

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

В. Н. Рыжов, Ориентационное упорядочение связей в простых трехмерных жидкостях,
ТМФ, 1989, том 80, номер 1, 107–117

<https://www.mathnet.ru/tmf5122>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<https://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.84

23 апреля 2025 г., 01:58:30



ОРИЕНТАЦИОННОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ СВЯЗЕЙ В ПРОСТЫХ ТРЕХМЕРНЫХ ЖИДКОСТЯХ

Рыжов В. Н.

Предложено микроскопическое описание неустойчивости простой трехмерной жидкости по отношению к образованию анизотропной фазы. Проанализировано дальнедействующее поведение коррелятора ориентационных флуктуаций двухчастичной функции распределения. Приведена количественная оценка точек неустойчивости для систем с потенциалами твердых сфер и Леннарда-Джонса.

1. Составной частью современных теорий двумерного плавления [1, 2] является представление об анизотропном состоянии конденсированной среды (промежуточном между изотропной жидкостью и кристаллом) — гексатической фазе. Возможность существования гексатической фазы обсуждалась в ряде работ как теоретиками, так и экспериментаторами [3—9]. Как известно, в кристалле по сравнению с изотропной жидкостью нарушены две симметрии — трансляционная и вращательная. В гексатической фазе существуют дальнедействующие корреляции между направлениями векторов, соединяющих соседние частицы, т. е. нарушена вращательная симметрия, однако отсутствуют дальние корреляции между положениями частиц.

Можно предположить, что подобное состояние может существовать и в простых трехмерных жидкостях. Феноменологическая теория перехода в трехмерное анизотропное состояние была развита Нельсоном и Тонером [10]. При этом новое состояние было названо состоянием с ориентационным упорядочением связей (под связью понимается вектор, соединяющий частицу с другой частицей из первой координационной сферы).

В рамках феноменологической теории переход является переходом первого рода [10]. Рассмотрение простых решеточных моделей в приближении среднего поля также приводит к переходу первого рода [11—12]. Однако флуктуационные поправки могут сделать этот переход непрерывным [10].

Безусловные экспериментальные доказательства существования дальнего порядка в ориентации связей в реальных трехмерных жидкостях отсутствуют, однако при машинном моделировании жидкости с потенциалом Леннарда-Джонса оказалось, что при переохлаждении в системе возникают дальнедействующие ориентационные корреляции без заметного увеличения трансляционной корреляционной длины [13], при этом локальная симметрия возникающей фазы оказывается икосаэдрической.

2. В наших работах [14, 15] был предложен микроскопический кри-

терий неустойчивости изотропной жидкости по отношению к образованию состояния с ориентационным упорядочением связей. При анализе неустойчивости будем исходить из точного замкнутого уравнения для условной функции распределения $F_{s+1}(\mathbf{r}_1 | \mathbf{r}_1^0 \dots \mathbf{r}_s^0)$, характеризующей вероятность обнаружения частицы в окрестности точки \mathbf{r}_1 при условии, что в точках $\mathbf{r}_1^0, \dots, \mathbf{r}_s^0$ закреплены другие частицы:

$$(1) \quad F_{s+1}(\mathbf{r}_1 | \mathbf{r}_1^0 \dots \mathbf{r}_s^0) = \frac{F_{s+1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1^0, \dots, \mathbf{r}_s^0)}{F_s(\mathbf{r}_1^0, \dots, \mathbf{r}_s^0)},$$

где $F_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s)$ — s -частичная функция распределения.

Уравнение имеет вид [14, 16]

$$(2) \quad \frac{\rho F_{s+1}(\mathbf{r}_1 | \mathbf{r}_1^0 \dots \mathbf{r}_s^0)}{z} = \exp \left\{ -\beta \sum_{k=1}^s \Phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_k^0) + \right. \\ \left. + \sum_{k \geq 1} \frac{\rho^k}{k!} \int S_{k+1}(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_{k+1}) F_{s+1}(\mathbf{r}_2 | \mathbf{r}_1^0 \dots \mathbf{r}_s^0) \dots \right. \\ \left. \dots F_{s+1}(\mathbf{r}_{k+1} | \mathbf{r}_1^0 \dots \mathbf{r}_s^0) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_{k+1} \right\},$$

здесь z — активность, ρ — плотность, $S_{k+1}(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_{k+1})$ — сумма всех неприводимых майеровских диаграмм порядка $k+1$, $\beta = 1/k_B T$, T — температура, $\Phi(r)$ — межмолекулярный потенциал. В общем случае величина z может быть определена из условия нормировки

$$(3) \quad \frac{1}{V} \int F_{s+1}(\mathbf{r}_1 | \mathbf{r}_1^0 \dots \mathbf{r}_s^0) d\mathbf{r}_1 = 1,$$

V — объем.

