

Г. С. БОГУН, В. С. ВИХРЕНКО, И. И. НАРКЕВИЧ, Л. А. РОТТ

К СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ
КРИСТАЛЛ — ЖИДКОСТЬ, ЖИДКОСТЬ — ГАЗ И
КРИСТАЛЛ — ГАЗ

(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 2 I 1973)

С помощью метода коррелятивных функций условных распределений возможно единое описание твердого и жидкого состояний молекулярной среды. Теория естественно объясняет и фазовые переходы.

Произвольное конденсированное состояние системы достаточно полно описывается первыми тремя коррелятивными функциями F_{11} , F_{12} и F_{22} . В общем виде двухиндексная функция распределения F_{sh} означает плотность вероятности того, что в избранном молекулярном объеме v_i (весь объем системы V разбивается на N — по числу частиц — равных ячеек) около фиксированных координат будет s произвольных молекул, а в остальных ячейках не более как по k частиц. Определяющие уравнения для искомым функций находятся с помощью конфигурационной части гиббсовского распределения (1).

Для дальнейшего удобно воспользоваться уравнением, определяющим унарную функцию F_{11} , в форме

$$\frac{\partial}{\partial q^{1\alpha}} \ln F_{11}(\mathbf{q}^1) + \frac{1}{\theta} \sum_{j \neq 1} \int_{v_j} \frac{\partial \Phi(|\mathbf{q}^1 - \mathbf{q}^j|)}{\partial q^{1\alpha}} F_{11}^{(1)}(\mathbf{q}^j | \mathbf{q}^1) dq^j = 0; \quad \alpha = 1, 2, 3; \quad (1)$$

$F_{11}^{(1)}(\mathbf{q}^j | \mathbf{q}^1)$ определяет плотность вероятности нахождения частицы около \mathbf{q}^j в ячейке v_j при фиксированном положении частицы в v_1 около \mathbf{q}^1 . Решение уравнения (1) можно представить в виде

$$F_{11}(\mathbf{q}^1) = C_1^{-1} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{j \neq 1} \Phi_{1j}(\mathbf{q}^1) \right\}; \quad (2)$$

здесь Φ_{1j} — потенциал средней силы, действующей на частицу в молекулярной ячейке v_1 со стороны частицы в ячейке v_j .

Наряду с функцией $F_{11}(\mathbf{q}^1)$ используем и функцию $F_{11}^{(1)}(\mathbf{q}^1, \mathbf{q}^i)$:

$$F_{11}^{(1)}(\mathbf{q}^1, \mathbf{q}^i) = F_{11}(\mathbf{q}^1) F_{11}^{(1)}(\mathbf{q}^i | \mathbf{q}^1). \quad (3)$$

Решение определяющего уравнения для $F_{11}^{(1)}(\mathbf{q}^1, \mathbf{q}^i)$ имеет вид

$$F_{11}^{(1)}(\mathbf{q}^1, \mathbf{q}^i) = C_{2i}^{-1}(\mathbf{q}^1) \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[\Phi(|\mathbf{q}^1 - \mathbf{q}^i|) + \sum_{j \neq 1} \Phi_{1j}(\mathbf{q}^1) + \sum_{j \neq 1, i} \Phi_{ij}(\mathbf{q}^i | \mathbf{q}^1) \right] \right\}; \quad (4)$$

$\Phi(|\mathbf{q}^1 - \mathbf{q}^i|)$ — парный потенциал; $\Phi_{ij}(\mathbf{q}^i | \mathbf{q}^1)$ является потенциалом средней силы, действующей на молекулу в ячейке v_i со стороны частицы в ячейке v_j при фиксированном положении молекулы в первой ячейке.

В конденсированной среде поведение частицы определяется всеми ее соседями. Поэтому оправдано предположение, что возможное фиксирование одного из них не приводит к существенному изменению потенциала средней силы. В соответствии с этим в дальнейшем положим

$$\Phi_{ij}(\mathbf{q}^i | \mathbf{q}^1) = \Phi_{ij}(\mathbf{q}^i). \quad (5)$$

Принятое предположение позволяет замкнуть бесконечную цепочку, определяющую искомые функции распределения. Потенциалы Φ_{ij} удовлетворяют замкнутой системе интегральных уравнений, удобной для решения на ЭВМ по методу итераций ^(2, 8):

$$C_{1i} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \Phi_{1i}(\mathbf{q}^i) \right\} = \int_{v_i} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[\Phi(|\mathbf{q}^i - \mathbf{q}^j|) + \sum_{j \neq 1, i} \Phi_{ij}(\mathbf{q}^j) \right] \right\} d\mathbf{q}^j \quad (6)$$

$$C_{ii} = \int_{v_i} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{j \neq i, 1} \Phi_{ij}(\mathbf{q}^j) \right\} d\mathbf{q}^j, \quad i=1, 2, \dots, N.$$

Предложенная аппроксимация (5), в отличие от ранее известных аппроксимаций коррелятивных одноиндексных функций безусловных распределений (например, суперпозиционного, надсуперпозиционного приближений в теории жидкостей (см. ⁽³⁾) или представления бинарной функции мультипликацией унарных в теории кристаллического состояния ⁽⁴⁻⁶⁾), выполняется «на более позднем этапе» (аппроксимация интегральных выражений является менее жестким допущением).

