int_0^{\pi} \sin \theta_{13} d\theta_{13} f_{23}.$$

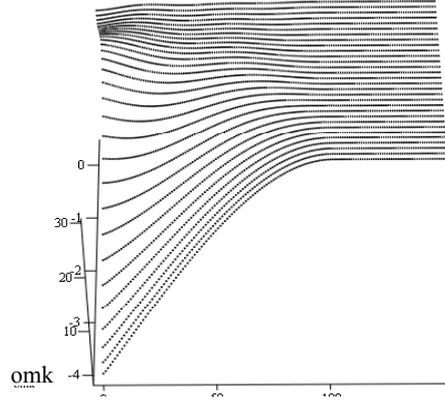


Рис. 1. График функции  $\tilde{\Omega}_k^{(0,0)}(r_{12})$  для значений  $k_0$  от 0.307 до 9.204.

Для различных  $k_0$  значения функции  $\tilde{\Omega}_k^{(0,0)}(r_{12})$  представлены на рис. 1.

Подставляя полученное значение функции  $\tilde{\Omega}_k^{(0,0)}(r_{12})$  в (14) вместо  $\tilde{\Omega}_k^{(0)}(r_{12})$  и вычисляя  $B_0^{(1)}(r_{12})$ , получим следующее значение для  $\tilde{\Omega}_k^{(0)}(r_{12})$ . График функции  $\tilde{\Omega}_k^{(0,1)}(r_{12})$  приведен на рис. 2.

Для системы твердых сфер при фазовом переходе жидкость–твердое тело  $k_0 = 6.95$  [4]. Ниже на рис. 3 мы приводим сравнение полученных функций  $\tilde{\Omega}_k^{(0,0)}(r_{12})$  и  $\tilde{\Omega}_k^{(0,1)}(r_{12})$  при  $k_0 = 7.06$  для рассматриваемого случая высокотемпературного кристалла.

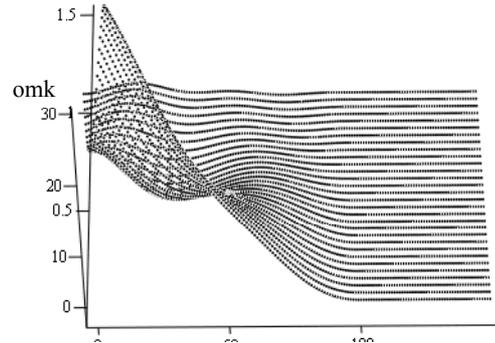


Рис. 2. График функции  $\tilde{\Omega}_k^{(0,1)}(r_{12})$  для значений  $k_0$  от 0.307 до 9.204.

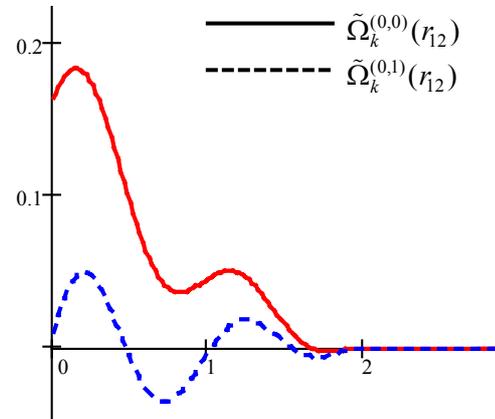


Рис. 3. График функций  $\tilde{\Omega}_k^{(0,0)}(r_{12})$  и  $\tilde{\Omega}_k^{(0,1)}(r_{12})$  для  $k_0 = 7.06$ .

Полученное решение справедливо в непосредственной близости к линии плавления кристалла. Если мы хотим получить решение при более низких температурах, то в разложении необходимо учитывать следующие члены ряда по степеням  $\Omega_k^-$ . Так, например, во втором порядке получается зацепляющаяся система уравнений [5], которая в приближении хаотических фаз также может быть решена численно.

#### *СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ*

1. Давыдов А. С. Теория твердого тела. М.: Наука, 1976.
2. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978.
3. Аграфонов Ю. В., Мартынов Г. А. Статистическая теория кристаллического состояния // ТМФ. 1992. Т. 90, № 1.
4. Саркисов Г. Н. Молекулярные функции распределения стабильных, метастабильных и аморфных классических моделей // УФН. 2002. Т. 172, № 6.
5. Аграфонов Ю. В., Бирюлина Т. В. Описание кристаллического состояния вещества на основе метода функций распределения // Вторая Байкальская молодежная научная школа по фундаментальной физике. Иркутск, 1999.
6. Аграфонов Ю. В., Бирюлина Т. В., Иншаков Д. В. Решение системы уравнений Орнштейна–Цернике для кристалла с потенциалом твердых сфер вблизи линии плавления // Труды VI сессии молодых ученых «Волновые процессы в проблеме космической погоды», БШФФ-2003, Иркутск, 2003.

*Иркутский государственный университет, Иркутск*