В однородном случае ($F_1(\mathbf{r}) \equiv 1$) в отсутствие внешних полей можно воспользоваться обычным вириальным разложением

$$(4) \quad \rho/z = \exp \left\{ \sum_{k \geq 1} \frac{\rho^k}{k!} \int S_{k+1}(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_{k+1}) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_{k+1} \right\}.$$

Рассмотрим условную двухчастичную функцию распределения $F_2(\mathbf{r}_1 | \mathbf{r}_1^0) = F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1^0) / F_1(\mathbf{r}_1^0)$. В однородной изотропной жидкости $F_1(\mathbf{r}_i^0) \equiv 1$, $F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1^0) = g(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_1^0|)$, где $g(|\mathbf{r}|)$ — радиальная функция распределения обычной жидкости. При возникновении дальнедействующих корреляций между направлениями векторов (связей) $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_i^0$ изотропия функции F_2 нарушается. При этом мы предполагаем, что трансляционный порядок отсутствует, т. е. $F_1(\mathbf{r}_i^0) \equiv 1$. В этом случае двухчастичная функция распределения однородной анизотропной жидкости может быть представлена в виде

$$(5) \quad F_2(\mathbf{r}_1 | \mathbf{r}_1^0) = g(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_1^0|) (1 + f(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_1^0)),$$

где $f(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_1^0)$ имеет симметрию локального окружения молекулы \mathbf{r}_1^0 . В случае трех измерений

$$(6) \quad f(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_1^0) = f(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_1^0|, \Omega),$$

где Ω — совокупность углов, определяющих направление вектора $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_1^0$.

Функция (6) может быть разложена в ряд по сферическим гармоникам

$$(7) \quad f(r, \Omega) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l f_{lm}(r) Y_{lm}(\Omega).$$

Коэффициенты $f_{lm}(r)$ могут рассматриваться как параметры порядка. Для получения критерия устойчивости изотропной фазы воспользуемся уравнением (2) при $s=1$. Будем искать решения вида (5), непрерывно отвечающие от изотропного решения $F_2(\mathbf{r}_1|\mathbf{r}_1^0) = g(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_1^0|)$ при некоторых значениях параметров β и ρ . Для этого подставим (5) в (2) и линеаризуем правую часть по $f(r)$:

$$(8) \quad f(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_1^0) = \int \Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1^0, \mathbf{r}_2) g(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1^0|) f(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1^0) d\mathbf{r}_2,$$

где

$$(9) \quad \Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1^0, \mathbf{r}_2) = \sum_{k \geq 1} \frac{\rho^k}{(k-1)!} \int S_{k+1}(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_{k+1}) \times \\ \times g(|\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_1^0|) \dots g(|\mathbf{r}_{k+1} - \mathbf{r}_1^0|) d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_{k+1}.$$

Функция $\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1^0, \mathbf{r}_2)$ относится к изотропной жидкости, поэтому

$$\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1^0, \mathbf{r}_2) g(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1^0|) = K(r, r', \theta),$$

где $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_1^0|$, $r' = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1^0|$, θ — угол между векторами \mathbf{r} и \mathbf{r}' . Для $K(r, r', \theta)$ имеет место разложение

$$(10) \quad K(r, r', \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2l+1} K_l(r, r') \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\Omega_1) Y_{lm}^*(\Omega_2),$$

Ω_1 и Ω_2 — наборы углов, определяющих направление векторов \mathbf{r} и \mathbf{r}' .

Подставляя (7) и (10) в (8), получаем уравнение, собственные значения которого определяют линию устойчивости жидкости по отношению к образованию состояния с ориентационным упорядочением связей:

$$(11) \quad f_{lm}(r) - \frac{4\pi}{2l+1} \int K_l(r, r') f_{lm}(r') r'^2 dr' = 0.$$

Уравнение (11) можно упростить, если предположить, что упорядочиваются связи, имеющие фиксированную длину r_0 . В качестве r_0 можно выбрать радиус первой координационной сферы r_* (соответствующий положению первого максимума радиальной функции распределения) или значение длины связи, соответствующее максимуму корреляционной длины ориентационных флуктуаций двухчастичной функции распределения (см. ниже). В этом случае решение уравнения (11) будем искать в виде $f_{lm}(r) = \delta(r - r_0) f_{lm}(r_0)$. Подставляя это выражение в (11), получаем критерий устойчивости в виде

$$(12) \quad 1 - \frac{4\pi}{2l+1} \int r^2 dr K_l(r, r_0) = \kappa_l^2(r_0) = 0.$$

3. Займемся теперь исследованием поведения коррелятора ориентационных флуктуаций двухчастичной функции распределения и покажем,

что радиус корреляции этих флуктуаций стремится к бесконечности при приближении к линии, определяемой уравнениями (11), (12). Дальнейшая часть этого коррелятора определяется величиной

$$\int d\Omega_1 d\Omega_2 Y_{lm}(\Omega_1) Y_{l'm'}(\Omega_2) F_4(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1^0, \mathbf{r}_2^0, \mathbf{r}_3^0),$$

где Ω_1 и Ω_2 — совокупности углов, определяющих в некоторой системе координат направления векторов $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_1^0$ и $\mathbf{r}_0 = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3^0$. При этом $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_1^0| \approx \approx |\mathbf{r}_2^0 - \mathbf{r}_3^0| \approx r_s$, где r_s — радиус первой координационной сферы, $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3^0| = = R \rightarrow \infty$.

