

Для кристаллических решеток несимметричных пространственных групп процедура классификации нормальных колебаний более громоздка, и мы на этом останавливаться не будем¹⁾).

§ 137. Структуры с одно- и двумерной периодичностью

Характерной особенностью твердых кристаллов является трехмерная периодичность функции плотности $\rho(x, y, z)$, простирающаяся на неограниченные расстояния. Рассмотрим вопрос о возможности существования в природе тел, у которых функция плотности была бы периодична лишь в одном или двух измерениях (*R. Peierls*, 1934; *Л. Д. Ландау*, 1937).

Так, тело с $\rho = \rho(x)$ можно было бы представлять себе как состоящее из правильным образом расположенных друг относительно друга параллельных плоскостей (перпендикулярных к оси x), в каждой из которых, однако, атомы расположены беспорядочным образом. При $\rho = \rho(x, y)$ атомы были бы расположены беспорядочным образом вдоль линий (параллельных оси z), в то время как сами эти линии располагались бы правильным образом друг относительно друга.

Для исследования поставленного вопроса рассмотрим смещения, испытываемые малыми участками тела в результате тепловых флуктуаций. Ясно, что если такие смещения будут неограниченно возрастать с увеличением размеров тела, то это автоматически приведет к «размыванию» функции ρ , т. е. возникнет противоречие со сделанным предположением. Другими словами, могут осуществляться лишь такие структуры, для которых среднее смещение остается конечным при сколь угодно больших размерах тела.

Проверим прежде всего, что это условие выполняется для обычного кристалла. Обозначим посредством $u(x, y, z)$ вектор флуктуационного смещения малого участка с координатами x, y, z и представим его в виде ряда Фурье

$$u = \sum_k u_k e^{ikr}, \quad (137,1)$$

причем компоненты вектора k пробегают как положительные, так и отрицательные значения, а коэффициенты u_k связаны соотношениями $u_{-k} = u_k^*$, следующими из вещественности u . В ряде (137,1) будут присутствовать лишь члены с не слишком большими волновыми векторами ($k \leq 1/d$, где d — линейные размеры смещающегося участка). Будем рассматривать флуктуации

¹⁾ Примеры, относящиеся к таким группам, можно найти в указанной на стр. 458 книге *Г. Л. Бира* и *Г. Е. Пикуса*.

при постоянной температуре; их вероятность определяется тогда формулой

$$\omega \sim \exp(-\Delta F_{\pi}/T), \quad (137,2)$$

где

$$\Delta F_{\pi} = \int (F - \bar{F}) dV \quad (137,3)$$

есть изменение полной свободной энергии тела при флуктуации, а F обозначает теперь свободную энергию, отнесенную к единице объема тела (ср. (116,7)).

Для вычисления ΔF_{π} надо разложить $F - \bar{F}$ по степеням смещения. При этом в разложение войдут не сама функция $u(x, y, z)$, а лишь ее производные, поскольку разность $F - \bar{F}$ должна обращаться в нуль при $u = \text{const}$, что соответствует простому смещению тела как целого. Далее очевидно, что линейных по производным членов в разложении не может быть: в противном случае F не могло бы иметь минимума при $u = 0$. Далее вследствие малости волновых векторов k в разложении свободной энергии можно ограничиться членами, квадратичными по первым производным от u , пренебрегая членами, содержащими производные высших порядков. В результате найдем, что ΔF_{π} имеет вид

$$\Delta F_{\pi} = \frac{1}{2} V \sum_k u_{ik} u_{ik}^* \varphi_{il}(k_x, k_y, k_z), \quad (137,4)$$

где элементы вещественного тензора φ_{il} (i, l — тензорные индексы, по которым подразумевается суммирование) — квадратичные функции компонент вектора k ¹⁾.

Согласно (111,9) находим отсюда для средних квадратичных флуктуаций фурье-компонент вектора смещения

$$\langle u_{ik} u_{ik}^* \rangle = \frac{T}{V} \varphi_{il}^{-1}(k_x, k_y, k_z), \quad \langle u_{ik} u_{ik'} \rangle = 0 \text{ при } k' \neq -k, \quad (137,5)$$

где φ_{il}^{-1} — компоненты тензора, обратного тензору φ_{il} ²⁾. Для большей наглядности представим это выражение в виде

$$\langle u_{ik} u_{ik}^* \rangle = \frac{T}{V} \frac{A_{il}(n)}{k^2}, \quad (137,6)$$

где величины A_{il} зависят только от направления вектора k ($n = k/k$). Средние значения $\langle u_i u_i \rangle$ получаются из (137,6) сумми-

¹⁾ Члены с произведениями $u_{ik} u_{ik'} \exp[i(k+k')r]$ с $k' \neq -k$ исчезают при интегрировании по объему.

