

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им. Б. И. СТЕПАНОВА
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

УДК 531.19; 536.71

Фарафонтова Елена Валерьевна

**СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВСЕФАЗНОГО УРАВ-
НЕНИЯ СОСТОЯНИЯ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ
ДЛЯ ОПИСАНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРО-
СТЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ**

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

по специальности 01.04.02 – теоретическая физика

Минск 2012

Работа выполнена на кафедре физики учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

Научный руководитель **Наркевич Иван Иванович**,
доктор физико-математических наук,
профессор, зав. кафедрой физики учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

Официальные оппоненты: **Курочкин Юрий Андреевич**,
доктор физико-математических наук,
зав. лабораторией теоретической физики
ГНУ «Институт физики им. Б.И. Степанова
НАН Беларуси»;

Фисенко Сергей Павлович,
доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник ГНУ «Институт тепло- и массообмена
им. А.В. Лыкова НАН Беларуси»

Оппонирующая организация Учреждение образования «Белорусский государственный университет»

Защита состоится **12 октября 2012 года** в 14 часов 30 минут на заседании совета по защите диссертаций Д 01.05.02 при Институте физики им. Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси по адресу: 220072, г. Минск, пр. Независимости, 68, тел.: 375-17-2841755, e-mail: ifanbel@ifanbel.bas-net.by

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси

Автореферат разослан «___» _____ 2012 г.

Ученый секретарь совета
по защите диссертаций
кандидат физ.-мат. наук

Ю. П. Выблый

ВВЕДЕНИЕ

Установление уравнения состояния – одна из центральных проблем познания природы, обсуждаемая в научной литературе со времен публикации закона Бойля – Мариотта в 1662 г. После того, как Я. Ван-дер-Ваальс выдвинул идею непрерывного перехода от газа к жидкости (1873 г.), начался поиск общего уравнения состояния для газа и жидкости (флюида). На пути поиска единого уравнения состояния в рамках феноменологического, а в последующем, и статистико-механического подходов получено большое число эмпирических, полумпирических и статистических приближенных уравнений состояния для газов (включая сильно сжатые газы), жидкостей и вещества в конденсированном состоянии. Однако интерес к этой проблеме не ослабевает до сих пор. Дело в том, что до последнего времени не осуществилась давняя мечта теоретиков в отношении получения единого уравнения состояния для кристалла, жидкости и газа. Вместе с тем высказывалась мысль, что такое уравнение получить невозможно, поскольку нельзя осуществить непрерывный переход из кристаллического состояния в жидкое или газообразное, так как эти состояния имеют разные наборы элементов симметрии. Это мнение имеет определенное теоретическое обоснование, однако только в том случае, если рассматривать переход от кристалла с идеальной кристаллической решеткой (упорядоченный бездефектный кристалл) к флюиду, характеризующему хаотическим расположением центров масс молекул среды. Идея о возможности единого описания кристаллического и флюидного состояний вещества, реализуемая в диссертации, связана с тем обстоятельством, что в реальных кристаллах (в отличие от идеальных) существует подсистема вакантных микроячеек, что нарушает симметрию идеального кристалла, и позволяет осуществить при статистическом описании непрерывный переход от реального кристалла к жидкости и газу.

В связи с этим, поиск единого (всефазного) уравнения состояния молекулярных систем является актуальным научным направлением статистической физики.

В настоящей работе в рамках двухуровневого молекулярно-статистического подхода, который базируется на одновременном использовании метода коррелятивных функций и метода термодинамических функционалов, разрабатывается статистическая модель, которая впервые с единых позиций описывает равновесные свойства молекулярной среды в кристаллическом, жидком и газообразном состояниях вещества.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами и темами

Тема диссертационного исследования соответствует приоритетному направлению государственной программы фундаментальных и прикладных научных исследований в области естественных, технических, гуманитарных и социальных наук на 2006–2010 годы, утвержденных постановлением Совета Ми-

нистов Республики Беларусь от 28.11.2005 г. № 1339: пункт 3.3 «Структура и свойства кристаллических и неупорядоченных систем, научные основы создания новых магнитных, сегнетоэлектрических, полупроводниковых, сверхпроводящих, квантовоэлектронных и сверхтвердых материалов», а также приоритетному направлению фундаментальных и прикладных научных исследований Республики Беларусь на 2011–2015 годы, утвержденных постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 19.04.2010 № 585: пункт 8.1 «Структура и физические свойства конденсированных сред, новые магнитные, сегнетоэлектрические, полупроводниковые, сверхпроводящие, радиационно стойкие и сверхтвердые материалы и композиты, фотонные и нелинейно-оптические кристаллы».

Исследования, проведенные в диссертации, соответствуют научному направлению кафедры физики и использовались при разработке следующих научных тем:

1. Государственная программа ориентированных функциональных исследований «Кристаллофизика», тема ГБ 21-086 «Разработка основ статистической теории упругости молекулярных кристаллов», № госрегистрации 20011612, 2001–2005 гг.

2. Государственная комплексная программа научных исследований «Кристаллические и молекулярные структуры», тема ГБ 26–136 «Характеристики кристаллической структуры и физических свойств многокомпонентных оксидных не содержащих свинца сегнетоэлектриков и халькогенидных полупроводников переменного состава; разработка статистической теории упругости и фазовых переходов в кристаллических и аморфных системах», № госрегистрации 20062486, 2006–2010 гг.

3. Государственная программа научных исследований «Функциональные и машиностроительные материалы, наноматериалы», подпрограмма «Кристаллические и молекулярные структуры», тема ГБ 11–140 «Динамика спектроскопических переходов, перенос заряда и установление дальнего порядка в низкоразмерных квантовых системах. Разработка статистико-механических моделей молекулярных и ионных систем для исследования равновесных свойств, фазовых переходов и ионно-электронного переноса в конденсированных средах», № госрегистрации 20114311, 2011–2013 гг.

Цель и задачи исследования

Целью работы является разработка единой статистической модели для описания микро- и макроструктуры конденсированных молекулярных систем, их термодинамических характеристик в различных агрегатных состояниях и получение всефазного уравнения состояния вещества.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие *задачи*:

1. С помощью аппроксимационного подхода и вариационно-статистического метода установить зависимость двух параметров приближенного уравнения состояния от молекулярного объема и температуры в области кристаллического и флюидного состояний молекулярной среды и произвести на этой основе обобщение уравнения М. Планка;

2. Разработать в рамках двухуровневого молекулярно-статистического подхода статистическую модель кристалла, жидкости и газа и получить всефазное уравнение состояния с учетом бинарных корреляций;

3. Решить замкнутое интегральное уравнение для потенциалов средних сил двухуровневого молекулярно-статистического подхода в области существования кристаллического и флюидного состояний вещества и построить изотермы двух параметров всефазного уравнения состояния, а также свободной энергии при температуре между тройной и критической точками;

4. Разработать методику определения вклада подсистемы вакансий в дефектном кристалле в молекулярную теплоемкость и установить зависимость этого вклада от молекулярного объема кристалла.

Объектом исследования являются молекулярные системы с центральным взаимодействием молекул и статистико-вариационные методы двухуровневого описания структуры и равновесных характеристик, а сами эти характеристики и всефазное уравнение состояния составляют *предмет исследования*.

Положения, выносимые на защиту

1. Зависимости параметров приближенного уравнения состояния от концентрации вакансий и свободной энергии от температуры и молекулярного объема, полученные вариационно-статистическим методом и обобщение уравнения состояния М. Планка для разреженных газов на молекулярные системы с центральным взаимодействием в кристаллическом, жидком и газообразном состояниях.

2. Всефазное уравнение состояния молекулярной системы, содержащее энергоэнтروпийный параметр, зависящий от термодинамических параметров системы и концентрации вакансий в кристалле либо статистического аналога «исключенного объема» во флюидном состоянии (жидкость или газ) вещества.

3. Методика получения замкнутого интегрального уравнения для потенциалов средних сил малой подсистемы молекул в 13-ти ближайших микроячейках гранецентрированной решетки, находящейся в среднем поле остальных молекул системы. Расчет на ее основе потенциалов средних сил с учетом бинарных корреляций, а также изотерм энергоэнтропийного параметра и свободной энергии системы в кристаллическом, жидком и газообразном состояниях вещества.

