

УДК 536.758

И.И. Наркевич, профессор;
Л.А. Ротт, профессор;
А.В. Жаркевич, аспирант

РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ И ВСЕФАЗНОГО УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ С ПОМОЩЬЮ СТАТИСТИЧЕСКОГО МЕТОДА УСЛОВНЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ. РЕЗУЛЬТАТЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

The results in the solution of the problem of phase transitions in the molecular systems by the statistical method of conditional distributions which were received in the last 25 years are analyzed. Perspectives for phase transition description which include fluctuation input in the thermodynamic functions of the molecular condensed media were found. For the first time, an analytical equation of the condition which can describe all types of phase transitions was obtained. This equation was used for the calculation of the triple point parameters.

Процесс решения проблемы фазовых переходов в термодинамических системах имеет уже давнюю историю. Ей принадлежит длительный и извилистый путь поиска ответа на многочисленные вопросы общего и частного характера. В эту работу были вовлечены ученые многих школ и научных направлений, которые использовали экспериментальный, феноменологический и модельно-теоретический методы исследования. В результате к настоящему времени создана стройная флуктуационная теория фазовых переходов [1], важнейшее достижение которой связано с описанием сингулярных особенностей поведения свойств вещества в окрестности критической точки жидкость-газ [2]. Следует отметить, что конечный результат этих хитроумных изысканий, в сконцентрированном виде содержащийся в методе ренормгруппы (РГ), отмечен Нобелевской премией 1982 года, которая присуждена К.Вильсону (Wilson). И, несмотря на безусловно большой прогресс в решении проблемы фазовых переходов на разных уровнях знаний, имеется еще много нерешенных вопросов и прежде всего в интересующей нас области молекулярно-статистической теории конденсированных сред. Более того, замечено [2], "что многое еще остается неясным относительно самых основных определений и фундаментальных аспектов РГ".

Переходя к сути работы, отметим, что используемый здесь статистический метод условных распределений [3] был предложен в 1953 году Роттом Л.А. и в его дальнейшем развитии можно условно выделить три этапа:

I. Формулирование общей статистической теории молекулярных систем на основе коррелятивных функций условных распределений (1955-1965 гг.). Условные коррелятивные функции удовлетворяют бесконечной системе зацепляющихся интегродифференциальных уравнений. Первое из этих уравнений имеет следующий вид:

$$\frac{\partial F_{11}(q_1)}{\partial q^1} + \frac{1}{\theta} \int_{V-v_1} \frac{\partial \Phi(|q^1 - q^2|)}{\partial q^1} F_{11}^{(1)}(q^1, q^2) dq^2 = 0, \quad (1)$$

где $F_{11}(q^1)$ и $F_{11}^{(1)}(q^1, q^2)$ - соответственно унарная и бинарная функции распределения частиц в элементарных ячейках v_1 и v_2 ($q^1 < v_1, q^2 < v_2$).

II. Решение проблемы замыкания и применение полученной замкнутой системы интегральных уравнений для младших коррелятивных функций условных распределений для описания свойств молекулярных систем, и в частности фазовых переходов кристалл-жидкость, жидкость-газ и кристалл-газ (1965-1975 гг.). На рис. 1 представлены линии фазовых переходов, которые получены теоретически (кривые 1, 2) и в экспериментах с аргонном (кривая 3).

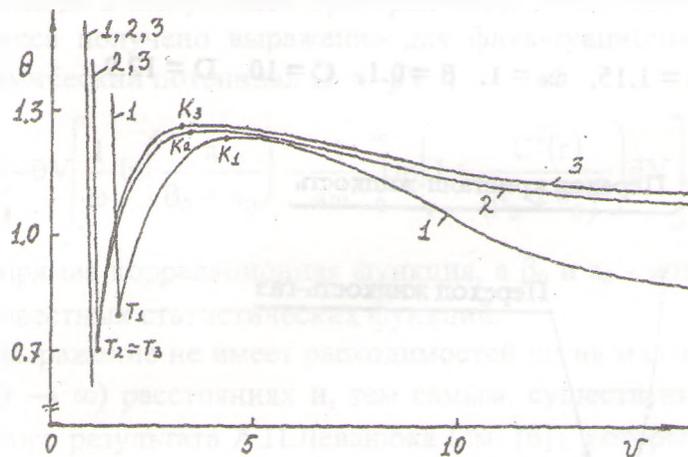


Рис. 1. Фазовая диаграмма простой молекулярной системы

- 1 - расчеты в F_{11} -приближении [3];
- 2 - расчеты в модифицированном F_{11} -приближении [4];
- 3 - эксперимент (см., например, [5]).