В соответствии с принципом ослабления корреляций имеет для изотропной жидкости

$$F_4(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1^0, \mathbf{r}_2^0, \mathbf{r}_3^0) = g(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_1^0|) g(|\mathbf{r}_2^0 - \mathbf{r}_3^0|) (1 + f_4(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1^0, \mathbf{r}_2^0, \mathbf{r}_3^0)),$$

и $f_4(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1^0, \mathbf{r}_2^0, \mathbf{r}_3^0) \rightarrow 0$ при $R \rightarrow \infty$.

Для получения уравнения для функции $f_4(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1^0, \mathbf{r}_2^0, \mathbf{r}_3^0)$ воспользуемся уравнением (2) при $s=3$. В нашей работе [16] (см. также [17]) показано, что трехчастичная функция распределения $F_3(\mathbf{r}_1^0, \mathbf{r}_2^0, \mathbf{r}_3^0)$ при $R \rightarrow \infty$ имеет асимптотический вид

$$F_3(\mathbf{r}_1^0, \mathbf{r}_2^0, \mathbf{r}_3^0) - F_2(\mathbf{r}_2^0, \mathbf{r}_3^0) \sim h(R),$$

где $h(R) = g(R) - 1$, $h(R) \rightarrow 0$ при $R \rightarrow \infty$.

Мы предполагаем, что система далека от критической точки, поэтому можно считать, что корреляционная длина, определяющая скорость убывания $h(R)$, меньше корреляционного радиуса ориентационных флуктуаций, т. е. для достаточно больших R справедливо неравенство $h(R) \ll \ll f_4(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1^0, \mathbf{r}_2^0, \mathbf{r}_3^0)$.

С точностью до членов порядка $h(R)$ имеем

$$(13) \quad F_4(\mathbf{r}_1 | \mathbf{r}_1^0, \mathbf{r}_2^0, \mathbf{r}_3^0) = F_4(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1^0, \mathbf{r}_2^0, \mathbf{r}_3^0) / F_3(\mathbf{r}_1^0, \mathbf{r}_2^0, \mathbf{r}_3^0) = = g(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_1^0|) (1 + f_4(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1^0, \mathbf{r}_2^0, \mathbf{r}_3^0)).$$

Будем рассматривать короткодействующие потенциалы $\Phi(r) = 0$ при $r > \sigma$.

Подставим (13) в (2) при $s=3$ и линеаризуем правую часть по $f_4(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1^0, \mathbf{r}_2^0, \mathbf{r}_3^0)$. Тогда, учитывая, что $g(|\mathbf{r}|)$ является решением уравнения (2) при $s=1$, получим уравнение для $f_4(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1^0, \mathbf{r}_2^0, \mathbf{r}_3^0)$ при $R \gg \sigma$

$$(14) \quad f_4(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1^0, \mathbf{r}_2^0, \mathbf{r}_3^0) = \int \Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1^0, \mathbf{r}_2) g(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1^0|) f_4(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1^0, \mathbf{r}_2^0, \mathbf{r}_3^0) d\mathbf{r}_2.$$

В случае однородной изотропной жидкости можно ввести следующую параметризацию функции $f_4(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1^0, \mathbf{r}_2^0, \mathbf{r}_3^0)$ [18]:

$$(15) \quad f_4(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1^0, \mathbf{r}_2^0, \mathbf{r}_3^0) = f(r, R, k, \theta_1, \theta_2, \varphi_1 - \varphi_2),$$

где $r = |\mathbf{r}| = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_1^0|$, $k = |\mathbf{k}| = |\mathbf{r}_2^0 - \mathbf{r}_3^0|$, $R = |\mathbf{R}| = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3^0|$, θ_1 и θ_2 — углы, образуемые векторами \mathbf{r} и \mathbf{k} с вектором \mathbf{R} , направление которого выбирается за ось z , $\varphi_1 - \varphi_2$ — угол, образованный плоскостями, проходящими через (\mathbf{r}, \mathbf{R}) и (\mathbf{k}, \mathbf{R}) .