²⁾ Для установления общего численного коэффициента в (137,5) надо учесть, что каждое произведение $u_{ik} u_{ik}^*$ входит в (137,4) дважды ($\pm k$), давая $2 \operatorname{Re}(u_{ik} u_{ik}^*)$, а вещественная часть произведения $u_{ik} u_{ik}^*$ сама есть сумма двух независимых произведений.

рованием по k ; перейдя обычным образом от суммирования по k к интегрированию, получим, например, для среднего квадрата вектора смещения

$$\langle u^2 \rangle = T \int \frac{A_u(n)}{k^2} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} = T \int A_u(n) \frac{dk \, d\Omega}{(2\pi)^3}. \quad (137,7)$$

Этот интеграл сходится на нижнем пределе ($k \rightarrow 0$) как первая степень k^1). Таким образом, средний квадрат флуктуационного смещения оказывается, как и следовало, конечной величиной, не зависящей от объема тела.

Рассмотрим далее тело с функцией плотности $\rho = \rho(x)$. Поскольку в направлениях осей y и z в таком теле $\rho = \text{const}$, то никакое смещение вдоль этих осей не может «размазать» функцию плотности, а потому не представляет для нас интереса. Надо, следовательно, рассмотреть только смещение u_x . Далее легко видеть, что первые производные du_x/du , du_x/dz вообще не могут входить в разложение свободной энергии: если повернуть тело как целое вокруг оси y или z , то эти производные изменятся, между тем как свободная энергия должна, очевидно, остаться неизменной. Таким образом, в разложении $F - \bar{F}$ надо рассмотреть следующие квадратичные по смещению члены:

$$\left(\frac{\partial u_x}{\partial x}\right)^2, \quad \frac{\partial u_x}{\partial x} \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2}\right), \quad \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2}\right)^2$$

(производные по y и z должны входить в симметричной комбинации ввиду полной симметрии в плоскости y, z). При подстановке в (137,3) они дадут соответственно члены вида

$$|u_{xk}|^2 k_x^2, \quad |u_{xk}|^2 k_x k^2, \quad |u_{xk}|^2 k^4,$$

где $k^2 = k_y^2 + k_z^2$. Хотя последние два выражения содержат более высокие степени компонент волнового вектора, чем первое, но они могут быть одинакового порядка величины с ним, поскольку об относительной величине k_x и k заранее ничего не известно.

Таким образом, изменение свободной энергии будет иметь вид

$$\Delta F_u = \frac{1}{2} V \sum_k |u_{xk}|^2 \Phi(k_x, k^2), \quad (137,8)$$

где Φ — квадратичная функция переменных k_x и k^2 . Вместо (137,7) будем теперь иметь

$$\langle u_x^2 \rangle = T \int \frac{1}{\Phi(k_x, k^2)} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} = \frac{T}{8\pi^2} \int \frac{dk_x d(k^2)}{\Phi(k_x, k^2)}. \quad (137,9)$$

¹⁾ Напомним, что написанный вид подынтегрального выражения относится лишь к не слишком большим значениям k .

Но этот интеграл логарифмически расходится при $k \rightarrow 0$. Расходимость среднего квадрата смещения означает, что точка, к которой относится определенное значение $\rho(x)$, может смещаться на очень большие расстояния; другими словами, плотность $\rho(x)$ «размажется» по всему телу, так что никакая функция $\rho(x)$ (кроме тривиальной $\rho = \text{const}$) не оказывается возможной.

Аналогичные рассуждения в случае тела с $\rho = \rho(x, y)$ приводят к следующему выражению для средних квадратов смещения:

$$\langle u_x^2 \rangle, \langle u_y^2 \rangle = \frac{T}{(2\pi)^3} \int \frac{dk_x dk_y dk_z}{\varphi(k_x, k_y, k_z^2)}, \quad (137,10)$$

где снова φ — квадратичная функция своих аргументов. Этот интеграл, как легко видеть, сходится на нижнем пределе, так что среднее флуктуационное смещение остается конечным. Таким образом, тела с такой структурой могли бы в принципе существовать; неизвестно, однако, существуют ли они фактически в природе.