4. Описание вклада подсистемы вакансий в молекулярную теплоемкость дефектного кристалла, которое учитывает зависимость объема микроячеек и концентрации вакансий от молекулярного объема.

Личный вклад соискателя

Основные результаты работы, связанные с получением всефазного уравнения состояния, а также численные расчеты, проведенные с помощью программ, составленных в интегрированной компьютерной системе «Mathematica», выполнены автором лично. Главные направления исследований заданы научным руководителем доктором физико-математических наук, профессором И. И. Наркевичем. Постановка задач, обсуждение полученных результатов и их интерпретация выполнены совместно с соавторами опубликованных статей и

тезисов докладов.

Апробация результатов диссертации

Основные результаты, изложенные в диссертации, докладывались и обсуждались на:

- II, III и V Международных научных конференциях «Актуальные проблемы физики твердого тела» (Минск, 2005, 2007, 2011 гг.);

- Международных научно-технических конференциях «Автоматический контроль и автоматизация производственных процессов» (Минск, 2006, 2009 гг.);

- 3-rd, 4-th, 5-th International Conference «Physics of Liquid Matter: Modern Problems» (Kyiv, Ukraine, 2005, 2008, 2010);

- 13-th, 15-th, 18-th Annual Seminar: Nonlinear Phenomena in Complex Systems (Minsk, Belarus, 2006, 2008, 2011);

- 68, 69, 71–75 научно-технические конференции БГТУ (Минск, 2004, 2005, 2007–2011 гг.)

Опубликованность результатов диссертации

По теме диссертации опубликовано 18 научных работ (8,25 авторских листов), в том числе: 5 статей в рецензируемых научных изданиях, включенных в перечень ВАК (3,72 авторских листов), 5 статей в сборниках научных трудов, 5 статей в сборниках материалов международных и республиканских научных конференций, тезисы 3 докладов на международных научных конференциях. Общий объем опубликованного материала по теме диссертации составляет 62 страницы.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, пяти глав основной части и заключения. Полный объем диссертации составляет 113 страниц, в том числе 29 рисунков, и библиографический список на 10 страницах, включающий 90 наименований использованных источников и 18 наименований публикаций соискателя.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Первая глава содержит обзор литературы по теме диссертации. В ней кратко изложены основные подходы к описанию равновесных свойств молекулярных систем в газообразном, жидком и кристаллическом состояниях. Изложены различные методы получения уравнений состояния молекулярных систем: эмпирический, полуэмпирический и молекулярно-статистический методы, а также статистический метод условных распределений Ротта, который возник на основе метода коррелятивных функций Боголюбова – Борна – Грина – Кирквуда – Ивона (ББГКИ). Большое внимание уделено двухуровневому молекулярно-статистическому описанию равновесных свойств молекулярных систем, которое базируется на совместном использовании двух основных статистических направлений (метода коррелятивных функций и метода термодинамиче-

ских функционалов плотности). В этом подходе все коррелятивные функции условных распределений выражены через потенциалы средних сил.

Вторая глава посвящена статистическому моделированию и выводу приближенного уравнения состояния коррелированной конденсированной молекулярной системы. Математическая модель, которая определяет термодинамические свойства рассматриваемой статистической модели, описывается уравнениями:

$$\Omega = F - \mu N = U - TS - \mu N \equiv -pV, \quad U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{j \neq i}^M \varphi_{ij} n_{ij}, \quad (1)$$

$$n_{ij} = n + \frac{1 - \sqrt{1 + 4n(1-n)f_{ij}}}{2f_{ij}} \square K_{ij} n^2, \quad K_{ij} = n_{ij} / n^2, \quad (2)$$

$$S = -kM(n \ln n + (1-n) \ln(1-n)), \quad (3)$$

где $n = N/M$ – средняя концентрация числа N молекул на пространственной сетке из M равных микроячеек объемом ω , центры которых образуют гранецентрированную кубическую решетку (i и j – номера узлов, i и $j = 1, 2, \dots, M$); μ – химический потенциал системы; U – потенциальная часть внутренней энергии модели; φ_{ij} – средние значения одночастичных потенциалов средних сил; n_{ij} – двухъядерные числа заполнения пар микроячеек, которые определяют вероятность одновременного попадания двух частиц (молекул) в микроячейки ω_i и ω_j ; f_{ij} – среднее значение функции Майера $f(r)$ ($f(r) = \exp\{-\Phi(r)/(kT)\} - 1$), $\Phi(r)$ – потенциал Леннард-Джонса; K_{ij} – корреляционный коэффициент, зависящий от расстояния R между центрами двух соседних микроячеек (ω_i, ω_j) и температуры T ; S – комбинаторная энтропия N молекул, распределенных по M микроячейкам.

В приближении взаимодействия только с ближайшими соседями ($K_{ij} = K_1$, $\varphi_{ij} = \varphi_1$ для соседей, принадлежащих первой координационной сфере) внутренняя энергия системы примет вид:

$$U \square 6n^2 M K_1 \varphi_1 = -M \frac{A n^2}{2}, \quad A = -12K_1 \varphi_1, \quad (4)$$

где A – энергетический параметр.

Решение системы уравнений (1)–(4) относительно давления p приводит к достаточно простому по виду уравнению состояния модели конденсированной среды:

$$p = -\frac{\theta}{\omega} \ln(1-n) - \frac{A\omega}{2v^2} = -\frac{\theta}{\omega} \ln\left(1 - \frac{\omega}{v}\right) - \frac{A\omega}{2v^2}, \quad \theta = kT. \quad (5)$$

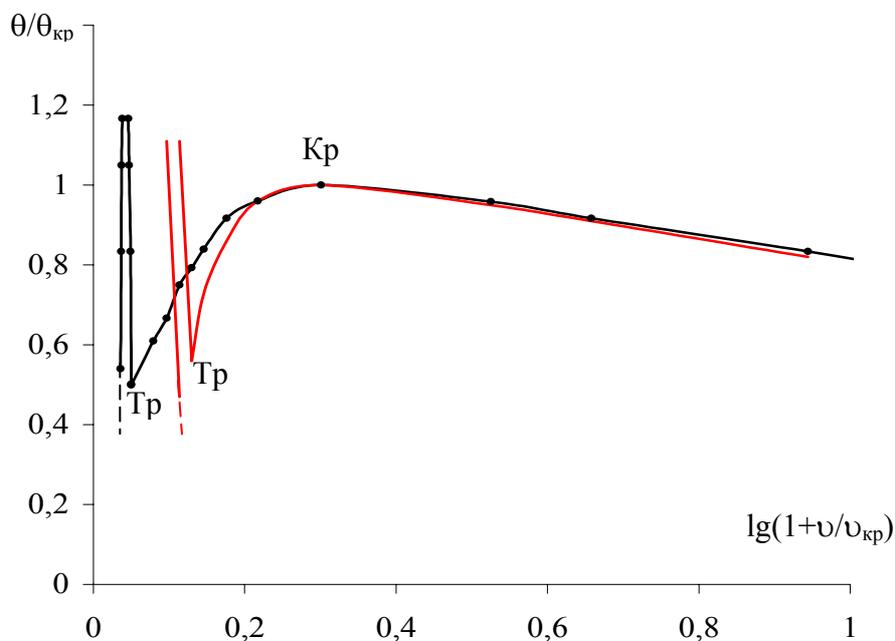
Уравнение (5), полученное статистически, содержит два параметра теории: объем ω микроячейки, который является аналогом «исключенного объема» в уравнении Ван-дер-Ваальса и энергетический параметр A , имеющий тот же смысл, что и параметр $a = A\omega/2$ в уравнении Ван-дер-Ваальса и параметр α в уравнении М. Планка. Однако в статистической модели параметры A и ω не

обязаны быть постоянными, тогда как в феноменологических уравнениях Ван-дер-Ваальса и М. Планка они считаются постоянными величинами.