Подставляя (15) в (14) и совершая замену переменных $d\mathbf{r}_2 = d\mathbf{r}_0$,

$\mathbf{r}_0 = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1^0$, получим уравнение

$$(16) \quad f(r, R, k, \theta_1, \theta_2, \varphi_1 - \varphi_2) = \int K(r, r_0, \theta) \times \\ \times f(r_0, |\mathbf{R} + \mathbf{s}|, k, \theta_1', \theta_2', \varphi_1' - \varphi_2') d\mathbf{r}_0,$$

где $\mathbf{s} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$; θ_1', θ_2' — углы, образуемые векторами \mathbf{r}_0 и \mathbf{k} с вектором \mathbf{r}_2 , $\varphi_1' - \varphi_2'$ — угол, образуемый плоскостями, проходящими через $(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_2)$ и $(\mathbf{k}, \mathbf{r}_2)$.

Легко видеть, что функция $f(r, R, k, \theta_1, \theta_2, \varphi_1 - \varphi_2)$ может быть разложена в ряд по сферическим гармоникам:

$$(17) \quad f(r, R, k, \theta_1, \theta_2, \varphi_1 - \varphi_2) = \\ = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{l, l' = |m|}^{\infty} B_{ll'}^m(r, R, k) Y_{lm}(\theta_1, \varphi_1) Y_{l', -m}(\theta_2, \varphi_2).$$

Подставив (17) и (10) в (16), получим систему уравнений для величин $B_{ll'}^m(r, R, k)$, которые и определяют дальнедействующую часть коррелятора ориентационных флуктуаций двухчастичной функции распределения. Будем искать медленно меняющиеся решения полученной системы. Для короткодействующих потенциалов ядро $K(r, r_0, \theta)$ является короткодействующим. При $R \gg \sigma$ функция $f_4(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1^0, \mathbf{r}_2^0, \mathbf{r}_3^0)$ медленно меняется на расстояниях порядка σ , поэтому правая часть уравнения (16) может быть разложена в ряд по степеням σ . В рассматриваемом случае $\sigma \ll R$ и в разложении имеются два малых параметра: σ/R и $\sigma d/dR$, относительный размер которых не определяется. Ограничимся изучением экспоненциальной асимптотики функций $B^m(r, R, k)$. Для этого достаточно удержать в разложении члены, которые не зависят от $1/R$. В этом случае после довольно громоздких вычислений получаем систему линейных дифференциальных уравнений для $B_{ll'}^m(r, R, k)$ (более подробный вывод этой системы приведен в приложении)

$$(18) \quad \int r_0^2 dr_0 \left\{ a_{l,n}(r, r_0) \frac{d^2 B_{ll'}^n(r_0, R, k)}{dR^2} + \right. \\ + b_{l+2,n}(r, r_0) \frac{d^2 B_{l+2, l'}^n(r_0, R, k)}{dR^2} + c_{l-2,n}(r, r_0) \times \\ \times \frac{d^2 B_{l-2, l'}^n(r_0, R, k)}{dR^2} + d_{l+1,n}(r, r_0) \frac{dB_{l+1, l'}^n(r_0, R, k)}{dR} + \\ + g_{l-1,n}(r, r_0) \frac{dB_{l-1, n}^n(r_0, R, k)}{dR} \left. \right\} - \\ - B_{ll'}^n(r, R, k) + \frac{4\pi}{2l+1} \int r_0^2 dr_0 K_l(r, r_0) B_{ll'}^n(r_0, R, k) = 0.$$

Коэффициенты, входящие в уравнения (18), имеют вид

$$a_{l,n}(r, r_0) = \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{6} K_l(r, r_0) (r_0^2 + r^2) \times \right. \\ \times \left[1 - \frac{2(3n^2 - l(l+1))}{(2l-1)(2l+3)} \right] - r_0 r \left[K_{l-1}(r, r_0) \times \right.$$

$$\begin{aligned}
& \times \left. \frac{l^2-n^2}{(2l-1)^2} - K_{l+1}(r, r_0) \frac{(l+1)^2-n^2}{(2l+3)^2} \right\}, \\
b_{l+2,n}(r, r_0) &= \frac{4\pi}{2l+3} \left[\frac{((l+2)^2-n^2)((l+1)^2-n^2)}{(2l+1)(2l+5)} \right]^{1/2} \times \\
& \times \left(r_0 r \frac{K_{l+1}(r, r_0)}{2l+3} - \frac{1}{2} r_0^2 \frac{K_l(r, r_0)}{2l+1} - \frac{1}{2} r^2 \frac{K_{l+2}(r, r_0)}{2l+5} \right), \\
c_{l-2,n}(r, r_0) &= \frac{4\pi}{2l-1} \left[\frac{(l^2-n^2)((l-1)^2-n^2)}{(2l-3)(2l+1)} \right]^{1/2} \times \\
& \times \left(r_0 r \frac{K_{l-1}(r, r_0)}{2l-1} - \frac{1}{2} r_0^2 \frac{K_l(r, r_0)}{2l+1} - \frac{1}{2} r^2 \frac{K_{l-2}(r, r_0)}{2l-3} \right), \\
d_{l+1,n}(r, r_0) &= 4\pi i \left[\frac{(l+1)^2-n^2}{(2l+1)(2l+3)} \right]^{1/2} \left(r_0 \frac{K_l(r, r_0)}{2l+1} - r \frac{K_{l+1}(r, r_0)}{2l+3} \right), \\
g_{l-1,n}(r, r_0) &= -4\pi i \left[\frac{l^2-n^2}{(2l-1)(2l+1)} \right]^{1/2} \left(r_0 \frac{K_l(r, r_0)}{2l+1} - r \frac{K_{l-1}(r, r_0)}{2l-1} \right).
\end{aligned}$$

