

А. В. Жаркевич, доцент; Е. В. Фарафонтова, мл. науч. сотрудник; И. И. Наркевич, профессор

УЧЕТ КОРРЕЛЯЦИОННОГО ВКЛАДА В РЕШЕТОЧНУЮ МОЛЕКУЛЯРНУЮ ТЕПЛОЕМКОСТЬ КРИСТАЛЛА С ВАКАНСИЯМИ

Early, the simple statistical model of a condensed media was formulated. Interaction between particles is described by Lennard – Johnes potential. Filling of cells was independent event. A variation task at a minimization of a free energy system was decided. In result it was obtained an expression for a potential part of a heat capacity of a molecular crystal with vacancies. In this article the model, discounting a correlation in filling microcells of particles is considered. An expression for filling numbers of microcells by molecules is used for a calculation of an inner energy and entropy. In result a new expression for a molecular heat capacity is obtained. A little correlation additions are appeared in a heat capacity expression for a last model.

Введение. Ранее [1, 2] была сформулирована простая статистическая модель конденсированной системы с парным взаимодействием частиц (молекул), которое описывается потенциалом Леннард – Джонса. В соответствии с методом условных распределений весь объем V среды делится на M равных микроячеек объемом ω ($\omega = V/M$) так, чтобы число ячеек было больше числа N частиц ($M > N$). При этом объем ω ячеек достаточно мал, поэтому вероятность попадания двух частиц в одну ячейку также невелика [1]. При вычислении потенциальной части внутренней энергии U системы N молекул, статистически распределенных по M ячейкам, предполагалось, что вероятность заполнения частицами пары ячеек ω_i и ω_j равна произведению вероятностей заполнения каждой ячейки, т. е. числа заполнения двух ячеек $n_{ij} \cong n_i n_j$ ($i, j = 1, 2, \dots, M$). В результате использования известных из термодинамики и статистической физики формул для свободной энергии F , комбинаторной энтропии S_0 фермионного газа [3] и потенциальной части внутренней энергии U была получена простая математическая модель однородной ($n_i = n = N/M$) конденсированной среды:

$$F = U - TS, \quad (1)$$

$$S_0 = -kN \left[\ln n + \left(\frac{1}{n} - 1 \right) \ln(1 - n) \right], \quad (2)$$

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{j \neq i}^M n_{ij} \phi_{ij} \approx \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{j \neq i}^M n^2 \phi_{ij}, \quad (3)$$

где ϕ_{ij} – средние значения потенциалов средних сил, которые описывают усредненное с помощью коррелятивных функций распределения взаимодействия частиц, находящихся в ячейках с номерами i и j ; $\nu = V/N$ – молекулярный объем, $n = N/M = \omega/\nu$ – концентрация частиц системы.

В области кристаллического состояния вещества функции распределения сильно локализованы в окрестности узлов кристаллической решетки, поэтому потенциальная энергия разложена на статическую энергию U_0 решетки с вакансиями и энергию U_k , связанную с колеба-

тельным движением частиц в области локализации вблизи узлов решетки:

$$U = U_0 + U_k. \quad (4)$$

С учетом взаимодействия каждой молекулы с молекулами, находящимися в 12 ближайших ячейках гранецентрированной решетки (приближение ближайших соседей), для потенциальной энергии U_0 использовано приближенное выражение

$$U_0 \approx 6n^2 M \phi_1 = \frac{6N}{n\nu^2} \left[\frac{1}{n^2 \nu^2} - 2 \right], \quad (5)$$

$$\text{где } \phi_1 = \Phi(R) = \frac{1}{n^2 \nu^2} \left(\frac{1}{n^2 \nu^2} - 2 \right).$$

Здесь $\Phi(R)$ – значение потенциала Леннард – Джонса для двух молекул, находящихся в двух соседних узлах (R – параметр решетки).