III. Развитие метода условных распределений с целью описания свойств неоднородных систем с флуктуирующим в конфигурационном пространстве полем плотности [4] (1975-1990 гг.).

На последнем (третьем) этапе развития молекулярно-статистической теории удалось расширить возможности метода условных распределений с целью уточнения диаграммы фазовых переходов в молекулярных системах (см. кривые 2 на рис. 1) и выявить три новых направления для использования разработанного двухуровневого статистического описания свойств однородных и неоднородных систем с флуктуирующим полем плотности.

1. Разработка простой статистико-механической модели конденсированной молекулярной среды и получение аналитического всефазного уравнения состояния [6]:

$$p = \frac{\theta}{\omega} \ln\left(\frac{v}{v-\omega}\right) - \frac{A\omega}{2v^2}, \quad \omega = v(1 - e^{-\gamma/v}), \quad (2)$$

$$A = \frac{2C}{\theta} \left(\frac{2}{\omega^2} - \frac{1}{\omega^4} \right), \quad \gamma = \omega + \frac{D}{\sqrt{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + 4\beta^2\omega^2}}, \quad (3)$$

где C, D, β, ω_0 - параметры уравнения состояния.

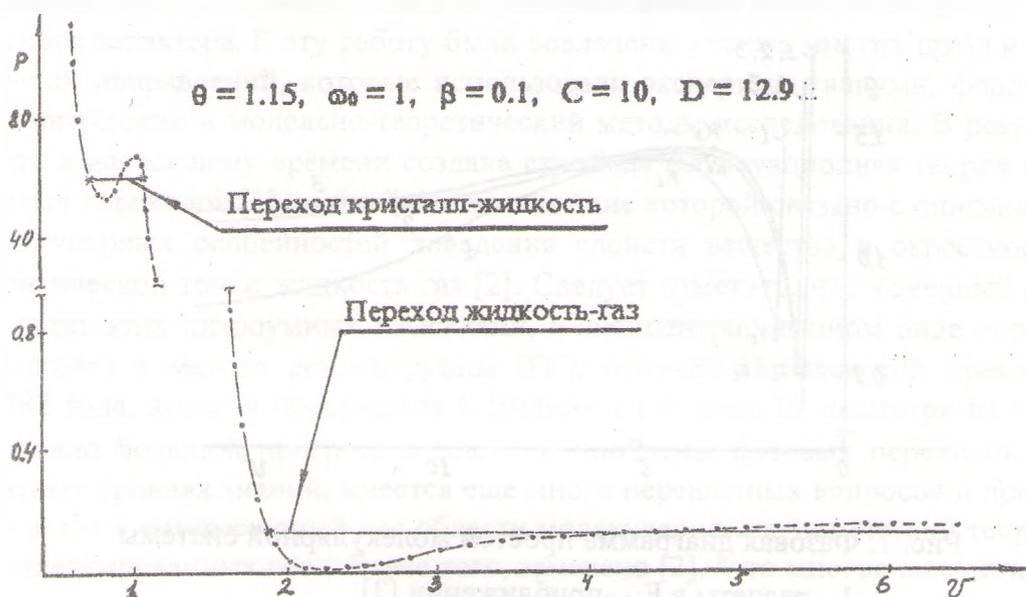


Рис. 2. Изотерма давления при температуре ниже критической.