По младшим коррелятивным функциям может быть найден — и это отличительная черта метода условных распределений — конфигурационный интеграл системы. Как будет показано, все основные термодинамические свойства классических систем в твердом и жидком состояниях, а также и фазовые переходы могут быть выявлены с помощью конфигурационного интеграла, вычисленного при учете только тех состояний, когда в каждой молекулярной ячейке находится по одной частице (F_{11} -приближение). По определению конфигурационный интеграл Q_N в приближении F_{11} будет

$$Q_N = N! \int_{v_1} d\mathbf{q}_1 \int_{v_2} d\mathbf{q}_2 \dots \int_{v_N} d\mathbf{q}_N \exp \left\{ -\frac{U_N}{\theta} \right\}, \quad v_1 + v_2 + \dots + v_N = V. \quad (7)$$

Используя определение функции F_{11} , представим последнее выражение в виде ⁽⁷⁾

$$Q_N = \int_{v_1} F_{11}(\mathbf{q}) d\mathbf{q}. \quad (8)$$

Однако непосредственное использование (2) затруднено тем, что вид нормировочного сомножителя $C_1(v, \theta)$, соответствующего (8), получить из решения цепочки уравнений невозможно. Эту трудность можно обойти путем привлечения дополнительных соотношений, включающих в себя Q_N . Такую возможность предоставляет уравнению Гиббса — Гельмгольца для потенциальной части внутренней энергии

$$U = \theta^2 \partial (\ln Q_N) / \partial \theta. \quad (9)$$

Соответственно с помощью нормированной на единицу бинарной функции $\bar{F}_{11}^{(1)}(\mathbf{q}^1, \mathbf{q}^i)$ (различаем такие величины тильдой от нормированных на Q_N) эту же часть внутренней энергии можно записать в виде

$$U = \frac{N}{2} \int_{v_1} d\mathbf{q}^1 \int_{V-v_1} \Phi(|\mathbf{q}^1 - \mathbf{q}^2|) \bar{F}_{11}^{(1)}(\mathbf{q}^1, \mathbf{q}^i) d\mathbf{q}^i. \quad (10)$$

Продифференцируем сначала (6) по температуре θ , а затем после предварительного умножения на $(C_1 C_{ii})^{-1} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{j \neq 1, i} \Phi_{ij}(\mathbf{q}^j) \right\}$ проинтегрируем по переменной \mathbf{q}^i . Учитывая при этом, что из условий нормировки, аппроксимации (5) и выражения (6) следуют соотношения

$$\bar{C}_1 = C_1 Q_N, \quad \bar{C}_i = \int_{v_i} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{j \neq i} \Phi_{ij}(\mathbf{q}^j) \right\} d\mathbf{q}^j, \quad (11)$$

$$C_{2i} = C_{1i} C_1 = C_{2i} Q_N, \quad (12)$$

преобразованное выражение (6) после суммирования по всем $i \neq 1$ может быть приведено к виду

$$U = \theta^2 \frac{\partial \ln \left[C_1^N \left(\prod_{i \neq 1} C_{1i} / C_1 \right)^{N/2} \right]}{\partial \theta}. \quad (13)$$

Из сравнения (9) и (13) следует выражение конфигурационного интеграла с точностью до коэффициента, зависящего от объема. Для определения последнего используем асимптотику: при $\theta \gg 1$ $Q_N = N! v^N$, $C_{1i} = v$ и $C_1 = v$. В результате находим

$$Q_N = N! C_1^N \left(\prod_{i \neq 1} C_{1i} / C_1 \right)^{N/2}. \quad (14)$$

Выражение (14) может быть также получено, если Q_N , C_1^{-1} и C_{2i}^{-1} представить через неопределенные пока величины $\gamma_{kj}^{(p)}$ следующим образом:

$$Q_N = N! v^N \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{k < j} \gamma_{kj} \right\}, \quad (15)$$

$$C_1^{-1} = N! v^{N-1} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{\substack{k < j \\ k \neq 1}} \gamma'_{kj} \right\},$$

$$C_{2i}^{-1} = N! v^{N-2} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{\substack{k < j \\ k \neq 1, i}} \gamma''_{kj} \right\}.$$

Полагая $\gamma = \gamma' = \gamma''$, из (11), (12) и (15) получим выражение для Q_N , совпадающее со строгим результатом (14). В то же время отсюда следует $Q_N = N! (v C_1)^{N/2}$, которое и используем в дальнейшем для вычислений на ЭВМ. Заметим, что для расчета давления удобно воспользоваться выражением $Q = (v C_1)^{1/2}$.