Входящая в (18), а также в выражения для коэффициентов величина $K_l(r, r_0)$ определена в (10). Полученная нами система уравнений (18) все еще слишком сложна, и для исследования ее сделаем упрощающее предположение. Будем считать, что наиболее сильно коррелируют связи, имеющие одинаковую длину, т. е. будем искать решение системы (18) в виде

$$(19) \quad B_{il}^n(r, R, k) = \delta(r-k) \tilde{B}_{il}^n(R, k).$$

Подставив (19) в (18), получаем систему дифференциальных уравнений вида

$$\begin{aligned}
(20) \quad & A_{l,n}(k) \frac{d^2 \tilde{B}_{l,l'}^n(R, k)}{dR^2} + B_{l+2,n}(k) \frac{d^2 \tilde{B}_{l+2,l'}^n(R, k)}{dR^2} + \\
& + C_{l-2,n}(k) \frac{d^2 \tilde{B}_{l-2,l'}^n(R, k)}{dR^2} + D_{l+1,n}(k) \frac{d \tilde{B}_{l+1,l'}^n(R, k)}{dR} + \\
& + G_{l-1,n}(k) \frac{d \tilde{B}_{l-1,l'}^n(R, k)}{dR} - \kappa_l^2(k) \tilde{B}_{il}^n(R, k) = 0,
\end{aligned}$$

где $A_{l,n}(k) = \int r^2 dr a_{l,n}(r, k)$ и т. д.

Решение уравнения (20) будем искать в виде $\tilde{B}_{il}^n(R, k) \sim \exp(-R/R_{l,n}(k))$. При подстановке этого соотношения в (20) получим уравнение для определения радиуса корреляции $R_{l,n}(k)$. Наибольший радиус корреляции соответствует наименьшему $\kappa_l^2(k)$. При $\kappa_l^2(k) \ll 1$ с точностью до членов порядка $\kappa_l(k)$ радиус имеет вид

$$\begin{aligned}
(21) \quad & R_{l,n}^2(k) = [A_{l,n}(k) + G_{l-1,n}(k) D_{l,n}(k) / \kappa_{l-1}^2(k) + \\
& + G_{l,n}(k) D_{l-1,n}(k) / \kappa_{l+1}^2(k)] / \kappa_l^2(k).
\end{aligned}$$

При $\kappa_l^2(k) \rightarrow 0$ корреляционный радиус ориентационных флуктуаций двухчастичной функции распределения $R_{l,n}(k) \rightarrow \infty$. Из уравнения (12) легко видеть, что условие $\kappa_l^2(k) = 0$ соответствует возникновению состоя-

ния с ориентационным упорядочением связей длины k , при этом анизотропная часть двухчастичной функции распределения (6) имеет вид

$$(22) \quad f(r) = \delta(r-k) f(\Omega).$$

В принципе можно модифицировать приближение (19), заменив δ -функцию более плавной функцией. Соответствующее изменение произойдет и в (22). Однако решение вида (19) является достаточно общим, и можно надеяться, что оно содержит основные черты, характеризующие поведение рассматриваемой системы; поэтому в дальнейшем мы ограничимся исследованием решений данного вида (или подобных ему).

4. Уравнения (12) и (21) позволяют в принципе определить положение кривой устойчивости изотропной жидкости по отношению к образованию анизотропного состояния и исследовать поведение ориентационных флуктуаций двухчастичной функции распределения в изотропной жидкости при приближении к этой линии для произвольных короткодействующих потенциалов. Для этого необходимо, однако, найти способ вычисления функции $K(r, r', \theta)$, что является очень сложной задачей. Однако для короткодействующих потенциалов, к которым относятся потенциалы твердых сфер и Леннарда-Джонса, можно предложить простое приближение, которое, как мы надеемся, позволяет описать основные черты поведения рассматриваемых систем с достаточной точностью. Для таких потенциалов функция $S_{k+1}(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_{k+1})$, входящая в (9), также является короткодействующей, а функция $g(r)$ практически равна нулю во всей области, где потенциал больше нуля. Поэтому область интегрирования в (9) при $k \geq 2$, в которой подынтегральное выражение отлично от нуля, существенно сокращается; и мы предполагаем, что членами с $k \geq 2$ можно пренебречь. Серьезным недостатком такого приближения является то, что в области, которую мы считаем малой, находятся главные максимумы функций $g(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_1^0|)$. В предлагаемом приближении $\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1^0, \mathbf{r}_2)$ имеет вид

$$(23) \quad \Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1^0, \mathbf{r}_2) = \rho(e^{-\beta\Phi(r_1-r_2)} - 1).$$

Используя (23), можно вычислить $\kappa_l(k)$ и $R_{l,n}(k)$. Сделаем это для конкретных потенциалов твердых сфер и Леннарда-Джонса.

