

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

СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПЛОСКОНАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ ТОНКИХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЛЕНОК

Early the two level statistical model of the deformed crystalline film with point defects of vacancies type was proposed. The system of two integral equations for potentials of average forces was made for a homogeneous strain state of a lattice. It was decided in a Gauss approximation. In result, the system of nonlinear algebraically an equation for transformation coefficients of potentials of average forces was obtained. Potentials of average forces determine correlative functions of particle distribution near of knots of a deformed two dimension lattice. It is necessary for a statistical calculation of thermodynamics potentials of a molecular system. The expression for a free energy of the deformed crystalline molecular film with point defects of vacancies type is obtained in this article. The general functional statistical expression for a free energy of a inhomogeneous multicomponent system of molecules was used. Potentials of average forces, which get into this expression was transformed into series for this.

Введение. Применение двухуровневого молекулярно-статистического описания свойств неоднородных конденсированных сред [1, 2] позволило разработать одномерную статистическую модель молекулярного кристалла [3–8]. В связи с этим появилась возможность приступить к разработке двумерной статистической модели деформированного кристалла с точечными дефектами типа вакансий. Предложенная статистическая модель деформирования тонких молекулярных пленок [9] позволила на основе двухуровневого молекулярно-статистического описания конденсированных систем получить систему нелинейных уравнений для коэффициентов разложения потенциалов средних сил. Эта система уравнений необходима для статистического расчета свободной энергии и других термодинамических потенциалов.

Основная часть. Для определения свободной энергии деформированной тонкой молекулярной пленки воспользуемся общим функциональным статистическим выражением для свободной энергии [1, 7] неоднородной двухкомпонентной системы, состоящей из частиц сорта a (молекул) и квазичастиц сорта b (вакансий кристалла):

$$F(\{n_p^a\}, \{\lambda_p^{ij}\}) = \theta \sum_{l \neq k}^M \left[\sum_{\mu=a, b} n_l^\mu \ln n_l^\mu + \frac{1}{2} \sum_{\nu=a, b} \sum_{m \neq l} n_{lm}^{\nu\nu} \ln \left(\frac{n_{lm}^{\nu\nu}}{n_l^\mu n_m^\nu} \right) \right] - \theta \sum_{l=1}^M \left[n_l^a \ln Q_l - \frac{1}{2} \sum_{m \neq l} (n_l^a + n_m^a - n_{lm}^{aa}) \times \ln \langle f_{lm} \rangle_l' \right]; \quad \mu, \nu = a, b; \quad i, j = 1, 2, 3; \quad (1)$$

$$M = N_a + N_b; \quad p, l, m = 1, 2, \dots, M, \quad (1)$$

$$Q_l = \int_{\omega_l} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{k \neq l}^M \Phi_{lk}(q_l) \right\} dq_l, \quad (2)$$

$$\langle f_{lm} \rangle_l' = \int_{\omega_l} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \Phi_{lm}(q_l) \right\} \widehat{F}_{11}^*(q_l) dq_l, \quad (3)$$

$$n_{lm}^{ae} = \frac{1}{2z_{lm}} \left[-1 + \sqrt{1 + 4n_l^a n_m^e z_{lm}} \right], \quad (4)$$

$$n_l^{ae} + n_l = 1, \quad n_l^a = n_{lm}^{aa} + n_{lm}^a, \quad n_l^e = n_{lm}^{ea} + n_{lm}^{ee}. \quad (5)$$

Здесь $\Phi_{lm}(q_l)$ и $\Phi_{lk}(q_l)$ – потенциалы средних сил взаимодействия молекул, которые зависят от поля компонент λ_p^{ij} тензора микродеформации $\widehat{\lambda}_p$ и поля концентраций n_p^a частиц в ячейках объемом ω_p .

Функционал Q_l является нормировкой одностатичной функции распределения частиц:

$$\widehat{F}_{11}(q_l) = \frac{1}{Q_l} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{k \neq l}^M \Phi_{lk}(q_l) \right\}.$$

Выражение (1) содержит две суммы по индексу $l = 1, 2, \dots, M$. Поскольку $F = U - \theta S$, то первое слагаемое первой суммы представляет собой известное выражение для комбинаторной части энтропии, связанной с одноячеечными числами заполнения n_l^μ ячеек. Второе слагаемое имеет ту же структуру, что и первое, однако содержит уже двухячеечные числа заполнения $n_{lm}^{\mu\nu}$ и поэтому является дополнительным, т. е. корреляционным вкладом в комбинаторную часть энтропии молекулярной системы, косвенно связанным с взаимодействием ее частиц.

Вторая сумма содержит функционалы Q_l и $\langle f_{lm} \rangle_l'$, которые выражаются через потенциалы средних сил, непосредственно связанные с двухчастичной коррелятивной функцией. Поэтому она представляет собой вклад в свободную энергию от парного взаимодействия молекул системы с учетом их корреляции как внутри ячеек, так и при их распределении по всевозможным комбинациям пар ячеек.

Взаимодействие молекул исследуемой системы описывается с помощью парного межмолекулярного потенциала Леннарда-Джонса.