В качестве примера на рис. 2 приведена изотерма трехфазного состояния, соответствующая одному из возможных наборов этих параметров. Для нахождения значений параметров модели для конкретного вещества воспользуемся значениями термодинамических параметров критиче-

ской точки $(p_{кр}, T_{кр}, v_{кр})$ и каким-либо одним из пяти параметров тройной точки $(p_{тр}, T_{тр}, v_{тр}^{тв}, v_{тр}^{жс}, v_{тр}^{гс})$. В результате использования уравнений (2) и (3) и условий

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial v}\right)_{кр} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial v^2}\right)_{кр} = 0, \quad (4)$$

определяющих положение критической точки на фазовой диаграмме, получается система четырех уравнений с пятью неизвестными (C, D, ω_0, β и $\omega_{кр}$ - значение величины ω в критической точке). В процессе достаточно сложных преобразований удалось выразить параметры C, D и β через ω_0 и $\omega_{кр}$. Оставшееся четвертое уравнение является трансцендентным (относительно ω_0 и $\omega_{кр}$). Поэтому оно совместно с условием механического равновесия трех фаз в тройной точке ($p_{тв-ж} = p_{ж-г}$) может быть решено только численными методами на ЭВМ (необходимая для этого математическая и расчетная программы разрабатываются).

2. Разработка молекулярно-статистической теории флуктуаций поля плотности в конфигурационном пространстве (без применения общеизвестного перехода в импульсное пространство). Уже в простейшем приближении Гаусса получено выражение для флуктуационного вклада Ω_1 в термодинамический потенциал $\Omega \equiv -pV$:

$$\Omega_1 = -\theta V \left[\frac{1}{\omega} \ln \left(\frac{\pi}{\beta_0 + a_0} \right) - \frac{1}{4\omega^2} \int_0^\infty \ln \left(1 + \frac{C^2(r)}{(\beta_0 + a_0)^2} \right) dV \right], \quad (5)$$

где $C(r)$ - прямая корреляционная функция, а β_0 и a_0 - коэффициенты разложения известных статистических функций.

Это выражение не имеет расхождений ни на малых ($r \rightarrow 0$), ни на больших ($r \rightarrow \infty$) расстояниях и, тем самым, существенно отличается от классического результата А.П.Леванюка (см. [6]), который получен в том же приближении (но в импульсном пространстве после выполнения разложения Фурье). Проведенные на основе (5) расчеты [8] показывают, что развиваемая теория флуктуаций согласуется с результатами современной теории критических явлений и, кроме того, представляет принципиальную возможность расчета амплитуд предельных степенных зависимостей в окрестности критической точки.

3. Статистическое описание полей деформации кристаллических решеток в окрестности дефектов, в том числе в той области, где в принципе не могут быть применены традиционные методы теории упругости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. - М.: Наука, 1982.
2. Ма Ш. Современная теория критических явлений. - М.: Мир, 1980.
3. Ротт Л.А. Статистическая теория молекулярных систем. - М.: Наука, 1979.
4. Наркевич И.И. Молекулярно-статистическая теория неоднородных конденсированных сред. Дисс. докт. физ.-мат. наук. -С.-П.: СПГУ, 1993.
5. Фишер М. Природа критического состояния. -М.: Мир, 1968.
6. Наркевич И.И., Лобко С.И., Жаркевич А.В., Хроль В.Н. Уравнение состояния типа Ван-дер-Ваальса для кристаллической, жидкой и газообразной фаз // Труды БГТУ. - 1997, № 4. -С. 46-55.
7. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Т. 5. Часть 1. -М.: Наука, 1976.
8. Наркевич И.И., Клинецвич С.И., Жаркевич А.В. Учет вкладов от флуктуаций поля плотности в термодинамические свойства среды в критической области // Труды БГТУ. - 1996, № 3. -С. 64-70.

УДК 536.758

В.Б. Немцов, профессор

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СТЕРЖНЯ КАК МОДЕЛЬ МОЛЕКУЛЫ ДНК

Some aspects of deformation and thermodynamics of the DNA molecule are considered in the terms of its liquid crystal model proposed previously. The new caloric effect due to bending of the DNA molecule is predicted.

Одной из широко используемых теоретических моделей ДНК является ее модель в виде тонкого упругого стержня. При этом внутренняя структура молекулы не учитывается [1-3].

Между тем в ряде работ было выдвинуто представление о том, что молекула ДНК может рассматриваться как внутримолекулярный жидкий кристалл (см. обзорную работу А.С. Сонины [4]). Однако в упомянутых работах конкретная модель подобного типа не была разработана. В недавних наших работах [5-7] была предложена конкретная модель молекулы ДНК в форме одномерного хирального смектического жидкого кристалла. Согласно этой модели смектические слои, образованные азотистыми основаниями, в среднем перпендикулярны оси двойной спирали. Азотистые основания поворачиваются вокруг этой оси по мере продвижения вдоль