5. Для потенциала твердых сфер (23) имеет вид

$$\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1^0, \mathbf{r}_2) = \rho(\theta(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| - d) - 1),$$

где $\theta(x) = \begin{cases} 1, & x \geq 0 \\ 0, & x < 0, \end{cases}$ d — диаметр твердой сферы. Для получения точки

неустойчивости необходимо решить уравнение (12) с $r_c = d$. Такой выбор r_0 продиктован тем, что радиальная функция распределения для системы твердых сфер, входящая в определение $K(r, r', \theta)$, имеет очень острый максимум при $r = d$. По этой причине положение минимума $\kappa_l^2(r_0)$ практически совпадает с d . Такой выбор r_0 значительно облегчает нашу задачу, т. к. входящая в $K_l(r, d)$ величина $g(d)$ может быть легко получена из выражения, связывающего давление с радиальной функцией распре-

деления [19]. Для системы твердых сфер это соотношение имеет вид

$$P/\rho k_B T - 1 = (2\pi\rho d^3/3)g(d).$$

В качестве P можно воспользоваться уравнением состояния системы твердых сфер, предложенным в работе [20].

Уравнение (12) решалось для $l=4$ и $l=6$; $n=4$ соответствует чисто кубической локальной симметрии, $l=6$ может означать как кубическую, так и гексагональную, и икосаэдрическую симметрию. Для $l=4$ уравнение (12) решений не имеет. При $l=6$ для точки неустойчивости получаем значение $\eta=0,627$, где $\eta=1/6\pi\rho d^3$.

На рис. 1 приведено поведение корреляционного радиуса ориентационных флуктуаций $R_{6,n}(d)$, рассчитанного по формуле (21), как функции приведенной плотности η при $n=4$ и $n=5$. $n=4$ соответствует локальной кубической симметрии, $n=5$ — икосаэдрической. В общем случае $R_{6,n+1} < R_{6,n}$. При $l=6$ (гексагональная локальная симметрия) корреляционная длина $R_{6,6}(d)$ становится чисто мнимой, что соответствует отсутствию дальнедействующих ориентационных флуктуаций двухчастичной функции распределения, имеющих гексагональную симметрию.

Заметим, что если вместо уравнения состояния из работы [20] использовать хорошо известное уравнение Карнахана — Стирлинга, то неустойчивость возникнет при $\eta=0,716$ [15].

6. Рассмотрим теперь поведение радиуса ориентационных флуктуаций для потенциала Леннарда-Джонса:

$$\Phi(r) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right).$$

Перейдем к безразмерным приведенным единицам: $T^* = k_B T / \epsilon$, $\rho^* = \sigma^3 \rho$. Расстояния будем измерять в единицах σ . В этом случае потенциал будет иметь вид

$$(24) \quad \Phi_{LJ}(r) = 4(r^{-12} - r^{-6}).$$

Система с потенциалом (24) изучалась в [13] методами молекулярной динамики при $\rho^* = 0,973$. При этом было обнаружено, что при приближении сверху к $T^* = 0,63$ корреляционная длина ориентационных флуктуаций резко возрастает и достигает величины, превышающей 5σ .

При проведении вычислений мы вновь воспользуемся приближением (23). Входящая в (21) и (12) радиальная функция распределения для системы с потенциалом Леннарда-Джонса может быть получена с вполне достаточной для наших целей степенью точности, если воспользоваться предложенной в [21] аппроксимацией:

$$(25) \quad g(r) = \exp(-\beta\Phi_0(r))y(r),$$

где

$$\Phi_0(r) = \begin{cases} \Phi_{LJ}(r) + 1, & r \leq r_m = 2^{1/6}, \\ 0, & r > r_m. \end{cases}$$

Величина $y(r)$ включает в себя результат действия на выделенную пару молекул всех остальных частиц жидкости. Если $\Phi_0(r)$ является быстрорастущим с уменьшением r , представляется возможным, следуя