Анализ результатов, полученных при численном решении на ЭВМ интегральных уравнений для потенциалов средних сил φ_{ij} показал, что в области существования твердого состояния вещества ветвь отталкивания потенциала средних сил φ оказывается менее «жесткой», чем у межмолекулярного потенциала Леннард-Джонса. Это возникает в результате усреднения потенциала $\Phi(r) = 4\varepsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$ по объемам ω_i и ω_j с помощью двухчастичных функций распределения, которые достаточно сильно локализованы в малой окрестности узлов решетки, т. е. центров микроячеек метода условных распределений. Этот эффект усреднения для потенциалов средних сил φ качественно учтем с помощью масштабных коэффициентов η и λ , которые введены в выражение для точечного межмолекулярного потенциала Леннард-Джонса, записанного в безразмерных переменных (расстояния r и R в единицах σ , а потенциал φ в единицах ε):

$$\varphi_1(R) \approx 4\eta \left(\frac{1}{(R \cdot \lambda)^{12}} - \frac{1}{(R \cdot \lambda)^6} \right). \quad (6)$$

Для построения приближенной теоретической фазовой диаграммы было построено семейство изотерм давления в области температур выше теоретической критической температуры и в области температур выше тройной точки, но ниже критической. После применения правила Максвелла были определены точки фазового перехода кристалл – жидкость и жидкость – газ. В результате получена теоретическая фазовая диаграмма $\theta - \nu$ (рисунок 1), которая для удобства восприятия выполнена в координатах $\theta/\theta_{кр} - \lg(1+\nu/\nu_{кр})$.



Точки – результаты данной работы; сплошная линия – экспериментальная фазовая диаграмма для аргона; Кр – критическая точка; Тр – тройная точка

Рисунок 1 – Фазовая диаграмма молекулярной системы

Сравнивая теоретическую рассчитанную диаграмму с экспериментальными данными по аргону, следует отметить, что получено качественное совпадение результатов для термодинамических параметров конденсированной среды. Относительные погрешности объемов кристаллизации и плавления в тройной точке составляют 2 % и 12 % соответственно, а величина $Z = p\upsilon/\theta$ в критической точке равна 0,250 (для аргона экспериментальное значение $Z = 0,292$).

Третья глава посвящена разработке методики определения зависимостей параметров единого уравнения состояния от термодинамических параметров статистико-вариационным методом.

Энергетический параметр A (формула (4)) в приближении взаимодействия только ближайших (первых) соседей выражается через корреляционный коэффициент $K_1 = n_{ij}/n^2$ и среднее значение потенциала $\varphi_1(R, \theta)$ средних сил метода условных распределений.

При статистическом получении аналитической функции, аппроксимирующей зависимость потенциала φ_1 от расстояния R ($R = \sqrt[6]{2}\omega^{1/3}$) при заданных значениях объема υ и температуры θ , учтем тот факт, что унарная функция распределения частиц в кристаллическом состоянии локализована в малой окрестности центров микроскопических ячеек объемом ω , т. е. вблизи узлов используемой кристаллической решетки. Профили сечений нормированных на единицу унарных коррелятивных функций $\hat{F}_{11}(x)$ для двух соседних микроячеек ω_i и ω_j схематично изображены на рисунке 2.

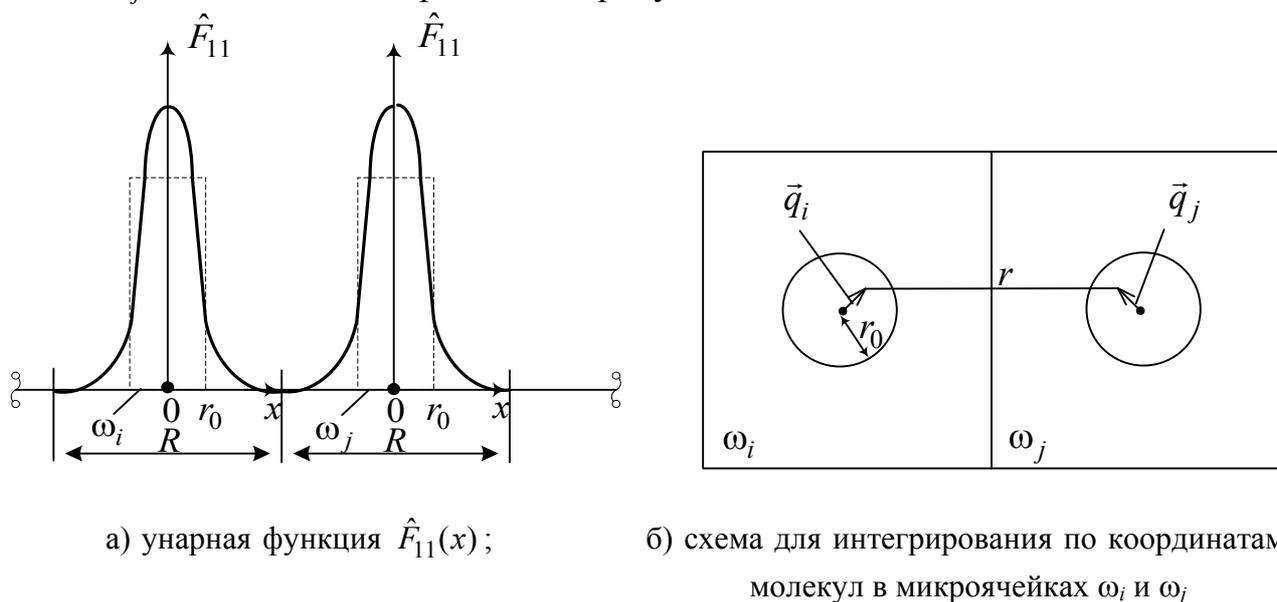


Рисунок 2 – Зависимости унарных функций \hat{F}_{11} от смещения x молекул из узлов решетки и схема для интегрирования при усреднении потенциала Леннард-Джонса

При определении приближенного среднего значения потенциалов $\varphi_1(R)$ средних сил, которые являются решением достаточно сложного замкнутого интегрального уравнения, выполним усреднение потенциала Леннард-Джонса, заменив нормированную функцию \hat{F}_{11} на ее среднее значение для соответ-

вующей сферической области радиуса r_0 , за пределами которой функцию \hat{F}_{11} можно полагать равной нулю. Это означает, что если модули радиус-векторов \vec{q}_i или \vec{q}_j , показанные на рисунке 2б, меньше r_0 , то функция $\hat{F}_{11}(\vec{q})$ равна своему среднему значению \hat{F}_{11}^* , определяемому из условия нормировки:

$$\int_{\omega_i} \hat{F}_{11}(\vec{q}_i) d\vec{q}_i = \hat{F}_{11}^* 4\pi r_0^3 / 3 = 1 \Rightarrow \hat{F}_{11}^* = 3 / (4\pi r_0^3). \quad (7)$$

В результате усреднения потенциала $\Phi(r)$ получим аппроксимирующее выражение для потенциала $\phi_1(R)$ с неизвестным параметром r_0 :

$$\begin{aligned} \phi_1(R) &= \int_{\omega_i} \int_{\omega_j} \Phi(r) \hat{F}_{11}(\vec{q}_i) \hat{F}_{11}(\vec{q}_j) d\vec{q}_i d\vec{q}_j = \\ &= 4 \left[\frac{1}{(R^2 - r_0^2)^6} + \frac{7,2r_0^2}{(R^2 - r_0^2)^7} + \frac{14,4r_0^4}{(R^2 - r_0^2)^8} + \frac{8,53r_0^6}{(R^2 - r_0^2)^9} - \frac{1}{(R^2 - r_0^2)^3} \right]. \end{aligned} \quad (8)$$

Для установления зависимости свободной энергии модели от вариационного параметра ω нужно предварительно установить функциональную зависимость параметра локализации r_0 от молекулярного объема υ . Для качественных предварительных расчетов воспользуемся экспоненциальной аппроксимирующей зависимостью вида $r_0 = R/2(1 - e^{-\beta\upsilon})$, которая удовлетворяет граничным условиям (при $\upsilon \rightarrow 0$, $r_0 \rightarrow 0$, а при $\upsilon \rightarrow \infty$, $r_0 \rightarrow R/2$). Тогда при $\beta = -\ln 0,8 = 0,22$ и $R = \sqrt[6]{2}$ ($\omega = 1$) получим значение $r_0 = 0,1R$. Это означает, что на линии плавления ($\upsilon \approx 1$, $\omega \approx 1$) амплитуда колебаний молекул составляет $\sim 10\%$ от параметра решетки, что согласуется с ранее проведенными численными расчетами и экспериментальными данными.

