УДК 531.19; 539.682

Е. В. Фарафонтова, ст. преп., канд. физ.-мат. наук
(БГТУ, г. Минск)

СОПОСТАВЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ В РАМКАХ ДВУХУРОВНЕВОГО МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧЕСКОГО ПОДХОДА И БИНАРНОГО СПЛАВА В РЕШЕТОЧНОЙ МОДЕЛИ

В рамках двухуровневого молекулярно-статистического подхода [1], который базируется на одновременном использовании метода коррелятивных функций ББГКИ, метода условных распределений Л. А. Ротта [2] и метода термодинамических функционалов плотности, получены общие статистические уравнения и формулы, описывающие микро- и макроструктуру, а также равновесные термодинамические характеристики неоднородных конденсированных многокомпонентных молекулярных систем.

Для двухкомпонентной (бинарной) системы частиц сортов a, b (без вакансий) в приближении ближайших соседей в рамках двухуровневого молекулярно-статистического подхода выражение для свободной энергии принимает следующий вид:

$$F(n) = \theta M \left\{ n \ln \frac{Q_a}{n} + (1-n) \ln \frac{Q_b}{1-n} + \right.$$
$$\left. + \frac{Z}{2} \left(n_{aa} \ln \frac{n^2 Q_{aa}}{n_{aa} Q_a^2} + n_{bb} \ln \frac{(1-n)^2 Q_{bb} (1-n)^2}{n_{bb} Q_b^2} + 2 n_{ab} \ln \frac{n(1-n) Q_{ab}}{n_{ab} Q_a Q_b} \right) \right\}, \quad (1)$$

где $\theta = kT$ – приведенная температура; M – число микроячеек, на которые делится весь объем V системы; числа заполнения $n_a = n$ определяют концентрацию частиц сорта a для однородной бинарной системы; $n_{\mu\nu}$ – двухъячеечные числа заполнения соседних пар ближайших ячеек (μ, $\nu = a$, b); Q_μ и $Q_{\mu\nu}$ – величины, связанные с нормировочными множителями унарной и бинарной функций распределения молекул по объемам микроячеек, соответственно; Z – первое координационное число.

Проведем сопоставление выражения для свободной энергии бинарного бездефектного сплава, состоящего из атомов двух сортов a и b [3], с выражением (1), полученным в рамках двухуровневого молекулярно-статистического подхода. Рассмотрим бинарный сплав a–b, имеющий идеальную кристаллическую решетку, в которой все M узлов заняты атомами.

Выражение для свободной энергии сплава примет вид:

$$F = U - TS \approx M\left[\frac{1}{2}Z\left(P_{aa}\Phi_{aa} + P_{bb}\Phi_{bb} + 2P_{ab}\Phi_{ab}\right) + kT(c_a \ln c_a + c_b \ln c_b)\right]. \quad (2)$$

Здесь $P_{\mu\nu}$– вероятностные функции, описывающие ближний порядок в приближении регулярных твердых растворов, которые широко используются при построении микроскопической теории взаимной диффузии в металлах и сплавах [3] (μ, $\nu = a$, b), $\Phi_{\mu\nu}$ – парный потенциал для двух частиц сортов μ и ν; c_μ – концентрации атомов сортов $\mu = a$, b однородного кристаллического сплава.

Для сопоставления выражения (1) для свободной энергии однородной бинарной системы без вакансий с выражением (2) учтем, что при понижении температуры амплитуды колебаний атомов вблизи узлов кристаллической решетки уменьшаются, т. е. функции распределения становятся сильно локализованными вблизи узлов. Поэтому, выполнив соответствующие усреднения с помощью дельта-функций, выражение (1) для свободной энергии однородной бинарной системы в приближении ближайших соседей примет следующий вид:

$$F(n) = M\left[\frac{1}{2}\sum_{j\neq i}^{M} n_{ij}^{\mu\nu}\Phi_{ij}^{\mu\nu} + \theta\left[n\ln n + (1-n)\ln(1-n) + \frac{1}{2}\sum_{j\neq i}^{M}\sum_{\mu,\nu=a,b} n_{ij}^{\mu\nu}\ln\frac{n_{ij}^{\mu\nu}}{n_i^{\mu}n_j^{\nu}}\right]\right]. \quad (3)$$

Можно отметить, что выражение (3) для свободной энергии, полученное в развиваемом двухуровневом молекулярно-статистическом подходе, содержит величину

$$\Delta S = \frac{1}{2}\sum_{j\neq i}^{M}\sum_{\mu,\nu=a,b} n_{ij}^{\mu\nu}\ln\frac{n_{ij}^{\mu\nu}}{n_i^{\mu}n_j^{\nu}},$$

которая для однородного регулярного бинарного сплава равна нулю.

ЛИТЕРАТУРА

1. Наркевич И. И. Молекулярно-статистическая теория неоднородных конденсированных сред: дис. … д-ра физ.-мат. наук: 01.04.14. СПб., 1993. 242 л.

2. Ротт Л. А. Статистическая теория молекулярных систем. М.: Наука, 1979. 280 с.

3. Боровский И. Б., Гуров К. П., Марчукова И. Д., Угасте Ю. Э. Процессы взаимной диффузии в сплавах. М.: Наука, 1973. 360 с.