Сформулировав вариационную задачу по минимизации свободной энергии F системы по внутреннему параметру n модели [4], удалось получить аналитическое выражение для той части молекулярной теплоемкости при постоянном объеме, которая определяется статической энергией решетки с вакансиями:

$$C_{0\nu}^* = \frac{A^{*2}}{\theta^2 n^2 \left[\exp(-A^*/\theta) + B^*/\theta \right]}, \quad (6)$$

$$\text{где } A^* = \frac{6}{\nu^2} \left(2 - \frac{3}{n^2 \nu^2} \right), \quad B^* = \frac{36}{n^3 \nu^4}.$$

Основная часть. Целью данной публикации является уточнение сформулированной ранее статистической модели конденсированной среды для учета бинарных корреляций в заполнении пар ячеек частицами при расчете молекулярной теплоемкости $C_{1\nu}^*$ кристаллов с вакансиями:

$$C_{1\nu}^* = \left(\frac{\partial U_1^*}{\partial n} \right)_{\nu, \theta} \left(\frac{dn}{d\theta} \right)_{\nu}. \quad (7)$$

Здесь $U_1^* = U_1/N$ – статическая энергия коррелированной решетки, приходящаяся на одну молекулу, $\theta = kT$.

При вычислении энергии U_1 и энтропии S_1 модели использовано полученное ранее [2] выражение для чисел заполнения n_{ij} всевозможных пар ячеек объемом ω_i и ω_j ($i, j = 1, 2, \dots, M$):

$$n_{ij} \approx n + \frac{1 - \sqrt{1 + 4n(1-n)z}}{2z}, \quad (8)$$

где z – значение функции Майера для частиц, расположенных в двух соседних узлах:

$$z = \exp \left\{ -\frac{\Phi_1(n, \nu)}{\theta} \right\} - 1. \quad (9)$$

Концентрация вакансий $c = 1 - n$ в области кристаллического состояния мала (вдали от линии плавления $c < 10^{-3}$). Поэтому, разложив (8) по малому параметру x ($x = 4ncz$) для чисел заполнения n_{ij} , получим следующее выражение:

$$n_{ij} \approx n^2 + n^2 c^2 z. \quad (10)$$

Тогда статическую потенциальную часть внутренней энергии коррелированной модели с учетом формулы (10) определим как:

$$U_1 = \frac{n_{ij} U_0}{n^2} = U_0 + U_0 c^2 z = U_0 (1 + \xi_1), \quad (11)$$

где

$$\xi_1 = c^2 z. \quad (12)$$

Учет корреляции в заполнении частицами пар соседних ячеек приводит к появлению добавки ΔS^* к комбинаторной части энтропии S_0 [2]:

$$S_1 = S_0 + M \Delta S^*, \quad (13)$$

где

$$\Delta S^* = -\frac{k}{2} \sum_{\mu, \nu = a, e} n_{\mu\nu} \ln \frac{n_{\mu\nu}}{n_\mu n_\nu} = -\frac{k}{2} \left(n_{aa} \ln \frac{n_{aa}}{n_a n_a} + 2n_{ae} \ln \frac{n_{ae}}{n_a n_e} + n_{ee} \ln \frac{n_{ee}}{n_e n_e} \right), \quad (14)$$

$$n_{aa} = n_{ij} \approx n^2 (1 + c^2 z), \quad n_{ae} = n - n_{ij} \approx nc(1 - ncz), \\ n_{ee} = c - n_{ae} \approx c^2 (1 + n^2 z).$$

Здесь ΔS^* – добавка к энтропии системы, приходящаяся на одну ячейку; n_{aa} , n_{ae} , n_{ee} – числа заполнения, которые определяют соответствующие вероятности одновременного заполнения пары соседних ячеек молекулами (частицами сорта a) и невзаимодействующими квазичастицами, концентрация которых равна концентрации вакансий (частицы сорта e , $n_e = c = 1 - n$).

Разложив логарифмы в формуле (13) по малому параметру, которым является концентрация вакансий c , получим следующее выражение для энтропии S_1 :

$$S_1 = -kN \left[\ln n + \frac{c}{n} \ln c + nc^2 z^2 \right] = S_0 + \xi_2, \quad (15)$$

где

$$\xi_2 = -kNnc^2 z^2. \quad (16)$$

Выражение для свободной энергии F_1 модели с учетом формул (11) и (15) преобразуем к следующему виду:

$$F_1 = U_1 - TS_1 = U_0 + U_0 \xi_1 - TS_0 - T\xi_2 = F_0 + \xi_3, \quad (17)$$

где

$$\xi_3 = Nc^2 z \left[\frac{6}{n\nu^2} \left(\frac{1}{n^2 \nu^2} - 2 \right) + \theta nz \right]. \quad (18)$$