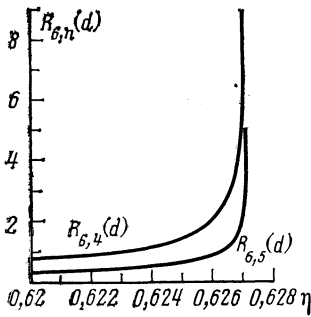


Рис. 1

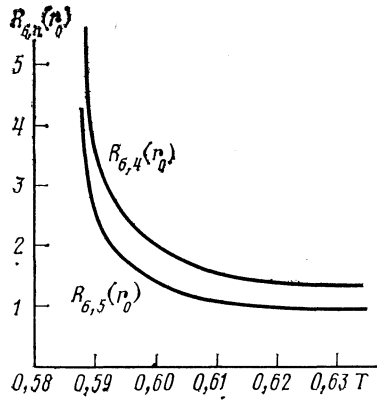


Рис. 2

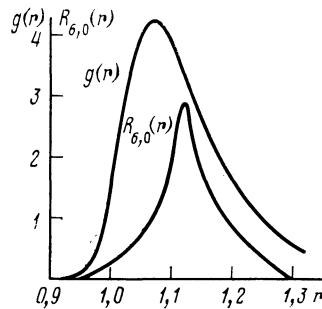


Рис. 3

[21], заменить $y(r)$ на соответствующую величину для потенциала твердых сфер $y_{нс}(r/d, \eta)$ с соответствующим выбором эффективного диаметра твердых сфер. Для определения d служит уравнение

$$\int_0^d r^2 dr y_{нс}(r/d, \eta) = \int_0^\infty r^2 dr y_{нс}(r/d, \eta) (1 - e^{-\beta\Phi_0(r)}).$$

В приближении Перкуса — Йевики величина $y_{нс}(r/d, \eta)$ имеет вид

$$y_{нс}(r/d, \eta) = g_{вт}(r/d, \eta) - c_{вт}(r/d, \eta),$$

где $g_{вт}(r/d, \eta)$ и $c_{вт}(r/d, \eta)$ — полученные Вертхеймом и Тъелем выражения для радиальной функции распределения и прямой корреляционной функции системы твердых сфер в приближении Перкуса — Йевики [22, 23].

Используя (23) и (25), можно вычислить $\kappa_l(k)$ и $R_{l, n}(k)$. При этом, как и в случае твердых сфер, мы будем рассматривать случай четных l , который соответствует возникновению локального порядка связей, инвариантного относительно инверсий.

При $l=4$ условие $\kappa_l^2(k)=0$ не выполняется ни при каких значениях ρ^* и T^* . Это свидетельствует об отсутствии чисто кубического локального упорядочения.

Поведение $R_{6,n}(r_0)$ как функции температуры при $\rho^*=0,973$ приведено на рис. 2 при $n=4,5$ и $r_0=1,12$. На рис. 3 изображены $R_{6,0}(r)$ и радиальная функция $g(r)$ при $T=0,6$ как функции r . Видно, что максимум корреляционной длины не совпадает с первым максимумом радиальной функции распределения. Таким образом, при переходе в анизотропное состояние происходит «разбухание» первой координационной сферы, увеличение среднего расстояния между центральным атомом и его ближайшим окружением.

Как и в случае твердых сфер, $R_{6,n+1}(r) < R_{6,n}(r)$, при этом величина $R_{6,6}(r)$ является чисто мнимой.

При $\rho^*=0,973$ неустойчивость возникает при $T^*=0,59$ и $r_0=1,12$. Значение $T^*=0,59$ неплохо согласуется со значением $T_c^*=0,63$, полученным методом молекулярной динамики [13].

В заключение отметим, что изучение поведения корреляционной дли-

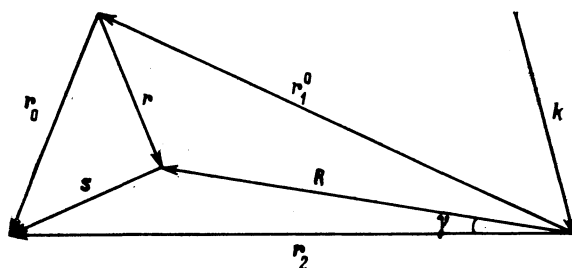


Рис. 4

ны не позволяет сделать однозначный вывод о симметрии новой фазы. Эта симметрия может быть получена лишь в результате приближенного решения нелинейного уравнения (2) при $s=1$.

Автор благодарит Е. Е. Тарееву за многочисленные полезные обсуждения.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Приведем краткий вывод уравнения (18). Будем исходить из уравнения (14), записанного в форме (16). Геометрия задачи приведена на рис. 4. Из рисунка видно, что углы θ_1' , ϕ_1' и θ_2' , ϕ_2' заданы в системе координат с осью z , направленной вдоль вектора r_2 . Перейдем в систему координат с осью z вдоль вектора R . Используя (17), можно показать, что т. к. угол $\gamma \sim s/R$, то

$$(П.1) \quad f_4(r_0, |R+s|, k, \theta_1', \theta_2', \phi_1' - \phi_2') = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{l, l' = |m|}^{\infty} B_{ll'}^m(r_0, |R+s|, k) \times \\ \times Y_{lm}(\theta_0, \varphi_0) Y_{l', -m}(\theta_2, \varphi_2) + O(1/R),$$

где θ_0 , φ_0 — углы, определяющие направление вектора r_0 в системе координат с осью z вдоль вектора R .