В результате были построены зависимости параметра A и свободной энергии F от концентрации $c = 1 - n$ вакансий (без учета корреляции, т. е. для $K_1 = 1$) и температуре $\theta = 1$ при разных значениях молекулярного объема υ в кристаллическом и жидком состояниях вещества. Из анализа полученных зависимостей установлено, что при фиксированных значениях температуры θ и молекулярного объема υ свободная энергия как функция параметра ω имеет минимум, что позволяет вариационным методом установить функциональную зависимость ω от термодинамических параметров.

На рисунке 3 изображены зависимости концентрации n и объема ω от молекулярного объема υ без учета корреляции при заданном значении температуры θ .

Дальнейшее развитие модели с целью количественного описания термодинамических свойств простых веществ и фазовых переходов в молекулярных системах возможно с помощью двухуровневого молекулярно-статистического подхода.

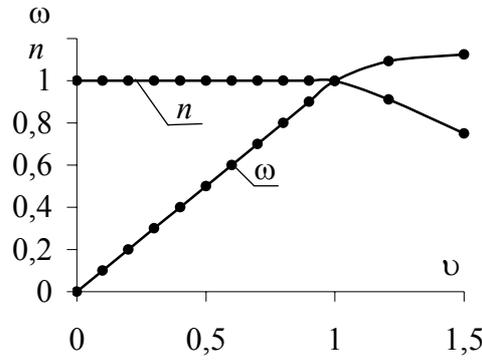


Рисунок 3 – Зависимости концентрации n и объема ω от молекулярного объема v при $\theta = 1$ и $K_1 = 1$

Четвертая глава посвящена усовершенствованной статистической модели молекулярной среды, которая с единых позиций описывает кристаллическое, жидкое и газообразное состояния вещества и является естественным развитием приближенной модели, рассмотренной во второй и третьей главах диссертации.

В рамках двухуровневого молекулярно-статистического подхода в первом модифицированном за счет учета вакансий F_{11} -приближении метода условных распределений свободная энергия однородной среды имеет следующий вид:

$$F \approx -\theta M \left[n \ln Q - \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^M (2n - n_{ij}^{aa}) \ln \left\langle \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \varphi_{ij}(\vec{q}_i) \right\} \right\rangle_i^* \right] + \theta M \left\{ \sum_{\mu=a, \epsilon} n_{\mu} \ln n_{\mu} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^M \sum_{\mu, \nu=a, \epsilon} n_{ij}^{\mu\nu} \ln \left(\frac{n_{ij}^{\mu\nu}}{n_i^{\mu} n_j^{\nu}} \right) \right\} + N \epsilon_k. \quad (9)$$

Здесь Q – величина, связанная с нормировочным множителем одночастичной функции распределения молекулы по объему микроячейки; n_{μ} – числа заполнения микроячеек частицами сорта μ , т. е. концентрация молекул n_a ($\mu = a$) и вакантных микроячеек n_{ϵ} ($\mu = \epsilon$); $n_{ij}^{\mu\nu}$ – двухъячеечные числа заполнения для пары микроячеек с номерами i и j , которые определяют вероятность того, что частица сорта μ ($\mu = a, \epsilon$) находится в микроячейке с номером i ($i = 1, 2, \dots, M$), а другая частица сорта ν ($\nu = a, \epsilon$) находится в микроячейке с номером j ($j = 1, 2, \dots, M$); $\varphi_{ij}(\vec{q}_i)$ – потенциал средних сил взаимодействия молекулы в микроячейке ω_i ($\vec{q}_i \subset \omega_i$) с молекулой, распределенной в микроячейке ω_j ; ϵ_k – среднее значение кинетической энергии одной молекулы системы, которое в классическом приближении равно $3kT/2$ (без учета вращательных и колебательных степеней свободы).

Потенциалы средних сил находятся в результате решения замкнутой системы интегральных уравнений, полученной после обрыва цепочки интегро-дифференциальных уравнений с учетом бинарных корреляций.

Для однородной системы ($n_a = n, n_{\epsilon} = 1 - n$) перепишем выражение (9) в виде, соответствующему уравнению (5):

$$F = kT \frac{N}{n} (n \ln n + (1 - n) \ln(1 - n)) - N \frac{An}{2} + N \epsilon_k. \quad (10)$$

Выражение для параметра A модели следует из сопоставления формул (9) и (10):

$$A = \frac{\theta}{n^2} \left[2n \ln Q - \sum_{i \neq j}^M (2n - n_{ij}^{aa}) \ln \left\langle \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \Phi_{ij}(\bar{q}_i) \right\} \right\rangle_i^* - \sum_{j \neq i}^M \sum_{\mu, \nu=a, b} n_{ij}^{\mu\nu} \ln \left(\frac{n_{ij}^{\mu\nu}}{n_i^\mu n_j^\nu} \right) \right]. \quad (11)$$

Полученное выражение (11) позволяет рассматривать параметр A как энергоэнтропийный, т. к. он учитывает вклад энергии взаимодействия молекул с учетом их бинарных корреляций во внутреннюю энергию и энтропию системы.

Наличие статистического выражения (9) для свободной энергии молекулярной системы позволяет получить единое уравнение состояния для кристаллического, жидкого и газообразного состояний вещества:

$$p = -\frac{\theta}{\omega} \ln \left(1 - \frac{\omega}{v} \right) - \frac{A\omega}{2v^2} - \frac{\omega^2}{2v^3} \left(\frac{\partial A}{\partial n} \right)_{\theta, \omega}, \quad (12)$$

где $\omega = \omega(\theta, v)$, $A = A(\theta, n)$, $n = \omega / v$.

Сопоставляя уравнение (12) с уравнением (5) для простой модели конденсированной среды, видим, что новое уравнение состояния помимо параметра A содержит производную от этого параметра по концентрации вакансий при фиксированных значениях температуры θ и объема ω микрочаек.

Для решения замкнутого интегрального уравнения нужно разработать методику расчета средней энергии взаимодействия одной молекулы со всеми остальными молекулами системы. В связи с этим выделим молекулу, которая находится в микрочаечке ω_i и имеет координату x на оси, проходящей через центры двух ближайших микрочаечек ω_i и ω_j . (начало оси x находится в центре микрочаечки ω_i). В явном виде в рамках метода условных распределений будем учитывать взаимодействие этой молекулы с молекулами, статистически распределенными по 12 объемам ω_j , центры которых образуют первую координационную сферу вокруг центра микрочаечки ω_i . Считаем, что все остальные молекулы системы создают некоторое среднее поле, которое является внешним по отношению к малой подсистеме молекул в 13 выделенных микрочаечках. Внешнюю часть системы, заключенную в бесконечно большом объеме V^* рассматриваем как сплошную среду, которая охватывает внутреннюю сферическую полость радиуса b , с центром в микрочаечке ω_i . Для молекулы с заданной координатой x в центральной микрочаечке ω_i выполним в сферической системе координат усреднение потенциала Леннард-Джонса по координатам второй молекулы (принцип суперпозиции). В результате получим выражение для потенциала взаимодействия выделенной молекулы с однородной молекулярной средой:

$$\Phi(x) = \frac{1}{v} \sum_{j=14}^M \omega \langle \Phi(\rho_j) \rangle = \frac{4}{v} (\Phi_{12}^*(x) - \Phi_6^*(x)), \quad (13)$$

$$\Phi_6^*(x) = \pi b \left(\frac{1}{(b-x)^2 (b+x)^2} + \frac{b^2 + 3x^2}{3(b+x)^3 (b-x)^3} \right), \quad (14)$$

$$\varphi_{12}^*(x) = \frac{\pi}{5} \left(\frac{2b(b^2 + x^2)(b^4 + 6b^2x^2 + x^4)}{(b-x)^8(b+x)^8} + \frac{(b-x)^9 + (b+x)^9}{9(b-x)^9(b+x)^9} \right). \quad (15)$$

