КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

К СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ПЛАВЛЕНИЯ И СУБЛИМАЦИИ

Г. С. Бокун, В. С. Вихренко, И. И. Наркевич, Л. А. Ротт

В работах [1] на основе метода коррелятивных функций условных распределений развита общая теория вычисления конфигурационного интеграла, а через него — и свободной энергии молекулярной системы в широком интервале термодинамических переменных, включающем кристаллическую и жидкую фазы. Теория естественно описывает фазовые пе-

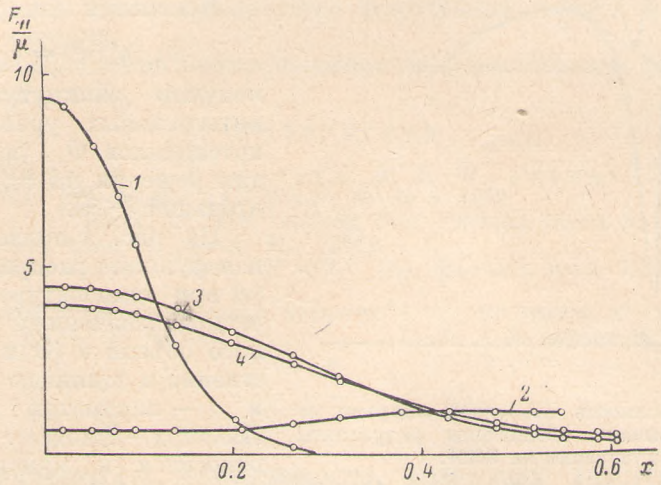

Рис. 1. Функция распределения F_{11} (x, 0,0). Начало системы координат в центре ячейки, ось x выбрана в направлении ближайшего соседа гранецентрированной решетки.

1 — $v=1\cdot0.2$, $\mu=10$; 2 — $v=1\cdot10$, $\mu=1$, 3 — $v=1.5$, $\mu=1$; 4 — $v=1\cdot60$, $\mu=1$.

реходы. В настоящей работе приводятся более детальные исследования кристалической фазы и ее превращение в окрестности тройной точки соответственно в жидкость и газ.

В первом основном приближении конфигурационный интеграл конденсированной молекулярной системы [2]

$$Q_N = \int_v F_{11}(\mathbf{q})\, d\mathbf{q}. \tag{1}$$

Здесь $F_{11}(\mathbf{q})$ — младшая (унарная) коррелятивная функция условного распределения, определяющее уравнение для которой имеет вид [2]

$$\frac{\partial \ln F_{11}(\mathbf{q}^1)}{\partial q^{1\alpha}} + \frac{1}{\Theta}\sum_{j=2}^{N}\int_{v_j} \frac{\partial \Phi(|\mathbf{q}^1-\mathbf{q}^j|)}{\partial q^{1\alpha}} F_{11}^{(1)}(\mathbf{q}^j \mid \mathbf{q}^1)\, d\mathbf{q}^j = 0. \tag{2}$$

Решение (2) можно представить через потенциалы Φ_{1j} средних сил, действующих на частицу, находящуюся в молекулярной ячейке v_1, со стороны частиц в ячейках v_j (весь объем системы V разбивается на N — по числу частиц — равных ячеек, и используемое в дальнейшем первое F_{11}-приближение означает распределение, при котором в каждой ячейке находится по одной частице):

$$F_{11}(\mathbf{q}^1) = C_1^{-1} \exp\left\{-\frac{1}{\Theta}\sum_{j=2}^{N}\Phi_{1j}(\mathbf{q}^1)\right\}. \qquad (3)$$

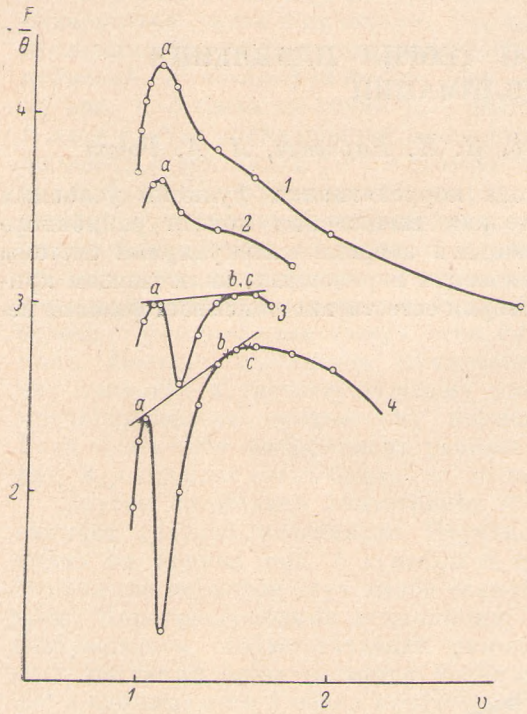

Рис. 2. Зависимость свободной энергии от объема. Кружками обозначены результаты вычисления на ЭВМ.

Значения Θ: *1* — 0.7, *2* — 0.75, *3* — 0.8, *4* — 0.85.

Формальное решение определяющего уравнения для бинарной функции $F_{11}^{(1)}(\mathbf{q}^1, \mathbf{q}^i)$ ($\mathbf{q}^1 \subset v_1$, $\mathbf{q}^i \subset v_i$, а в остальных ячейках по одной частице) будет содержать наряду с $\Phi_{1j}(\mathbf{q})$ и потенциалы $\Phi_{ij}(\mathbf{q}^i|\mathbf{q}^1)$ средних сил, действующих на молекулу в ячейке v_i со стороны частицы в v_j при фиксированном положении молекулы в первой ячейке.