Применим выражение (1) к разрабатываемой двумерной статистической модели одномерно деформированной пленки с точечными дефектами типа вакансий. Ячейки плоской квадратной решетки, состоящей из M одинаковых ячеек, с вероятностью $n^a = N_a / M$ заняты молекулами (частицами сорта a). Вакантные ячейки рассматриваются как ячейки, занятые с вероятностью $n^e = 1 - n^a$ невзаимодействующими квазичастицами сорта $\mu = e$.

В однородном плосконапряженном состоянии относительные деформации λ_1 и λ_2 ячеек в направлении осей OX и OY различны, но постоянны ($\lambda_i = \lambda = \text{const}$). Поэтому функционал свободной энергии превращается в функцию трех внутренних параметров статистической модели (концентрации $n = n^a$ и деформаций λ_1 и λ_2), подлежащих определению путем варьирования свободной энергии при фиксированном значении общего числа молекул.

Для однородно деформированной пленки первое слагаемое комбинаторной части энтропии преобразуем к следующему виду:

$$\begin{aligned} S_1 &= - \sum_{l \neq k, \mu}^M \sum n_l^\mu \ln n_l^\mu = \\ &= -M \left(n_i^a \ln n_i^a + n_l \ln n_l \right) = \\ &= -M \left[n \ln n + (1-n) \ln(1-n) \right]. \quad (6) \end{aligned}$$

Корреляционный вклад S_2 в комбинаторную часть энтропии запишем следующим образом:

$$\begin{aligned} S_2 &= - \frac{1}{2} \sum_{l \neq k, \mu, \nu}^M \sum_{\neq}^M n_{lm}^{\mu\nu} \ln \left(\frac{n_{lm}^{\mu\nu}}{n_l^\mu n_m^\nu} \right) = \\ &= - \frac{M}{2} \sum_{m \neq l}^M \left[n_{lm}^{aa} \ln \left(\frac{n_{lm}^{aa}}{n_l^a n_m^a} \right) + \right. \\ &\quad \left. + 2n_{lm}^{ae} \ln \left(\frac{n_{lm}^{ae}}{n_l^a n_m^e} \right) + n_{lm}^{ee} \ln \left(\frac{n_{lm}^{ee}}{n_l^e n_m^e} \right) \right]. \quad (7) \end{aligned}$$

Учитывая то, что концентрация вакансий $c = (1-n)$ в кристаллической пленке мала, разложим выражение для двухячеечных чисел заполнения (4) в ряд по малому параметру $x = 4n(1-n)z_{lm}$:

$$n_{lm}^{ae} = n_{lm}^{ea} \approx n(1-n) \left[1 - n(1-n)z_{lm} \right]. \quad (8)$$

Тогда с учетом условия нормировки (5)

$$\begin{aligned} n_{lm}^{aa} &\approx n^2 \left[1 + (1-n)^2 z_{lm} \right], \\ n_{lm}^{ee} &\approx (1-n)^2 \left(1 + n^2 z_{lm} \right). \end{aligned} \quad (9)$$

После подстановки выражений (8) и (9) в формулу (7) получим

$$\begin{aligned} S_2 &; - \frac{M}{2} \sum_{m \neq l}^M \left[n^2 \left(1 + (1-n)^2 z_{lm} \right) \times \right. \\ &\quad \times \ln \left(1 + (1-n)^2 z_{lm} \right) + (1-n)^2 \left(1 + n^2 z_{lm} \right) \times \\ &\quad \times \ln \left(1 + n^2 z_{lm} \right) + 2n(1-n) \times \\ &\quad \left. \times \left(1 - n(1-n)z_{lm} \right) \ln \left(1 - n(1-n)z_{lm} \right) \right] \quad (10) \end{aligned}$$

Разложим логарифмы в (10) по малому параметру в ряд ($\ln(1 \pm x) \approx \pm x$) и после соответствующих преобразований запишем окончательное выражение для корреляционного вклада в энтропию

$$S_2 \approx - \frac{M}{2} \sum_{m \neq l}^M \left[n^2 (1-n)^2 z_{lm}^2 \right].$$

Тогда комбинаторную часть энтропии двумерной молекулярной модели запишем в виде

$$\begin{aligned} S &= S_1 + S_2 \approx -M \left[n \ln n + \right. \\ &\quad \left. + (1-n) \ln(1-n) + \frac{1}{2} n^2 (1-n)^2 \sum_{m \neq l}^M z_{lm}^2 \right]. \quad (11) \end{aligned}$$

В состоянии однородного продольного и поперечного деформирования с относительными деформациями λ_1 и λ_2 ячеек соответственно и свойств симметрии [9] система интегральных выражений для функционала $\langle f_{lm} \rangle_l$ (3) состоит из двух выражений, если ограничиться приближением взаимодействия ближайших соседей ($\langle f_{lm} \rangle_l \Rightarrow \{f_{xx}, f_{yy}\}$). Выражения f_{xx} и f_{yy} относятся к парам соседних ячеек ω_l и ω_m , центры которых лежат на линиях, параллельных оси OX или OY соответственно. В свою очередь эти функционалы и функционал Q_l содержат потенциалы средних сил двух типов (ϕ_1 и ϕ_2). Потенциалы ϕ_1 и ϕ_2 описывают взаимодействие молекул в двух ячейках, центры которых расположены на линиях, параллельных оси OX или OY соответственно.