Выполнив варьирование выражения (17) по внутреннему параметру n модели, получим нелинейное относительно n уравнение:

$$\left(\frac{\partial F_1}{\partial n} \right)_{\nu, \theta} = \left(\frac{\partial F_0}{\partial n} \right)_{\nu, \theta} + \left(\frac{\partial \xi_3}{\partial n} \right)_{\nu, \theta} = 0, \quad (19)$$

где

$$\left(\frac{\partial \xi_3}{\partial n} \right)_{\nu, \theta} = \frac{6N}{n\nu^2} \left[\frac{1}{n} \left(2 - \frac{3}{n^2 \nu^2} \right) c^2 z + \left(\frac{1}{n^2 \nu^2} - 2 \right) \left(-2cz + c^2 \left(\frac{\partial z}{\partial n} \right)_{\nu, \theta} \right) \right] + \theta N \left[(1 - 4n + 3n^2) z^2 + 2nc^2 z \left(\frac{\partial z}{\partial n} \right)_{\nu, \theta} \right], \quad (20)$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial n} \right)_{\nu, \theta} = -\frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial n} \right)_{\nu} (z + 1), \quad (21)$$

$$\left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial n} \right)_{\nu} = \frac{4}{n^3 \nu^2} \left(1 - \frac{1}{n^2 \nu^2} \right). \quad (22)$$

Используя выражение для статической энергии U_1^* , приходящейся на одну молекулу,

$$U_1^* = \frac{U_1}{N} = U_0^* + U_0^* \xi_1, \quad (23)$$

найдем частную производную $(\partial U_1^* / \partial n)_{\nu, \theta}$, которая входит в выражение (7) для $C_{1\nu}^*$:

$$\left(\frac{\partial U_1^*}{\partial n} \right)_{\nu, \theta} = \left(\frac{\partial U_0^*}{\partial n} \right)_{\nu, \theta} + \xi_4, \quad (24)$$

где

$$\xi_4 = \left(\frac{\partial (U_0^* \xi_1)}{\partial n} \right)_{\nu, \theta} = \frac{6}{n\nu^2} \left[\frac{1}{n} \left(2 - \frac{3}{n^2 \nu^2} \right) c^2 z + c \left(\frac{1}{n^2 \nu^2} - 2 \right) \left(c \left(\frac{\partial z}{\partial n} \right)_{\nu, \theta} - 2z \right) \right]. \quad (25)$$

В результате неявного дифференцирования уравнения (19) получим:

$$\left(\frac{dn}{d\theta}\right)_v = -\frac{\left(\frac{\partial^2 F_0}{\partial n \partial \theta}\right)_v + \xi_5}{\left(\frac{\partial^2 F_0}{\partial n^2}\right)_{v,\theta} + \xi_6}, \quad (26)$$