При расчете потенциала $\varphi_{ij}(\vec{q}_i)$ средних сил взаимодействия выделенной молекулы в центральной микроячейке ω_i с частицами в 12 ближайших микроячейках ω_j решалось одно интегральное уравнение для потенциалов средних сил:

$$\exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \varphi_{ij}(\vec{q}_i) \right\} = \frac{n_{ij}^{aa}}{n} \left\langle \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \Phi(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|) \right\} \right\rangle_j^* + \frac{n_{ij}^{a6}}{n} \left\langle \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \varphi_{ij}(\vec{q}_i) \right\} \right\rangle_i^*. \quad (16)$$

Угловыми скобками $\langle \dots \rangle_j^*$ (или $\langle \dots \rangle_i^*$) в уравнении (16) обозначено усреднение, выполненное по объему микроячейки с номером j (или i) с помощью вспомогательных унарных функции $\hat{F}_{11}^*(\vec{q}_j)$ (или $\hat{F}_{11}^*(\vec{q}_i)$), нормированных на единицу:

$$\hat{F}_{11}^*(\vec{q}_j) = \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left(\sum_{k \neq i, j}^{13} \varphi_{jk}(\vec{q}_j) + \varphi(x_j) \right) \right\} / \int_{\omega_j} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left(\sum_{k \neq i, j}^{13} \varphi_{jk}(\vec{q}_j) + \varphi(x_j) \right) \right\} d\vec{q}_j. \quad (17)$$

Интегральное уравнение (16) для потенциала средних сил решалось численно итерационным методом. Сходимость итерационного процесса определялась по зависимости относительной погрешности двух последовательных решений уравнения (16) от номера итераций (рисунок 4). Параметр A и свободная энергия рассчитывались по формулам (11) и (10) соответственно.

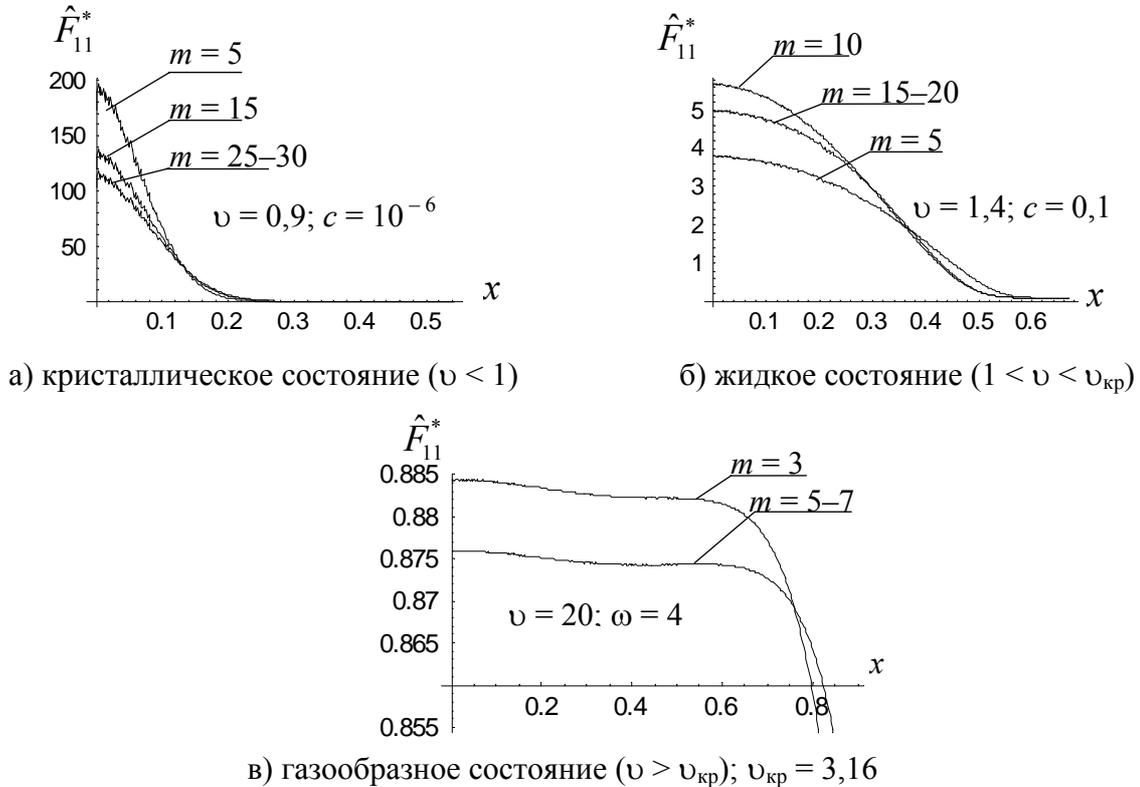
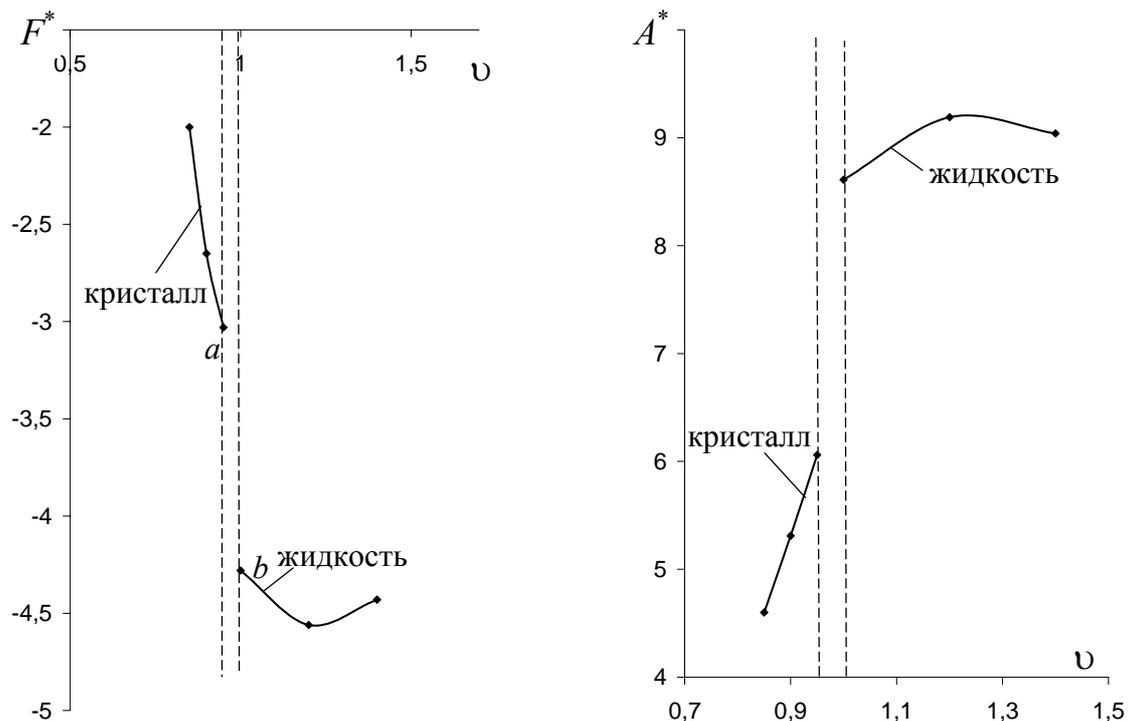


Рисунок 4 – Зависимость унарной функции от номера m итераций при $\theta = 1$ в различных агрегатных состояниях вещества

На рисунке 5 приведены участки изотермы ($\nu < 1,5$) свободной энергии F^* и энергоэнтропийного параметра A^* , приходящихся на одну молекулу ($F^* = F / N$, $A^* = A / N$), при температуре $\theta = 1$, которая лежит в интервале между экспериментальными температурами тройной и критической точек простых молекулярных систем с центральным взаимодействием. Эти изотермы имеют разрыв в малом интервале $\Delta\nu \approx 0,05$ левее объема $\nu = 1$, что можно интерпретировать как фазовый переход кристалл – жидкость (следует отметить, что для объемов ν в интервале $\Delta\nu$ интегральное уравнение не имеет решения).



а) – свободная энергия $F^*(\nu)$,

б) – энергоэнтропийный параметр $A^*(\nu)$

Рисунок 5 – Участки изотерм свободной энергии и энергоэнтропийного параметра при $\theta = 1$ в областях кристаллического и жидкого состояниях вещества

На рисунке 6 приведена зависимость свободной энергии F^* , приходящейся на одну молекулу, от объема $\nu > 1$ при температуре $\theta = 1$.