Как уже упоминалось ранее, при $R \gg \sigma$ функция $B_{ll'}^m(r, R, k)$ медленно меняется на расстояниях порядка s , поэтому она может быть разложена в ряд по степеням величины $s_0 = |R+s| - R$. Из рис. 4 видно, что

$$(П.2) \quad |R+s| = |R+r_0-r| = R + (r_0 \cos \theta_0) + O(1/R).$$

Так как нас интересует лишь экспоненциальная асимптотика величины $B_{ll'}^m(r, R, k)$, всеми величинами порядка $1/R$ и выше мы пренебрегаем. В разложении

$B_{ll'}^m(r_0, |\mathbf{R}+\mathbf{s}|, k)$ ограничимся вторым порядком:

$$(П.3) \quad B_{ll'}^m(r_0, |\mathbf{R}+\mathbf{s}|, k) = B_{ll'}^{m'}(r_0, R, k) + s_0 \frac{dB_{ll'}^{m'}(r_0, R, k)}{dR} + \\ + \frac{1}{2} s_0^2 \frac{d^2 B_{ll'}^m(r_0, R, k)}{dR^2}.$$

Подставив (П.3) и (П.1) в (16), с учетом (П.2), а также разложений (10) и (17) после громоздких выкладок получим уравнение (18).

Литература

- [1] Nelson D. R., Halperin B. I. // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. № 5. P. 2457–2484.
- [2] Young A. P. // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. № 4. P. 1855–1866.
- [3] Brinkman W. F., Fisher D. S., Moncton D. E. // Science. 1982. V. 217. № 4561. P. 693–700.
- [4] Rosenbaum T. F., Nagler S. E., Horn P. M., Clarker R. // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 50. № 55. P. 1791–1794.
- [5] Dimon P., Horn P. M., Sutton M., Birgenau R. J., Moncton D. E. // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. № 1. P. 437–447.
- [6] Morf R. H. // Phys. Rev. Lett. 1979. V. 43. № 13. P. 931–935.
- [7] Allan M. P., Frenkel D., Gignac W., Mc Tague J. P. // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. № 6. P. 4206–4222.
- [8] Udink C., van der Elskan J. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. № 1. P. 279–283.
- [9] Bakker A. F., Bruin G., Hilhorst H. J. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. № 6. P. 449–452.
- [10] Nelson D. R., Toner J. // Phys. Rev. B. 1981. V. 24. № 1. P. 363–387.
- [11] Haymet A. D. J. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. № 3. P. 1725–1731.
- [12] Remler D. R., Haymet A. D. J. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. № 1. P. 245–247.
- [13] Steinhardt P. J., Nelson D. R., Ronchetti M. // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. № 2. P. 784–804.
- [14] Рыжов В. Н., Тареева Е. Е. // ТМФ. 1987. Т. 73. № 3. С. 463–474.
- [15] Ryzhov V. N., Tarayeva E. E. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1988. V. 21. № 5. P. 819–824.
- [16] Рыжов В. Н., Тареева Е. Е. // ДАН СССР. 1987. Т. 295. № 1. С. 90–94.
- [17] Raveché H. J., Kayser R. F. // Phys. Rev. A. 1984. V. 29. № 2. P. 1003–1005.
- [18] Маломуж Н. П., Олейник В. П., Фишер И. З. // ЖЭТФ. 1972. Т. 63. № 6. С. 2336–2348.
- [19] Боголюбов Н. Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. М.-Л.: Гостехиздат, 1946.
- [20] Ma D., Ahmadi G. // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. № 6. P. 3449–3450.
- [21] Weeks J. D., Chandler D., Andersen H. C. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. № 12. P. 5237–5247.
- [22] Wertheim M. S. // Phys. Rev. Lett. 1963. V. 10. № 8. P. 321–323.
- [23] Thiele E. // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. № 2. P. 474–479.

Институт физики высоких давлений
им. Л. Ф. Верещагина
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
5.I.1988 г.

BOND ORIENTATIONAL ORDERING IN SIMPLE THREE-DIMENSIONAL LIQUIDS

Ryzhov V. N.

A microscopic approach to describing the transition of simple isotropic three-dimensional liquid into an anisotropic phase is suggested. Long-range behaviour of the correlation function of orientational fluctuations of the pair distribution function is analysed. Numerical estimate of instability points is given for systems of hard spheres and Lennard – Jones particles.