где

$$\begin{aligned} \xi_5 = & \left(\frac{\partial^2 \xi_3}{\partial n \partial \theta}\right)_v = \frac{6N}{n\nu^2} \left[\frac{1}{n} \left(2 - \frac{3}{n^2 \nu^2} \right) c^2 \left(\frac{\partial z}{\partial \theta}\right)_{n,\nu} + \right. \\ & \left. + \left(\frac{1}{n^2 \nu^2} - 2 \right) \left(-2c \left(\frac{\partial z}{\partial \theta}\right)_{n,\nu} + c^2 \left(\frac{\partial^2 z}{\partial n \partial \theta}\right)_v \right) \right] + \\ & + N \left[(1 - 4n + 3n^2) z^2 + 2nc^2 z \left(\frac{\partial z}{\partial n}\right)_{v,\theta} + \right. \\ & \left. + \theta \left(2 \cdot (1 - 4n + 3n^2) z \left(\frac{\partial z}{\partial \theta}\right)_{n,\nu} + \right. \right. \\ & \left. \left. + 2nc^2 \left(\left(\frac{\partial z}{\partial \theta}\right)_{n,\nu} \left(\frac{\partial z}{\partial n}\right)_{v,\theta} + z \left(\frac{\partial^2 z}{\partial n \partial \theta}\right)_v \right) \right) \right], \quad (27) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \xi_6 = & \left(\frac{\partial^2 \xi_3}{\partial n^2}\right)_{v,\theta} = \frac{6N}{\nu^2} \left[\frac{4}{n^3} \left(\frac{3}{n^2 \nu^2} - 1 \right) c^2 z + \right. \\ & \left. + \left(2 - \frac{3}{n^2 \nu^2} \right) \frac{c}{n^2} \left(2c \left(\frac{\partial z}{\partial n}\right)_{v,\theta} - 4z \right) + \right. \\ & \left. + \frac{1}{n} \left(\frac{1}{n^2 \nu^2} - 2 \right) \left(-4c \left(\frac{\partial z}{\partial n}\right)_{v,\theta} + c^2 \left(\frac{\partial^2 z}{\partial n^2}\right)_{v,\theta} + 2z \right) \right] + \\ & + \theta N \left[2 \cdot (3n - 2) z^2 + 2nc^2 \left(\left(\frac{\partial z}{\partial n}\right)_{v,\theta}^2 + z \left(\frac{\partial^2 z}{\partial n^2}\right)_{v,\theta} \right) + \right. \\ & \left. + 4z \left(\frac{\partial z}{\partial n}\right)_{v,\theta} (1 - 4n + 3n^2) \right], \quad (28) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 z}{\partial n^2}\right)_{v,\theta} = & -\frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial n^2}\right)_v (z + 1) - \\ & - \frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial n}\right)_v \left(\frac{\partial z}{\partial n}\right)_{v,\theta}, \quad (29) \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial n^2}\right)_v = \frac{4}{n^4 \nu^2} \left(\frac{5}{n^2 \nu^2} - 3 \right), \quad (30)$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial \theta}\right)_{n,\nu} = \frac{1}{\theta^2} (z + 1) \varphi_1, \quad (31)$$

$$\left(\frac{\partial^2 z}{\partial n \partial \theta}\right)_v = \frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial n}\right)_v \left[\frac{1}{\theta} (z + 1) - \left(\frac{\partial z}{\partial \theta}\right)_{n,\nu} \right]. \quad (32)$$

Подставив выражения (24) и (26) в правую часть соотношения (7), получим выражение для теплоемкости $C_{1\nu}^*$ с учетом бинарных корреляций:

$$\begin{aligned} C_{1\nu}^* = & -\frac{\left(\left(\frac{\partial U_0^*}{\partial n}\right)_{v,\theta} + \xi_4 \right) \left(\left(\frac{\partial^2 F_0}{\partial n \partial \theta}\right)_v + \xi_5 \right)}{\left(\frac{\partial^2 F_0}{\partial n^2} \right)_{v,\theta} + \xi_6} = \\ & = C_{0\nu}^* + \Delta C_{1\nu}^*. \quad (33) \end{aligned}$$

Заключение. Из выражения (33) видно, что учет корреляции в заполнении частицами всевозможных пар ячеек приводит к появлению малых добавок к молекулярной теплоемкости $C_{0\nu}^*$ модели, не учитывающей эти корреляции. Выполненные аналитические исследования создают предпосылки для проведения численных расчетов на ЭВМ.

Литература

1. Ротт, Л. А. Статистическая теория молекулярных систем. Метод коррелятивных функций условных распределений / Л. А. Ротт. – М.: Наука, 1979. – 280 с.
2. Наркевич, И. И. Молекулярно-статистическая теория неоднородных конденсированных сред: дис. ... д-ра физ.-мат. наук / И. И. Наркевич. – СПб., 1993. – 223 л.
3. Ландау, Л. Д. Статистическая физика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лившиц. – М.: Наука, 1976. – Т. 5, Ч. 1. – 584 с.
4. Наркевич, И. И. Развитие классической статистической модели конденсированной молекулярной среды с целью расчета решеточной теплоемкости кристаллов / И. И. Наркевич, А. В. Жаркевич, Е. В. Фарафонтнова // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информ. – 2006. – Вып XIV. – С. 65–67.