Участок изотермы на рисунке 6 является непрерывным, что согласуется с идеей Ван-дер-Ваальса о возможности непрерывного перехода от газа к жидкости и позволяет провести общую касательную, которая определяет точки c и d фазового перехода жидкость – газ.

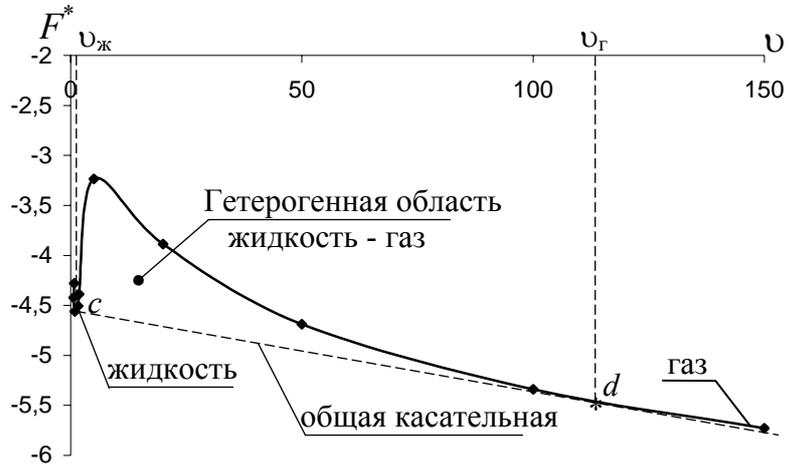


Рисунок 6 – Изотерма свободной энергии при $\theta = 1$ в областях жидкого и газообразного состояниях вещества ($v > 1$)

Пятая глава посвящена применению единой статистической модели кристаллического, жидкого и газообразного состояний для расчета вклада подсистемы вакансий в решеточную теплоемкость реального (дефектного) кристалла.

В области кристаллического состояния вещества функции распределения сильно локализованы в малой окрестности узлов кристаллической решетки, поэтому потенциальную энергию разложим на статическую энергию U_0 решетки с вакансиями и энергию U_k , связанную с колебательным движением частиц в области локализации вблизи узлов решетки:

$$U = U_0 + U_k. \quad (18)$$

С учетом взаимодействия каждой молекулы с молекулами, находящимися в 12 соседних микроячейках гранецентрированной решетки (приближение ближайших соседей), для потенциальной энергии U_0 воспользуемся приближенным выражением, которое использовалось в третьей главе:

$$U_0 \approx 6n^2 M \varphi_1 = \frac{6N}{n\nu^2} \left[\frac{1}{n^2\nu^2} - 2 \right], \quad (19)$$

где $\varphi_1 \approx \Phi(R) = \frac{1}{n^2\nu^2} \left(\frac{1}{n^2\nu^2} - 2 \right)$.

Тогда приближенное выражение для свободной энергии F кристалла с вакансиями примет следующий вид:

$$F \approx U_0 + U_k - TS_0 = \frac{\theta V}{\nu} \left[\ln n + \left(\frac{1}{n} - 1 \right) \ln(1 - n) \right] + \frac{6V}{\nu^3} \left(\frac{1}{n^3\nu^2} - \frac{2}{n} \right) + U_k. \quad (20)$$

В известных моделях решеточной теплоемкости кристаллов (Эйнштейна и Дебая) зависимость энергии от концентрации вакансий не учитывается вовсе. Поэтому предположим, что колебательная энергия U_k слабо зависит от концентрации n , и при варьировании выражения (20) по параметру n теории примем во внимание

зависимость статической энергии U_0 решетки от концентрации n . Выполнив варьирование по внутреннему параметру n теории, получено нелинейное относительно равновесной концентрации n уравнение. В результате получаем экспоненциальную зависимость для концентрации c вакансий:

$$c = 1 - n \exp\left(\frac{a}{\theta}\right), \quad a = \frac{6}{\nu^2} \left(2 - \frac{3}{n^2 \nu^2}\right) < 0 \quad \text{при } \nu < 1. \quad (21)$$

Известно, что молекулярная теплоемкость C_ν термодинамической системы при постоянном объеме рассчитывается по формуле

$$C_\nu = \left(\frac{\partial u}{\partial \theta}\right)_\nu = \left(\frac{\partial u_0}{\partial \theta}\right)_\nu + \left(\frac{\partial u_k}{\partial \theta}\right)_\nu. \quad (22)$$

Здесь u_0 – потенциальная энергия статической решетки, приходящейся на одну молекулу:

$$u_0 = \frac{U_0}{N} = \frac{6}{n\nu^2} \left(\frac{1}{n^2 \nu^2} - 2\right). \quad (23)$$

При фиксированном значении объема ν энергия u_0 зависит от концентрации n , которая зависит от температуры θ . Поэтому добавка ΔC_ν к колебательной решеточной теплоемкости кристалла определяется выражением:

$$\Delta C_\nu = \left(\frac{\partial u_0}{\partial \theta}\right)_\nu = \left(\frac{\partial u_0}{\partial n}\right)_{\nu, \theta} \left(\frac{dn}{d\theta}\right)_\nu. \quad (24)$$

Используя уравнение (21) и выражение (23) вычислим частные производные уравнения (24). После их подстановки в (24) получено выражение для добавки к колебательной теплоемкости бездефектного кристалла при постоянном объеме:

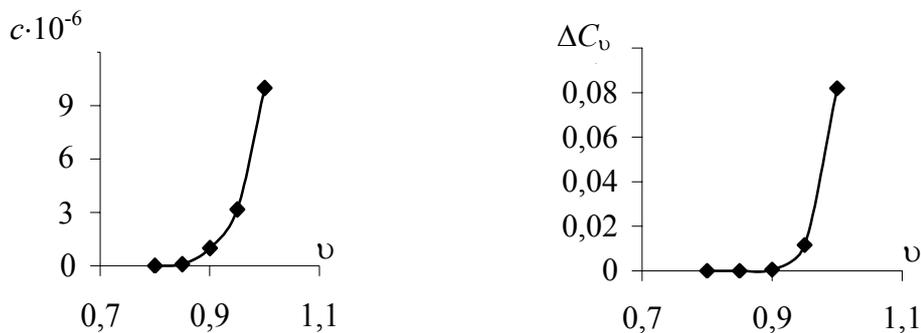
$$\Delta C_\nu = \frac{a^2}{\theta^2 n^2 \left[\exp(-a/\theta) + b/\theta\right]}, \quad b = \frac{36}{n^3 \nu^4} > 0. \quad (25)$$

Результаты численных расчетов при $\theta = 1$ для концентрации $c = 1 - n$, полученной в результате решения замкнутого интегрального уравнения (16) для потенциалов средних сил, приведены на рисунке 7а. Видно, что концентрация c вакансий мала в области сильно сжатого кристалла ($\nu = 0,8$; $c = 3,16 \cdot 10^{-9}$) и быстро возрастает с приближением к линии плавления кристалла ($\nu \rightarrow 1$; $c = 10^{-5}$).

Используя приближенную формулу (25) для добавки ΔC_ν к колебательной теплоемкости бездефектного кристалла и изображенную на рисунке 7а зависимость $c(\nu)$, получена зависимость добавки ΔC_ν от молекулярного объема ν (рисунк 7б).

Из рисунка 7б видно, что вклад подсистемы вакансий в решеточную теп-

лоемкость кристаллов практически равен нулю при $\nu < 0,9$ и резко увеличивается с приближением к линии плавления ($0,9 < \nu < 1$), что согласуется с экспериментальными данными для теплоемкости реальных кристаллов. При объеме $\nu \cong 1$ добавка ΔC_v составляет порядка 4% от классического значения молекулярной теплоемкости бездефектного одноатомного кристалла.