До сих пор в этом параграфе речь шла о трехмерных телах, и лишь упорядоченность расположения атомов в них предполагалась двух- (или одно-) мерной. Рассмотрим теперь вопрос о возможности упорядоченного расположения атомов в двумерных системах с атомами, заполняющими лишь некоторую поверхность¹⁾. Двумерным аналогом обычных твердых кристаллов являлась бы пленка, в которой атомы расположены правильным образом в узлах плоской решетки. Это расположение могло бы быть описано функцией плотности $\rho(x, y)$ (имеющей теперь другой — по сравнению с рассмотренным выше случаем — смысл, так как рассматриваются только атомы на одной поверхности $z = \text{const}$). Легко, однако, видеть, что тепловые флуктуации «размывают» такой кристалл, так что единственной возможностью оказывается $\rho = \text{const}$. Действительно, средние значения произведений компонент флуктуационного смещения u (в плоскости x, y) определяются снова формулами вида (137, 6—7) с той разницей, что интегрирование будет теперь производиться по двумерному k -пространству:

$$\langle u_i u_l \rangle = T \int \frac{A_{il}(n)}{k^2} \frac{dk_x dk_y}{(2\pi)^2}, \quad (137,11)$$

и интеграл логарифмически расходится при $k \rightarrow 0$.

Здесь необходимо, однако, сделать следующую оговорку. Полученный результат означает лишь, строго говоря, что флуктуационное смещение обращается в бесконечность при неограниченном возрастании размеров (площади) двумерной системы (что допускает рассмотрение сколь угодно малых значений вол-

¹⁾ Таковыми являются мономолекулярные адсорбционные пленки, расположенные на границе между двумя изотропными фазами — см. § 159.

нового вектора). Но ввиду медленного (логарифмического) характера расходимости интеграла размеры пленки, при которых флуктуации остаются еще малыми, могут оказаться довольно большими¹⁾. В таких случаях пленка конечных размеров могла бы практически проявлять «твердо-кристаллические» свойства, и для нее можно было бы приближенно говорить о двумерной решетке. Мы увидим в следующем параграфе, что эти свойства двумерных систем еще усиливаются при понижении температуры.

§ 138. Корреляционная функция в двумерных системах

Выражение (137,11) определяет средний квадрат флуктуационного смещения в каждой заданной точке двумерной кристаллической системы. Более глубокое понимание свойств таких систем может быть достигнуто путем рассмотрения функции корреляции между флуктуациями в различных точках системы.

Прежде всего заметим, что при $T=0$ двумерная решетка вполне могла бы существовать при любых размерах: расходимость интеграла (137,11) связана именно с тепловыми ($T \neq 0$) флуктуациями; пусть $\rho_0(\mathbf{r})$ — функция плотности этой системы при $T=0$ ²⁾. Определим теперь корреляционную функцию флуктуаций плотности при конечных, но достаточно низких температурах (малых по сравнению с дебаевской). В этих условиях в решетке возбуждены лишь длинноволновые колебания; другими словами, изменение функции плотности определяется в основном длинноволновыми флуктуациями.

Пусть атомы в точках \mathbf{r} решетки испытывают флуктуационные смещения $\mathbf{u}(\mathbf{r})$. Если функция $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ мало меняется на расстояниях порядка постоянной решетки (что соответствует интересующим нас флуктуациям с малыми волновыми векторами), то изменение плотности в каждой точке пространства можно рассматривать как результат просто сдвига решетки на величину, равную местному значению вектора смещения. Другими словами, флуктуирующая плотность запишется как $\rho(\mathbf{r}) = \rho_0[\mathbf{r} - \mathbf{u}(\mathbf{r})]$, а корреляция между ее флуктуациями в различных точках \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 определяется средним значением

$$\langle \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) \rangle = \langle \rho_0[\mathbf{r}_1 - \mathbf{u}(\mathbf{r}_1)] \rho_0[\mathbf{r}_2 - \mathbf{u}(\mathbf{r}_2)] \rangle. \quad (138,1)$$

Разложим периодическую функцию $\rho_0(\mathbf{r})$ в ряд Фурье (ср. (133,2)):

$$\rho_0(\mathbf{r}) = \bar{\rho} + \sum_{\mathbf{b} \neq 0} \rho_{\mathbf{b}} e^{i \mathbf{b} \mathbf{r}}; \quad (138,2)$$

¹⁾ То же самое относится к трехмерным телам с одномерной периодичностью, для которых интеграл (137,9) расходится логарифмически.

²⁾ Здесь и ниже в этом параграфе $\mathbf{r} = (x, y)$ — двумерный радиус-вектор в плоскости системы.