Конкретные вычисления конфигурационного интервала Q , а через него и свободной энергии $F = -\theta \ln Q$, выполнены на ЭВМ «Минск-22» для систем с взаимодействием, описываемым потенциалом Леннард + Джонса. На рис. 1 приведены кривые свободной энергии.

Рис. 1. Зависимость свободной энергии от молекулярного объема в области кристаллического и жидкого состояний: 1 — $\theta = 0,85$; 2 — $\theta = 1$ (a , b и c — соответственно точки плавления, кристаллизации и испарения). Кружками показаны результаты вычислений на ЭВМ

Общая касательная ab определяет область гетерогенности кристалл-жидкость. Интервал $a-b$ соответствует скачку объема в фазовом переходе кристалл-жидкость. В области кристаллического состояния (левее a) унарная функция условного распределения имеет четко выраженный максимум в узле гранецентрированной кубической решетки ⁽²⁾. На кривой плавления (при данной температуре она проходит через точку a) унарная функция «развалива-

ется», принимая при больших значениях v форму почти равновероятного распределения по всему молекулярному объему. При дальнейшем увеличении объема (правее точки c) кривая $F(v)$ проходит через минимум и согласно излагаемой теории выходит на известную газовую ветвь. Вторая общая касательная cd (рис. 2) определяет область сосуществования жидкой и газовой фаз.

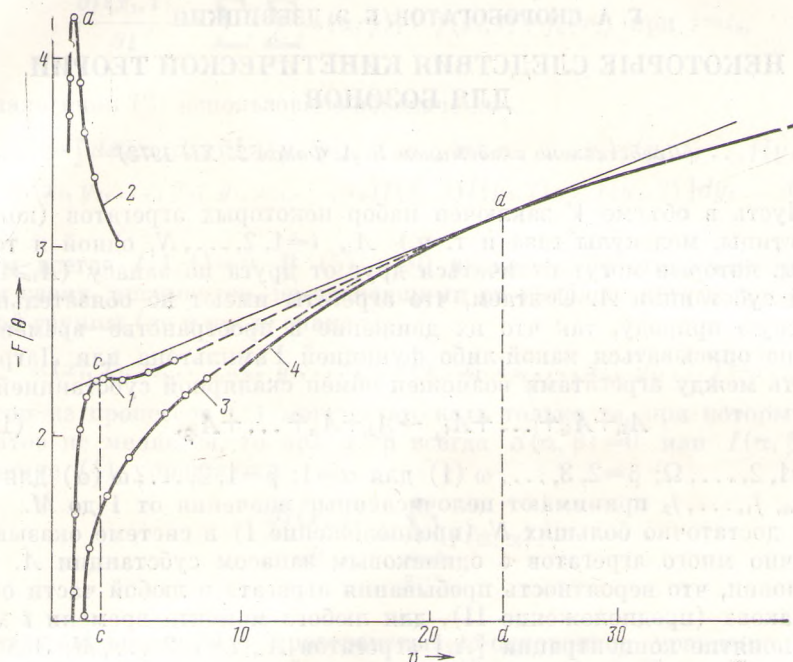


Рис. 2. Зависимость свободной энергии от молекулярного объема: в области фазового перехода жидкость — газ ($1-\theta=1$; c и d — точки испарения и конденсации), а также ниже тройной точки ($2-\theta=0,7$; a — точка возгонки) и выше критической точки жидкость — газ (кривая 3 соответствует гомогенной области при $\theta=1,5$). 4 — свободная энергия идеального газа ($-F/\theta=\ln v$)

При $\theta=0,7$ второй (жидкостной) максимум на кривой свободной энергии отсутствует, что указывает на наличие лишь одного фазового перехода кристалл—газ (левая ветвь кривой 2 на рис. 2 относится к кристаллической фазе; a — левая граница области гетерогенности, которая оказывается очень широкой и выходит за пределы чертежа). При $\theta=1,5$ опять имеет место только одна область гетерогенности (кристалл—жидкость), что соответствует температуре выше критической точки жидкость—газ. Жидкостная ветвь свободной энергии монотонно выходит на газовый участок (кривая 3 на рис. 2; пик кристаллической фазы оказывается очень «низким» и здесь опущен, как и область фазового перехода).

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова
Минск

Поступило
27 XII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. А. Ротт, ЖФХ, 31, 1468 (1957). ² Г. С. Бокун, В. С. Вихренко и др., Докл. АН БССР, 16, 690 (1972). ³ И. З. Фишер, Статистическая теория жидкостей, М., 1961. ⁴ И. П. Базаров, Статистическая теория кристаллического состояния, М., 1972. ⁵ Я. П. Терлецкий, В. И. Зубов, Вестн. Московск. ун-в., сер. 3, № 5 (1968). ⁶ В. И. Зубов, Там же, 13, № 1 (1972). ⁷ Л. А. Ротт, ЖФХ, 32, 1425 (1958). ⁸ И. И. Наркевич, Изв. АН БССР, сер. физ. матем. наук, № 3 (1973).