

И. И. Наркевич, д-р физ.-мат. наук, проф.,
Е. В. Фарафонтова, канд. физ.-мат. наук, ст. преп.
(БГТУ, г. Минск)

ПРИМЕНЕНИЕ ДВУХУРОВНЕВОГО СТАТИСТИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ РАСЧЕТА СТРУКТУРНЫХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ НИЖЕ ТРОЙНОЙ ТОЧКИ

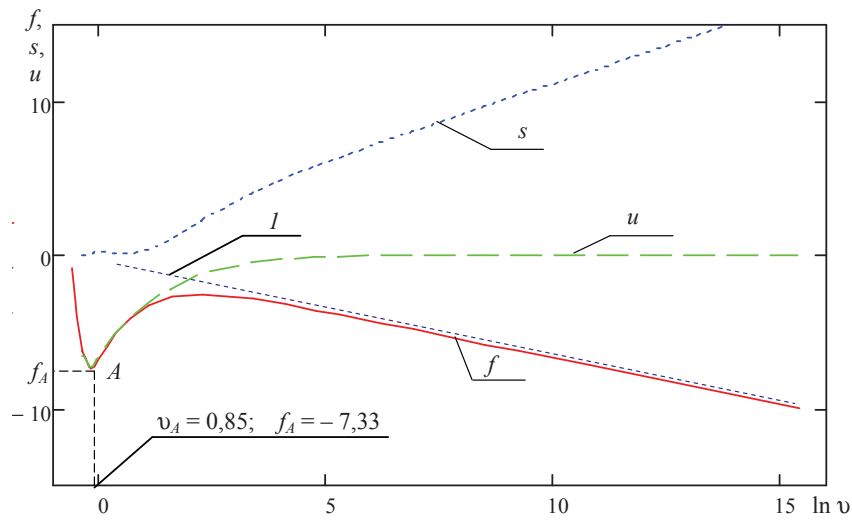
Ранее [1] была изложена методика расчета структурных и термодинамических характеристик кристаллических наночастиц разных размеров с использованием двухуровневого статистического метода [2]. В двухуровневом статистическом методе используются потенциалы φ средних сил, которые в силу неоднородности системы являются функционалами от искомым полей чисел заполнения n_p ячеек, принадлежащих координационным сферам с номерами p ($p = 1, 2, \dots, P$), образующих сферическую наночастицу. Центр координационных сфер совпадает с центром наночастицы.

Исходная система интегральных и алгебраических уравнений [1] для однородных кристаллических либо газообразных систем решалась с помощью модернизированной компьютерной программы, которая разработана с использованием системы компьютерного проектирования Mathcad. В результате проведены расчеты по численному построению изотерм внутренней энергии, энтропии и свободной энергии однородной молекулярной системы, которые позволили численно-аналитическим методом решить задачу по определению термодинамических параметров фазового перехода кристалл – газ для заданных температур.

На рисунке 1 в полулогарифмических координатах приведены изотермы свободной энергии f , энтропии s и внутренней энергии u , приходящихся на одну частицу (атом или молекулу) исследуемой однородной системы при заданной температуре $\theta = 0,6$, которая относится к температуре ниже тройной точки.

