

VIBRATIONAL RELAXATION OF SIMPLE MOLECULES
IN LIQUIDS

Expressions for correlation function of vibrational relaxation of molecules in solvent at $t=0$ are derived. It is shown: as pressure increases the moments of spectral distribution increases, as temperature increases the moments decreases.

УДК 536.758

Г. С. БОКУН, ассист., В. С. ВИХРЕНКО,
И. И. НАРКЕВИЧ, кандидаты физ.-мат. наук,
Л. А. РОТТ, д-р физ.-мат. наук,
Белорусский технологический институт

ВЫЧИСЛЕНИЕ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ И СВОБОДНОЙ
ЭНЕРГИИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ КОНДЕНСИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ

В предыдущих работах (см. обзор [1]) вычислены корреляционные функции и свободная энергия молекулярной системы в твердом и жидком состояниях на единой статистико-механической основе в первом основном приближении статистического метода условных распределений. Как будет показано в настоящей работе, при описании жидкости, заметную роль играет второе приближение теории, учитывающее более сильные флуктуации частиц.

Второе F_{12} -приближение охватывает более широкий набор корреляционных функций. К ним относятся унарная функция $F_{12}(q)$, означающая плотность вероятности нахождения частицы в точке q , принадлежащей молекулярной ячейке v_1 , при условии, что в каждой из остальных ячеек системы будет не более двух частиц, и используемые ниже бинарные функции $F_{12}^{(1)}(q^1, q^2)$ ($q^1 \subset v_1, q^2 \subset v_2$), $F_{22}(q^1, q^2)$ ($q^1, q^2 \subset v_1$), а также функции $F_{22}^{(1)}(q^1, q^2, q^3)$ ($q^1, q^2 \subset v_1, q^3 \subset v_i$) и $F_{22}^{(2)}(q^1, q^2, q^3, q^4)$.

Естественно, что первое требование, обеспечивающее согласованность конечных результатов, состоит в выполнении интегральных соотношений между старшими и младшими корреляционными функциями

$$F_{12}(q^1) = F_{12}^{(0)}(q^1) + \int_{v_i} F_{12}^{(1)}(q^1, q^2) dq^2 + \frac{1}{2} \int_{v_i} \int_{v_i} F_{12}^{(2)}(q^1, q^2, q^3) dq^2 dq^3, (1)$$

$$F_{22}(q^1, q^2) = F_{22}^{(0)}(q^1, q^2) + \int_{v_i} F_{22}^{(1)}(q^1, q^2, q^3) dq^3 + \\ + \frac{1}{2} \int_{v_i} \int_{v_i} F_{22}^{(2)}(q^1, q^2, q^3, q^4) dq^3 dq^4. (2)$$

Верхние индексы у функций 0, 1, 2 означают, что ячейка v_i пуста, заполнена одной или двумя произвольными частицами.

Как и в первом приближении теории, замыкание бесконечной системы интегро-дифференциальных уравнений, которым удовлетворяют приведенные выше корреляционные функции, может быть эффективно выполнено с помощью потенциалов средних сил [2]. Аппроксимация интегральных членов является менее жестким требованием по сравнению с аппроксимациями самих корреляционных функций, что и позволяет исследовать систему в широком интервале термодинамических переменных, охватывая различные фазовые состояния.

В работе [2] процедура замыкания была выполнена с учетом интегрального соотношения (1). Для достижения термодинамической согласованности результатов и прежде всего термического и калорического уравнений состояния [3] расширим процедуру замыкания с учетом и второго интегрального соотношения (2). В этом случае получим две системы интегральных уравнений относительно потенциалов средних сил, набор которых становится значительно шире.

Для конденсированной среды вполне допустимым является предположение, что потенциал средней силы взаимодействия частиц (одной или двух), находящихся в произвольной ячейке v_j , с фиксированной частицей в v_1 не зависит от того, что в третьей ячейке v_i одна или две частицы фиксированы либо распределены произвольным образом, либо вовсе отсутствуют. Это позволяет использовать для замыкания бесконечной системы интегральных уравнений следующие равенства:

$$\varphi_{1j}(q^1) = \varphi_{1j}(q^1 | 0i) = \varphi_{1j}(q^1 | q^2) = \varphi_{1j}(q^1 | q^2, q^3). \quad (3)$$

Запись $0i$ означает, что ячейка v_i пустая; в последних двух выражениях $q^2, q^3 \subset v_i$; $q^1 \subset v_1$.