Используя аппроксимацию

$$\Phi_{ij}(\mathbf{q}^i \mid \mathbf{q}^1) = \Phi_{ij}(\mathbf{q}^i), \qquad (4)$$

получим замкнутую систему интегральных уравнений для потенциалов $\Phi_{ij}(\mathbf{q})$, удобную для решения на ЭВМ методом итераций [1, 3].

На рис. 1 приведена унарная функция распределения $F_{11}(x)$ при температуре $\Theta=0.85$ и четырех значениях молекулярного объема v (Θ и v соответственно в единицах ε/k и σ^3; ε и σ — параметры потенциала Леннард—Джонса). Кривая *1* относится к кристаллической фазе. Частица локализована около узла гранецентрированной решетки. При линейном размере ячейки $h \sim 1$ функция распределения практически равна нулю при $x=0.3$.

При данных значениях Θ и v система находится вблизи точки плавления. Об этом можно судить по кривой свободной энергии (рис. 2). Общая касательная ab определяет область сосуществования твердой и жидкой фаз. Интервал a—b соответствует скачку объема в фазовом переходе кристалл—жидкость.

Свободная энергия F, выраженная через конфигурационный интеграл системы, в окончательном виде вычисляется через найденные потенциалы средних сил

$$F = -\frac{\Theta}{2}\ln\left\{v\int_v \exp\left[-\frac{1}{\Theta}\sum_{j\neq 1}\Phi_{1j}(\mathbf{q})\right]d\mathbf{q}\right\}. \qquad (5)$$

Соответственно давление определяется производной свободной энергии по молекулярному объему v.

Аналогичные кривые $F(v)$ получены и для температур $\Theta=0.8$ (рис. 2), 0.82 и 1. Все они выше тройной точки и имеют два характерных максимума. Левее точки плавления a — область кристаллического состояния,

При данных термодинамических параметрах свободная энергия гранецентрированной кубической решетки имеет меньшее значение, чем для простой кубической и объемноцентрированной решеток. Прямым вычислением конфигурационного интеграла выявляется преимущественная конфигурация молекулярного кристалла. Правее точки b — область жидкого состояния (до точки испарения c; область второго фазового перехода жидкость—газ здесь опущена (см. [1]). При $\Theta=0.7$ и 0.75 второй (жидкостный) максимум на кривой $F(v)$ отсутствует, что указывает на наличие лишь одного фазового перехода кристалл—газ (ниже тройной точки; a — точка возгонки). При дальнейшем увеличении объема кривые проходят через минимум и выходят на известную газовую ветвь. Область гетерогенности оказывается очень широкой и выходит за пределы чертежа.

Найденная по точкам a кривая плавления и сублимации $P(v)$ оказалась весьма близкой к экспериментальной кривой. Это является удовлетворительным совпадением для первого приближения теории. То же относится к зависимости давления от температуры в кристаллической фазе.

Представляет большой интерес проследить за характером изменения унарной функции при фазовом переходе. При той же температуре $\Theta=0.85$ (рис. 1) с увеличением объема унарная функция «разваливается». Объем $v=1.1$ уже оказывается в области гетерогенности. В гомогенной жидкой фазе ($v=1.5$ и 1.6) кривая распределения имеет максимум в центре ячейки, но существенны ее значения по всему объему, что свидетельствует о несравненно более сильном характере флуктуаций плотности, присущем жидкому состоянию.

Второе приближение теории основано на использовании функций распределения F_{12} и F_{22}.

Литература

[1] Г. С. Бокун, В. С. Вихренко, И. И. Наркевич, Л. А. Ротт. ДАН СССР (в печати); ДАН БССР, *16*, № 8, 1972.
[2] Л. А. Ротт. ЖФХ, *31*, 1468, 1957; *32*, 1425, 1958 (см. также Д. С. Циклис. Расслоение газовых смесей. М., 1969).
[3] И. И. Наркевич. Изв. АН БССР, сер. физ.-мат. наук, № *3*, 1973.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступило в Редакцию
31 января 1973 г.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ УПРУГИХ ПОСТОЯННЫХ И ИНФРАКРАСНОЙ ДИСПЕРСИОННОЙ ЧАСТОТЫ МОНОКРИСТАЛЛОВ NaI

И. Н. Гырбу, В. Л. Ульянов, А. А. Ботаки

В настоящее время в литературе отсутствуют данные по температурным изменениям упругих свойств монокристаллов NaI в интервале температур 80—200° К, поэтому при постановке данной работы прежде всего ставилась цель восполнить этот пробел.

В целом температурные изменения упругих свойств галогенидов щелочных металлов в настоящее время изучены достаточно полно. Большое внимание экспериментаторов эти соединения привлекают потому, что для ионных кристаллов хорошо развита динамическая теория кристаллической решетки, позволяющая на основе экспериментально определенных температурных изменений упругих постоянных и некоторых других параметров определить такие важные характеристики твердого тела, как энергия кристаллической решетки, дебаевская температура, инфракрасная дисперсионная частота.

Измерения температурных изменений упругих свойств проводились с помощью двухсоставного пьезоэлектрического вибратора по методике,