Для расчета функционалов (2) и (3) потенциалы средних сил обоих типов разложим в ряд по отклонениям молекул от центров своих ячеек. Парный межмолекулярный потенциал Леннарда-Джонса разложим в ряд по взаимным отклонениям молекул, находящихся в соседних ячейках. Ограничившись первыми членами разложений, решим задачу в приближении Гаусса. После соответствующих преобразований с учетом табличного интеграла вида [10]

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left\{ - (qt + pt^2) \right\} dt = \sqrt{\frac{\pi}{p}} \exp \left\{ \frac{q^2}{4p} \right\}, \quad p > 0 \quad (12)$$

для функционалов (2) и (3) получены следующие

выражения:

$$Q_i = \exp[-2(\varphi_{01} + \varphi_{02})] \times \frac{\pi}{2\sqrt{(\beta_{11} + \beta_{21})(\beta_{12} + \beta_{22})}}, \quad (13)$$

$$\langle f_{xx} \rangle'_i = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{(\beta_{11} + 2\beta_{21})(\beta_{12} + 2\beta_{22})}{(\beta_{11} + \beta_{21})(\beta_{12} + \beta_{22})}} \times \exp\left\{-\left[\varphi_{01} + \frac{\alpha_1^2}{4(\beta_{11} + 2\beta_{21})}\right]\right\}, \quad (14)$$

$$\langle f_{yy} \rangle'_i = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{(2\beta_{11} + \beta_{21})(2\beta_{12} + \beta_{22})}{(\beta_{11} + \beta_{21})(\beta_{12} + \beta_{22})}} \times \exp\left\{-\left[\varphi_{02} + \frac{\alpha_2^2}{4(\beta_{22} + 2\beta_{12})}\right]\right\}. \quad (15)$$

Здесь φ_{0i} , β_{ij} – коэффициенты разложения потенциалов средних сил φ_i , которые зависят от коэффициентов разложения парного межмолекулярного потенциала Леннарда-Джонса ($i, j = 1, 2$).

Заключение. С помощью общего статистического уравнения для функционала свободной энергии неоднородно деформированной молекулярной среды получено приближенное аналитическое выражение для свободной энергии статистической модели тонкой пленки. Для этого использовалась ранее полученная система нелинейных уравнений для коэффициентов разложения потенциалов средних сил, определяющих младшие коррелятивные функции распределения частиц (молекул) в конденсированной среде.

Литература

1. Наркевич, И. И. Молекулярно-статистическая теория неоднородных конденсированных сред: дис. ... д-ра физ.-мат. наук / И. И. Наркевич. – СПб., 1993. – 242 л.
2. Ротт, Л. А. Статистическая теория молекулярных систем / Л. А. Ротт. – М.: Наука, 1979. – 280 с.
3. Наркевич, И. И. Исследование структуры одномерной статистической модели одноосного

деформирования молекулярного кристалла / И. И. Наркевич, А. В. Жаркевич, П. П. Казаков // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информ. – 2000. – Вып. IX. – С. 65–71.

4. Наркевич, И. И. Молекулярно-статистическое описание неоднородно деформированных образцов. 1. Постановка задачи и метод ее решения / И. И. Наркевич, А. В. Жаркевич // Инженерно-физический журнал. – 2000. – Т. 73, № 6. – С. 1313–1319.

5. Исследование свойств равновесных и неравновесных конденсированных систем: отчет о НИР (проект) / Бел. гос. технол. ун-т (БГТУ); р. у. темы И. И. Наркевич. – Минск, 2001. – 48 с. – № ГР 20011612.

6. Молекулярно-статистическое описание неоднородно деформированных образцов. 2. Расчет функций распределения молекул и вакансий в одномерной однородно деформированной статистической модели растяжения – сжатия / И. И. Наркевич [и др.] // Инженерно-физический журнал. – 2002. – Т. 75, № 4. – С. 170–176.

7. Жаркевич, А. В. Термодинамические и структурные характеристики конденсированных систем на основе взаимосвязного микро- и макроскопического представления: дис. ... канд. физ.-мат. наук / А. В. Жаркевич. – Минск, 2005. – 131 с.

8. Жаркевич, А. В. Молекулярно-статистическое описание неоднородно деформированных образцов. 3. Расчет диаграммы растяжения – сжатия одномерной статистической модели деформирования молекулярного кристалла / А. В. Жаркевич // Инженерно-физический журнал. – 2004. – Т. 77, № 4. – С. 144–149.

9. Жаркевич, А. В. Статистическая модель плосконапряженного состояния тонких молекулярных пленок / А. В. Жаркевич, И. И. Наркевич, Е. В. Фарафонтова // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информ. – 2007. – Вып. XV. – С. 66–70.

10. Градштейн, И. С. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений / И. С. Градштейн, И. М. Рыжик. – М.: Наука, 1971. – 1108 с.