Однако указанных аппроксимаций (3) недостаточно для замыкания исходных интегральных уравнений. Они должны быть дополнены аппроксимациями потенциалов, учитывающих заполнение ячейки v_1 двумя частицами.

Определяющее уравнение для корреляционной функции $F_{22}(q^1, q^2)$ имеет вид

$$\frac{\partial \ln F_{22}}{\partial q^1} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial \Phi(|q^1 - q^2|)}{\partial q^1} + \frac{1}{\theta} \sum_{j=1}^N S_{1j}(q^1 | q^2) = 0, \quad (4)$$

где S_{1j} — средняя сила взаимодействия частиц в ячейке v_j с частицей в ячейке v_1 при условии, что в ней же находится и другая частица

$$S_{1j} = \int \int_{v_j v_j} \frac{\partial \Phi(|q^1 - q^3|)}{\partial q^1} [v^{-1} F_{12}^{(2)}(q^3 | q^1, q^2) + F_{22}^{(2)}(q^3, q^4 | q^1, q^2)] dq^3 dq^4. \quad (5)$$

Имея в виду сказанное выше о потенциалах средних сил, выписанных в (3), можно принять дополнительные аппроксимации. Это прежде всего

$$S_{1j}(q^1 | q^2) = S_{1j}(q^1), \quad S_{1j}(q^2 | q^1) = S_{1j}(q^2). \quad (6)$$

Тогда потенциал $\varphi_{1j}(q^1, q^2)$, определяемый соотношением

$$d\varphi_{1j}(q^1, q^2) = S_{1j}(q^1 | q^2) dq^1 + S_{1j}(q^2 | q^1) dq^2, \quad (7)$$

с учетом (6) можно записать в виде суммы двух вышеприведенных потенциалов

$$\varphi_{1j}(q^1, q^2) = \varphi_{1j}(q^1) + \varphi_{1j}(q^2). \quad (8)$$

Остальные аппроксимации:

$$S_{1j}(q^1 | q^2) = S_{1j}(q^1 | q^2, q^3) = S_{1j}(q^1 | q^2, q^3, q^4) = \frac{\partial \varphi_{1j}(q^1, q^2)}{\partial q^1}. \quad (9)$$

Здесь $q^1, q^2 \subset v_1$, $q^3, q^4 \subset v_i$.

Если учитывать только аппроксимации (3) и (9), то получим две связанные между собой системы интегральных уравнений относительно потенциалов $\varphi_{ij}(q^i)$ и $\varphi_{ij}(q^i, q^k)$ ($q^i, q^k \subset v_i$). Через эти потенциалы выражаются все искомые корреляционные функции. Например, бинарные функции

$$F_{12}^{(1)}(q^1, q^i) = C \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[\Phi(|q^1 - q^i|) + \sum_{j=1, i}^N (\varphi_{ij}(q^i) + \varphi_{ij}(q^1)) \right] \right\}, \quad (10)$$

где Φ — парный потенциал, $q^1 \subset v_1$, $q^i \subset v_i$;

$$F_{22}(q^1, q^2) = C \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[\Phi(|q^1 - q^2|) + \sum_{j \neq 1}^N \varphi_{ij}(q^1, q^2) \right] \right\}, \quad q^1, q^2 \subset v_1. \quad (11)$$

Привлечение дополнительно условия (8) сразу приводит к одной системе интегральных уравнений [2].

Принципиальной трудностью, значительно усложняющей применение второго приближения теории, является определение набора нормировочных постоянных. Преодолеть эту трудность можно асимптотическими методами. Покажем это на примере вычисления конфигурационного интеграла, следовательно, и свободной энергии в термодинамическом предельном переходе, когда число частиц в системе $N \rightarrow \infty$ и ее объем $V \rightarrow \infty$, но молекулярный объем v конечен. Как известно [1], конфигурационный интеграл системы Q_N во втором приближении теории выражается через корреляционные функции F_{12} и F_{22} . С другой стороны, можно Q_N представить в виде суммы

$$Q_N = \sum_{N_0=0}^{[N/2]} Q_N^{(N_0)}, \quad (12)$$

где $Q_N^{(N_0)}$ — конфигурационный интеграл системы при фиксированном числе пустых ячеек (N_0).