а) концентрация c вакансий

б) добавка ΔC_v к теплоемкости кристалла

Рисунок 7 – Зависимости концентрации c вакансий и добавки ΔC_v к колебательной теплоемкости бездефектного кристалла от молекулярного объема ν при температуре $\theta = 1$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. В рамках модифицированного (за счет учета подсистемы вакансий) F_{11} -приближения метода условных распределений разработана статистическая модель, описывающая равновесные свойства молекулярной среды с центральным взаимодействием молекул. В результате выполнено обобщение уравнения состояния М. Планка с двумя параметрами, которые в конденсированном состоянии вещества являются функциями термодинамических параметров (молекулярного объема ν и приведенной температуры θ). Предложены аппроксимационные формулы для энергетического параметра A и объема ω микроячеек и разработан вариационно-статистический метод их определения с учетом различного характера распределения молекул в кристаллическом, жидком и газообразном состояниях. Построена теоретическая фазовая диаграмма молекулярной системы. При сравнении с экспериментальной диаграммой для аргона обнаружено, что относительные погрешности объемов кристаллизации и плавления в тройной точке составляют 2 % и 12 % соответственно [1, 2, 6, 8, 11, 16].

2. В рамках двухуровневого молекулярно-статистического подхода, который базируется на методе условных коррелятивных функций и методе термодинамического функционала плотности, разработана единая статистическая модель молекулярной системы и получено всефазное уравнение состояния для кристалла, жидкости и газа. Получено статистическое выражение для параметра A , выраженного через потенциалы средних сил метода условных распределений. Этот параметр учитывает вклад энергии взаимодействия молекул с учетом их бинарных корреляций при распределении по объему системы, и в связи

с этим его следует рассматривать как энергоэнтропийный параметр развиваемой статистической теории [13, 15].

3. Разработана единая методика численного решения интегрального уравнения для потенциалов средних сил, которая в явном виде учитывает взаимодействие и корреляцию выделенной молекулы среды с ее ближайшим окружением, а влияние остальных молекул системы учитывается в приближении среднего поля [5, 17, 18].

4. Используя единую статистическую модель молекулярной среды получено выражение для вклада подсистемы вакансий в решеточную теплоемкость кристалла, который в области сильно сжатого кристалла практически равен нулю, а при приближении к линии плавления резко возрастает и составляет порядка 4 % от классического значения молекулярной теплоемкости бездефектного одноатомного кристалла [3, 4, 7, 9, 10, 12, 14].

Рекомендации по практическому использованию результатов

Практическая значимость полученных результатов определяется тем обстоятельством, что всефазное уравнение состояния является основой при исследовании любых равновесных и неравновесных процессов в системах, претерпевающих фазовые переходы. В частности, полученное всефазное уравнение состояния молекулярной среды с центральным взаимодействием может быть использовано для изучения тепловых и диффузионных процессов, в которых реализуются фазовые переходы кристалл – жидкость, жидкость – газ и кристалл – газ.

Кроме этого, разработанная молекулярно-статистическая модель может быть обобщена для описания свойств тонких молекулярных пленок, межфазных переходных слоев и систем с нецентральным взаимодействием, включая ионные конденсированные среды (твердые и жидкие электролиты).

Отдельные научные результаты диссертации в адаптированном виде включены в учебную программу по специальности 1-54 01 03 «Физико-химические методы и приборы контроля качества продукции» БГТУ, а в более широком варианте могут быть рекомендованы для студентов, обучающихся на физических факультетах университетов по теплофизическим специальностям в области физики конденсированного состояния вещества.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах,
включенных в перечень ВАК**

1. Наркевич, И. И. Изотермы всефазного уравнения состояния простых молекулярных систем в области фазового перехода кристалл–жидкость / И. И. Наркевич, Е. В. Фарафонтова // Труды БГТУ. Сер. VI. Физ.-мат. науки и информ. – 2004. – Вып. XII. – С. 67–69.
2. Наркевич, И. И. Применение вариационного метода для расчета параметров всефазного уравнения состояния модельной молекулярной конденсированной среды / И. И. Наркевич, А. В. Жаркевич, Е. В. Фарафонтова // Труды БГТУ. Сер. VI. Физ.-мат. науки и информ. – 2005. – Вып. XIII. – С. 74–76.
3. Наркевич, И. И. Молекулярно-статистическое описание теплоемкости кристаллов с тепловыми вакансиями. 1. Статистическая модель учета вклада подсистемы вакансий в решеточную теплоемкость кристаллов / И. И. Наркевич, А. В. Жаркевич, Е. В. Фарафонтова // ИФЖ. – 2010. – Т. 83. – № 2. – С. 394–402.
4. Фарафонтова, Е. В. Молекулярно-статистическое описание теплоемкости кристаллов с тепловыми вакансиями. 2. Численные расчеты вклада подсистемы вакансий в решеточную теплоемкость кристаллов / Е. В. Фарафонтова, И. И. Наркевич // ИФЖ. – 2011. – Т. 84, № 3. – С. 635–639.
5. Наркевич, И. И. Единая статистическая модель кристаллического, жидкого и газообразного состояний вещества / И. И. Наркевич, Е. В. Фарафонтова // Весці НАН Беларусі. Сер. физ.-мат. наук. – 2011. – № 3. – С. 71–79.

Статьи в сборниках научных трудов

6. Наркевич, И. И. Применение единого уравнения состояния для построения фазовой диаграммы молекулярной среды / И. И. Наркевич, Е. В. Фарафонтова // Труды БГТУ. Сер. VI. Физ.-мат. науки и информ. – 2006. – Вып. XIV. – С. 62–64.
7. Наркевич, И. И. Развитие классической статистической модели конденсированной молекулярной среды с целью расчета решеточной теплоемкости кристаллов / И. И. Наркевич, А. В. Жаркевич, Е. В. Фарафонтова // Труды БГТУ. Сер. VI. Физ.-мат. науки и информ. – 2006. – Вып. XIV. – С. 65–67.
8. Narkevich, I. Statistical model of the condensed media and it using for a description of phase transitions / I. Narkevich, E. Farafontova, A. Zharkevich // Nonlinear Dynamics and Applications: Proceedings of the Thirteenth Annual Seminar NPCSS'2006, Minsk, May 16–19, 2006. Вып. 13. – Минск: РИВШ, 2006. – Рр. 167–170.
9. Жаркевич, А. В. Учет корреляционного вклада в решеточную молекулярную теплоемкость кристалла с вакансиями / А. В. Жаркевич, Е. В. Фарафонтова,

И. И. Наркевич // Труды БГТУ. Сер. VI. Физ.-мат. науки и информ.– 2009. – Вып. XVII. – С. 45–47.

10. Наркевич, И. И. Численные расчеты вклада подсистемы вакансий в решеточную теплоемкость кристалла / И. И. Наркевич, Е. В. Фарафонтова, А. В. Магалинская // Труды БГТУ. Сер. VI. Физ.-мат. науки и информ. – 2011. – Вып. XIX. – С. 54–56.

Статьи в сборниках материалов научных конференций

11. Наркевич, И. И. Единое аналитическое уравнение состояния молекулярной конденсированной среды / И. И. Наркевич, А. В. Жаркевич, Е. В. Фарафонтова // Сборник трудов международной научной конференции. Актуальные проблемы физики твердого тела. 26–28 октября. Т. 2. – Мн: 2005. – С.342–344.
12. Наркевич, И. И. Статистическое описание вклада подсистемы вакансий в решеточную теплоемкость молекулярных кристаллов / И. И. Наркевич, А. В. Жаркевич, Е. В. Фарафонтова // Международная научно-техническая конференция «Автоматический контроль и автоматизация производственных процессов» // Материалы конференции – Мн., БГТУ – 2006. – С. 222–224.
13. Статистическое определение энергоэнтропийного параметра всефазного уравнения состояния простых молекулярных систем / А. К. Щекин, И. И. Наркевич, Е. В. Фарафонтова, А. Ю. Жуков // Автоматический контроль и автоматизация производственных процессов: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 28-29 октября 2009 г. – Мн.: БГТУ, 2009. – С. 105–108.
14. Жаркевич, А. В. Молекулярная теплоемкость кристалла с тепловыми вакансиями с учетом корреляции в заполнении частицами узлов кристаллической решетки / А. В. Жаркевич, Е. В. Фарафонтова, А. В. Магалинская // Автоматический контроль и автоматизация производственных процессов: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 28-29 октября 2009 г. – Мн.: БГТУ, 2009. – С. 108–112.
15. Наркевич, И. И. Единая модель конденсированной среды и ее применение для расчета вклада подсистемы вакансий в теплоемкость кристалла / И. И. Наркевич, Е. В. Фарафонтова // Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. докл. Междунар. науч. конф., 18-21 октября 2011 г., Минск – 2011. Т. 2. – С. 263–265.