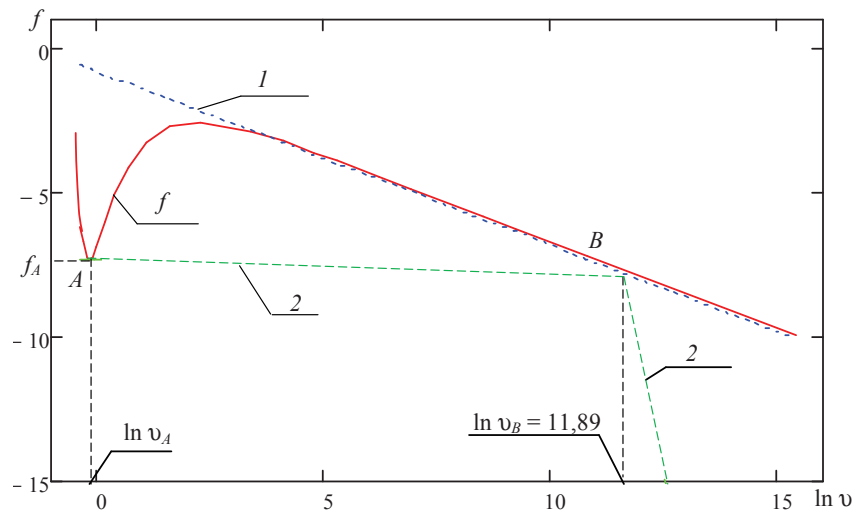
Из рисунка 1 видно, что рассчитанная изотерма свободной энергии f реальной газообразной фазы при объемах v , соответствующих условию $\ln v > 5$, достаточно точно совпадает с изотермой идеального газа (прямая 1). Это позволяет записать аналитическое уравнение для общей касательной к изотерме свободной энергии в переменных $f - v$, определяющей параметры сосуществующих однородных фаз (кри-

сталлической – точка A на рисунках 1 и 2, а также газообразной – точка B на рисунке 2).



I – изотерма свободной энергии идеального газа

Рисунок 1 - Рассчитанные изотермы свободной энергии f , энтропии s и внутренней энергии u , приходящихся на одну частицу (атом или молекулу), при температуре $\theta = 0,6$



I – изотерма свободной энергии идеального газа; 2 – общая касательная в полулогарифмических координатах для фазового перехода кристалл–газ
Рисунок 2 - Изотерма свободной энергии f , приходящейся на одну частицу (атом или молекулу), при температуре $\theta = 0,6$

Запишем уравнение для прямой 1, которое с достаточной точностью аппроксимирует рассматриваемую изотерму свободной энергии f в области $\ln \nu > 5$ и уравнение общей касательной к рассчитанной изотерме f , проходящей через точку A с известными координатами ($f_A = -7,33$, $\nu_A = 0,85$):

$$f_{\text{св}} \approx -(0,80 + \theta \ln v), \quad f_{\text{кас}} = k(v - v_A) + f_A. \quad (1)$$

Коэффициент k и молекулярный объем v_B находим, решая систему уравнений, определяющую положение точки B в переменных $f - v$, как точки касания общей касательной $f_{\text{кас}}$ к газообразной ветви изотермы $f_{\text{св}}$:

$$k = \left. \frac{df_{\text{св}}}{dv} \right|_{v=v_B} = -\frac{\theta}{v_B}, \quad k(v_B - v_A) + f_A = -(0,80 + \theta \ln v_B). \quad (2)$$

Поскольку $v_B \gg v_A$, то из уравнения (2), с учетом выражения для k , следует, что $f_A - \theta = -(0,80 + \theta \ln v)$. Тогда

$$\ln v_B = (\theta - 0,80 - f_A) / \theta. \quad (3)$$

При температуре $\theta = 0,6$ получим

$$\ln v_B = (0,60 - 0,80 + 7,33) / 0,60 \approx 11,89.$$

Общая касательная, записанная в полулогарифмических координатах ($f_{\text{кас}} = k(e^x - v_A) + f_A$, где $x = \ln v$) изображена пунктирной линией 2 на рисунке 2.

Полученные параметры фазового перехода кристалл–газ позволяют приступить к определению вариационным методом равновесного радиального профиля средней плотности для сферической кристаллической наночастицы, находящейся в равновесии с разреженной газообразной средой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Наркевич, И. И. Разработка компьютерной программы для расчета структурных и термодинамических характеристик кристаллических наночастиц разных размеров / И. И. Наркевич, Е. В. Фарафонтова // Труды БГТУ. - 2019. - № 2 (224): Сер. 3: Физ.-мат. науки и информатика. - С. 34–39.

2. Наркевич, И. И. Двухуровневый статистический метод описания неоднородных систем / И. И. Наркевич // Нордерштедт: LAP LAMBERT Academic Publishing RU, 2019. - 114 с.