В $N_1 = N - 2N_0$ ячейках будет по одной молекуле и в $N_2 = N_0$ ячейках — по две.

Привлекая соотношение Гиббса—Гельмгольца и опуская громоздкие выкладки (аналогичную процедуру для F_{11} -приближения см. в работе [3]), в окончательном виде получаем

$$Q_N^{(N_0)} = \frac{(N!)^2 Q^N}{N_2! N_1! N_0! 2^{N_0}}, \quad (13)$$

где

$$Q = Q_{12}^{n_1} Q_{22}^{n_0} \prod_{i=1}^N \left[\left(\frac{Q_{12}^{(1i)}}{Q_{12}} \right)^{\frac{n_1}{2}} \left(\frac{Q_{22}^{(1i)}}{Q_{22}} \right)^{\frac{n_0}{2}} \right]; \quad n_1 = \frac{N_1}{N}, \quad n_0 = \frac{N_0}{N};$$

Q_{12} , Q_{22} , $Q_{12}^{(1i)}$ и $Q_{22}^{(1i)}$ выражаются через потенциалы средних сил,

$$Q_{12} = \int_{\mathbf{q}} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{j \neq 1}^N \Phi_{1j}(\mathbf{q}) \right\} d\mathbf{q},$$

$$Q_{22} = \int_{\mathbf{q}^1} \int_{\mathbf{q}^2} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[\Phi(|\mathbf{q}^1 - \mathbf{q}^2|) + \sum_{j \neq 1}^N \Phi_{1j}(\mathbf{q}^1, \mathbf{q}^2) \right] \right\} d\mathbf{q}^1 d\mathbf{q}^2,$$

$Q_{12}^{(1i)}$ и $Q_{22}^{(1i)}$ определяются аналогичными выражениями, но при $j \neq 1, i$.

Применяя формулу Стирлинга, выражение (13) можно записать в виде

$$Q_N^{(N_0)} = N! (gQ)^N, \quad (14)$$

где

$$\ln g = -n_1 \ln n_1 - 2n_0 \ln n_0 - n_0 \ln 2. \quad (15)$$

Тогда

$$Q_N = N! q_m^N \sum_{N_0=0}^{[N/2]} \left(\frac{q}{q_m} \right)^{N_0}. \quad (16)$$

Здесь q_m — максимальное значение функции $q(n_0) = gQ$ (рис. 1).

С помощью метода Лапласа находим

$$Q_N = \sqrt{2\pi N} \frac{N! q_m^{N+1/2}}{V - q_m}. \quad (17)$$

В предельном переходе при $N \rightarrow \infty$ свободная энергия системы равна $F = -N\theta \ln q_m$.

Потенциалы средних сил были найдены путем решения на ЭВМ методом итераций системы интегральных уравнений

$$\exp\left\{-\frac{1}{\theta}\varphi_{1i}(q^1)\right\} = \left[\frac{\int_{v_i} \exp\left\{-\frac{1}{\theta}\left[\Phi(|q^1 - q^i|) + \sum_{j=1, j \neq i}^N \varphi_{ij}(q^i)\right]\right\} dq^i}{\int_{v_i} \exp\left\{-\frac{1}{\theta} \sum_{j=1, j \neq i}^N \varphi_{ij}(q^i)\right\} dq^i} \right]^{n_i} \times$$

$$\times \left[\frac{\int_{v_i} \exp\left\{-\frac{1}{\theta}\left[\Phi(|q^1 - q^i|) + \sum_{j=1}^N \varphi_{ij}(q^i)\right]\right\} dq^i}{\int_{v_i} \exp\left\{-\frac{1}{\theta} \sum_{j=1}^N \varphi_{ij}(q^i)\right\} dq^i} \right]^{2n_0} \quad (18)$$