Тезисы докладов

16. Narkevich, I. I. Application of M. Planck's equation of condition for description of phase transitions crystal–liquid, liquid–gas and crystal–gas / I. I. Narkevich, A. V. Zharkevich, E. V. Farafontova // 3rd International conference. Physics of liquid matter: modern problems. May 27-31. Abstracts. – Kyiv: 2005. – P. 84.
17. Narkevich, I. I. Development of the all-phase-state equation for crystal, liquid and gaseous phases of the simple molecular medium / I. I. Narkevich, A. V. Zharke-

- vich, E. V. Farafontova // 4 International conference. Physics of liquid matter: modern problems. May 23-26. Abstracts. – Kyiv: 2008. – P.109.
18. Narkevich, I. I. The All-phase State Equation of Simple Molecular Condensed Medium / I. I. Narkevich, E. V. Farafontova // International Conference Physics of Liquid Matter: Modern Problems. May 21-24, 2010. Kyiv. Abstracts. – 2010. – P. 130.

РЭЗІЮМЭ

Фарафонтава Алена Валер'еўна

Статыстычнае абгрунтаванне ўсяфазнага раўнання стану і яго прымяненне да апісання тэрмадынамічных уласцівасцяў простых малекулярных сістэм

Ключавыя словы: статыстычная мадэль, метады умоўных размеркаванняў, карэляцыйныя функцыі, патэнцыялы сярэдніх сіл, раўнанне стану, роўнаважныя ўласцівасці, фазавыя пераходы, малекулярная сістэма, агрэгатны стан.

Мэта работы – распрацоўка адзінай статыстычнай мадэлі для апісання мікра- і макраструктуры кандэнсаваных малекулярных сістэм, іх тэрмадынамічных характарыстык у розных агрэгатных станах і атрыманне ўсяфазнага раўнання стану рэчыва.

Для дасягнення пастаўленай у дысертацыі мэты выкарыстоўваюцца двухузроўневы малекулярна-статыстычны падыход да апісання раўнаважных уласцівасцяў малекулярных сістэм, статыстычны метады карэляцыйных функцый і варыяцыйна-статыстычны метады даследавання.

Пры дапамозе апраксімацыённага падыходу і варыяцыйна-статыстычнага метаду ўстаноўлена залежнасць двух параметраў набліжанага раўнання стану ад малекулярнага аб'ёму і тэмпературы ў вобласці крышталічнага і флюіднага станаў малекулярнага асяроддзя. На гэтай аснове праведзена абагульненне раўнання М. Планка.

У рамках двухузроўневага малекулярна-статыстычнага падыходу распрацавана статыстычная мадэль крышталю, вадкасці і газу. Атрыман статыстычны выраз для энэргаэнтрапійнага параметру тэорыі і выведзена ўсяфазнае раўнанне стану з улікам бінарных карэляцый.

Распрацавана адзіная метадыка рашэння замкнёнага інтэгральнага раўнання для патэнцыялаў сярэдніх сіл метаду умоўных размеркаванняў у галіне існавання крышталічнага і флюіднага станаў рэчыва. Пабудаваны ізатэрмы двух параметраў ўсяфазнага раўнання стану, а таксама свабоднай энэргіі пры тэмпературы паміж трайнай і крытычнай кропкамі.

Распрацавана метадыка вызначэння ўкладу падсістэмы вакансій у дэфектным крышталі ў малекулярную цеплаёмкасць і ўстаноўлена залежнасць гэтага ўкладу ад малекулярнага аб'ёму крышталю.

Атрыманае ўсяфазнае раўнанне стану малекулярнага асяроддзя з цэнтральным узаемадзеяннем можа быць выкарыстана для вывучэння цеплавых і дыфузійных працэсаў, у якіх рэалізуюцца фазавыя пераходы крышталю – вадкасць, вадкасць – газ і крышталю – газ. Распрацаваная малекулярна-статыстычная мадэль можа быць абагульнена да апісання ўласцівасцяў тонкіх малекулярных плёнак, міжфазавых пераходных слаёў і сістэм з нецэнтральным узаемадзеяннем, уключаючы іённае кандэнсаванае асяроддзе (цвёрдыя і вадкія электраліты).

РЕЗЮМЕ

Фарафонтова Елена Валерьевна

Статистическое обоснование всефазного уравнения состояния и его применение для описания термодинамических свойств простых молекулярных систем

Ключевые слова: статистическая модель, метод условных распределений, коррелятивные функции, потенциал средних сил, уравнение состояния, равновесные свойства, фазовые переходы, молекулярная система, агрегатное состояние.

Цель работы – разработка единой статистической модели для описания микро- и макроструктуры конденсированных молекулярных систем, их термодинамических характеристик в различных агрегатных состояниях и получение всефазного уравнения состояния вещества.

Для достижения поставленной в диссертации цели использовался двухуровневый молекулярно-статистический подход к описанию равновесных свойств молекулярных систем, статистический метод коррелятивных функций и вариационно-статистический метод исследования.

С помощью аппроксимационного подхода и вариационно-статистического метода установлена зависимость двух параметров приближенного уравнения состояния от молекулярного объема и температуры в области кристаллического и флюидного состояний молекулярной среды. На этой основе проведено обобщение уравнения М. Планка.

В рамках двухуровневого молекулярно-статистического подхода разработана статистическая модель кристалла, жидкости и газа. Получено статистическое выражение для энергоэнтропийного параметра теории и выведено всефазное уравнение состояния с учетом бинарных корреляций.

Разработана единая методика решения замкнутого интегрального уравнения для потенциалов средних сил метода условных распределений в области существования кристаллического и флюидного состояний вещества. Построены изотермы двух параметров всефазного уравнения состояния, а также свободной энергии при температуре между тройной и критической точками.

Разработана методика определения вклада подсистемы вакансий в дефектном кристалле в молекулярную теплоемкость и установлена зависимость этого вклада от молекулярного объема кристалла.

Полученное всефазное уравнение состояния молекулярной среды с центральным взаимодействием может быть использовано для изучения тепловых и диффузионных процессов, в которых реализуются фазовые переходы кристалл – жидкость, жидкость – газ и кристалл – газ. Разработанная молекулярно-статистическая модель может быть обобщена для описания свойств тонких молекулярных пленок, межфазных переходных слоев и систем с нецентральным взаимодействием, включая ионные конденсированные среды (твердые и жидкие электролиты).

SUMMARY

Farafontova Elena Valerievna

Statistical study all-phase-state equation and its application to describe the thermodynamic properties of simple molecular systems

Keywords: statistical model, conditional distributions method, correlation functions, mean force potential, state equation, equilibrium properties, phase transitions, molecular system, aggregative state

The purpose the theses is the development of a single statistical model for describe the micro- and macrostructure condensed molecular systems, their thermodynamic properties in various states of aggregation and to obtain all-phase-state equation of substance.

Two-level molecular-statistical approach to the description of equilibrium properties of molecular systems, the statistical method of correlation functions and variational-statistical method were used to attain the declared purpose.

With the approximations and the variational-statistical method established the dependence on molecular volume and temperature of two parameters the approximate state equation of the crystalline and fluid states of the molecular medium. Made a generalization of Planck's equation on this basis.

With the help of a two-level molecular-statistical approach a statistical model of the crystal, liquid and gas has been developed. A statistical formula for an energy-entropic parameter was obtained and the all-phase-state equation taking into account binary correlations were derived.

Single method of solving the closed integral equation for the potentials of mean force of the method of conditional distributions has been developed for the crystal and the fluid state of matter. Isotherms are constructed of two parameters of the all-phase-state equation as well as the free energy at a temperature between the triple and critical points.

Method for determining the contribution of the subsystem of vacancies in the molecular heat capacity of the defective crystal was developed and the dependence of this contribution from the molecular volume of the crystal was installed.

The all-phase-state equation of the molecular medium with the central interaction can be used to study the thermal and diffusion processes in which phase transitions of crystal - liquid, liquid - gas and crystal - gas are realized. The molecular-statistical model can be generalized to describe of the properties of thin molecular films, interfacial transition layers and systems with off-center interactions, including ion condensed matter (solid and liquid electrolytes)..