и уравнения

$$\exp\left\{-\frac{1}{\theta}\varphi_{11}(q^1)\right\} = \frac{\int_{v_2} \exp\left\{-\frac{1}{\theta}\left[\Phi(|q^1 - q^2|) + \sum_{j=1}^N \varphi_{1j}(q^2)\right]\right\} dq^2}{\int_{v_2} \exp\left\{-\frac{1}{\theta} \sum_{j=1}^N \varphi_{1j}(q^2)\right\} dq^2} \quad (19)$$

Потенциал $\varphi_{11}(q^1)$ средней силы, действующей на молекулу в точке $q^1 \in v_1$ со стороны другой молекулы, распределенной в этой же ячейке, совместно с потенциалами φ_{1i} позволяет определить корреляционную функцию $\bar{F}_{22}(q^1)$. Она равна

$$\bar{F}_{22}(q^1) = \int_{v_1} F_{22}(q^1, q^2) dq^2. \quad (20)$$

В конечном виде

$$\bar{F}_{22}(q^1) = C \exp\left\{-\frac{1}{\theta} \sum_{j=1}^N \varphi_{1j}(q^1)\right\}. \quad (21)$$

Нормируется функция $\bar{F}_{22}(q^1)$ на концентрацию пустых ячеек. Использование условий нормировки как функции \bar{F}_{22} , так и $F_{12}^{(1)}(q^1|q^1)$ позволило получить систему уравнений (18), (19), уже не содержащую произвольных постоянных (см. (45) в работе [2]).

Метод определения постоянных интегрирования в F_{12} -приближении для однокомпонентной системы во многом аналогичен выводу системы уравнений для потенциалов средних сил бинарной системы в первом F_{11} -приближении [4]. Эта аналогия не случайна, поскольку состояния системы, когда в молекулярных ячейках находятся и по две частицы, можно трактовать как состояния многокомпонентной системы в первом основном прибли-

жении (пустые ячейки, заполненные одной или двумя частицами, можно рассматривать как ячейки, заполненные частицами трех различных сортов).

Как видно из рис. 2, вклад второго приближения в свободную энергию системы в области кристаллического состояния несуществен. Левые ветви изотерм свободной энергии в первом F_{11} - и

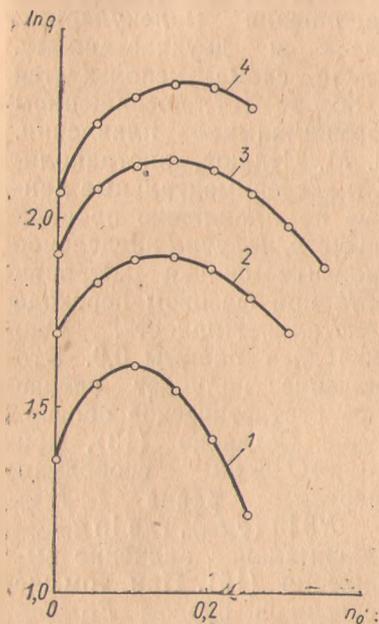


Рис. 1. Зависимость функции $\ln q$ от концентрации пустых ячеек:

1 — $\nu=1,30$; 2 — $\nu=1,40$; 3 — $\nu=1,50$;
4 — $\nu=1,60$.

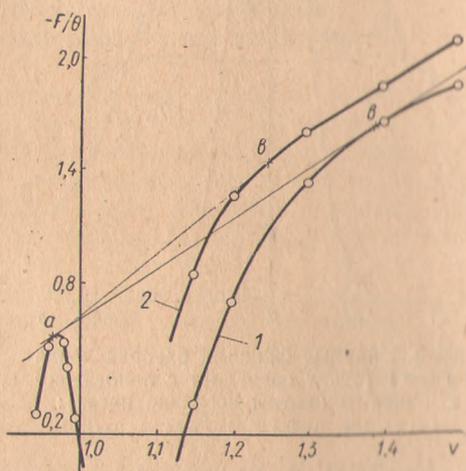


Рис. 2. Зависимость свободной энергии от молекулярного объема в области фазового перехода кристалл—жидкость:

1 — F_{11} -приближение; 2 — F_{12} -приближение.

втором F_{12} -приближениях практически совпадают. Точка плавления a [1, 5] имеет одно и то же значение. В области жидкого состояния изотермы различаются. Общая касательная $a-b$ (b — точка кристаллизации) в F_{12} -приближении, определяющая фазовый переход кристалл—жидкость, имеет больший наклон, что важно для уточнения PVT данных системы. Роль второго приближения видна и на примере вычисления унарной функции (рис. 3). В кристаллическом состоянии (безразмерные молекулярный объем $\nu=0,96$ и температура $\theta=1$) унарные функции $F_{11}(q)$ и $F_{12}(q)$ практически совпадают. В жидком состоянии F_{12} существенно отличается от $F_{11}(\nu=1,5; \theta=1)$. Учет второго приближения приводит к почти равновероятному распределению частицы в молекулярном объеме.

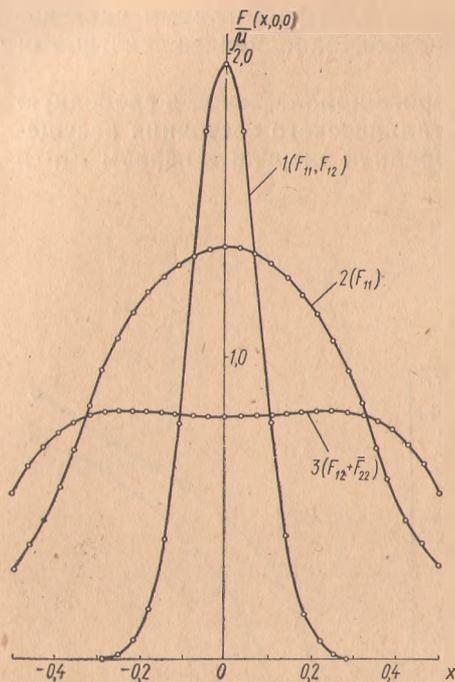


Рис. 3. Унарные функции распределения при $\theta=1$ (ось x совпадает с линией, соединяющей центры соседних ячеек):

1 — $v=0,96$, $\mu=50$; 2, 3 — $v=1,50$, $\mu=1$.

ближении $F=-N\theta \ln v$. Тогда скачок энтропии $\Delta S/K = \ln g_m = 0,88$.

Тот факт, что кристаллическое состояние достаточно полно описывается F_{11} -приближением, а жидкое — F_{12} -приближением, позволяет трактовать плавление как переход от одночастичного заполнения молекулярных ячеек к двухчастичному. Такая схема используется в обзоре [6], посвященном термодинамике плавления. С. М. Стишов, экстраполируя экспериментальные данные по плавлению простых веществ, получил предельное значение скачка энтропии $\Delta S/k$ при фазовом переходе кристалл—жидкость. Оно оказалось равным 0,9. Это значение получает сейчас свое статистическое обоснование. Согласно (13), при $T \rightarrow \infty Q \rightarrow \infty$ свободная энергия равна $F = -N\theta \ln(vg_m)$, где $\ln g_m$ — максимальное значение выражения (15). При том же условии в первом F_{11} -при-

Список литературы: 1. Rott L. A., Vikhrenko V. S. Statistical method of conditional distributions.— «Fortschr. der phys.», 1975, 23, № 3, p. 133—164. 2. Бокун Г. С. и др. Замыкание системы уравнений для коррелятивных функций во втором приближении метода условных распределений.— «Изв. АН БССР. Сер. физ.-мат. наук», 1974, № 5, с. 102—108. 3. Бокун Г. С. и др. Термодинамическая согласованность термического и калорического уравнений состояния в статистическом методе условных распределений.— «Изв. вузов. Физика», 1975, № 1, с. 102—106. 4. Бокун Г. С. и др. Метод потенциалов средних сил в статистической теории бинарных систем.— «ДАН БССР», 1975, 19, № 7, с. 595—598. 5. Бокун Г. С. и др. К статистической теории фазовых переходов кристалл — жидкость, жидкость — газ и кристалл — газ.— «ДАН СССР», 1973, 212, № 6, с. 1328—1331. 6. Стишов С. М. Термодинамика плавления простых веществ.— «УФН», 1974, 114, 1, с. 3—40