

ЕДИНАЯ МОДЕЛЬ КОНДЕНСИРОВАННОЙ СРЕДЫ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ РАСЧЕТА ВКЛАДА ПОДСИСТЕМЫ ВАКАНСИЙ В ТЕПЛОЕМКОСТЬ КРИСТАЛЛА

Наркевич И. И., Фарафонтова Е. В.

Белорусский государственный технологический университет
220050, Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова 13а

Введение. Разработка единой модели конденсированной среды, которая описывала бы свойства вещества в различных агрегатных состояниях, является одной из нерешенных проблем статистической физики. В рамках двухуровневого молекулярно-статистического подхода [1] разработана единая статистическая модель молекулярной среды [2], которая с единой точки зрения описывает кристаллическое состояние вещества с учетом тепловых вакансий и флюидное (жидкое и газообразное) состояние молекулярной системы с центральным взаимодействием молекул.

В данной работе разработанная модель используется для описания теплоемкости молекулярного кристалла с тепловыми вакансиями, который имеет гранецентрированную кубическую решетку. В результате получена зависимость добавки к решеточной теплоемкости бездефектного кристалла от молекулярного объема при фиксированной температуре.

Статистическая модель кристалла с тепловыми вакансиями. В методе условных распределений [3] весь объем V системы делится на M равных микроячеек объемом $\omega = V/M$. В первом модифицированном за счет вакантных микроячеек [1] F_{11} -приближении метода условных распределений учитываются только такие конфигурации системы N молекул, которые включают одночастичные заполнения микроячеек молекулами, при этом $M > N$ и следовательно, часть микроячеек не содержит молекул (вакантные микроячейки). В связи с этим объем микроячеек должен быть достаточно малым, чтобы вероятностью попадания двух молекул в одну микроячейку можно было пренебречь. Рассматривая объем ω как внутренний параметр теории, решается вариационная задача (принцип минимума свободной энергии системы) и находится зависимость ω от температуры $\theta = kT$ и молекулярного объема $\nu = V/N$.

В первом F_{11} -приближении метода условных распределений свободная энергия однородной молекулярной системы имеет следующий вид [1]:

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

Здесь Q – величина, связанная с нормировочной константой одночастичной функции распределения молекулы по объему микроячейки; n_{μ} или n_{ν} – числа заполнения одиночных микроячеек частицами сорта μ или ν , т. е. концентрации молекул ($\mu, \nu = a, n_a = N/M = n$) и вакантных микроячеек ($\mu, \nu = \epsilon, n_{\epsilon} = (M - N)/M = 1 - n$); $n_{ij}^{\mu\nu}$ – числа заполнения всевозможных пар микроячеек с номерами i и j , которые определяют вероятность того, что частица сорта μ ($\mu = a, \epsilon$) находится в микроячейке с номером i , а другая частица сорта ν ($\nu = a, \epsilon$) находится в микроячейке с номером j ($i, j = 1, 2, \dots, M$); $\varphi_{ij}(\mathbf{r}_i) \equiv \varphi_{ij}(\mathbf{r}_i^a)$ – одночастичный потенциал средних сил взаимодействия молекулы в микроячейке ω_i ($\mathbf{r}_i \subset \omega_i$) с молекулой, распределенной в микроячейке ω_j , которая с некоторой вероятностью является свободной (вакантной); ϵ_k – среднее значение кинетической энергии молекулы; угловыми

скобками $\langle \dots \rangle_i^*$ обозначено статистическое усреднение по координатам молекулы в микроячейке ω_i , выполненное с помощью нормированной на единицу вспомогательной одночастичной функции $\hat{F}_{11}^*(\mathbf{r}_i)$ [1].

Для одночастичных потенциалов средних сил $\varphi_{ij}(\mathbf{r}_i)$ используется интегральное уравнение, полученное в [2]:

$$\exp\left\{-\frac{1}{\theta}\varphi_{ij}(\mathbf{r}_i)\right\} = \frac{n_{ij}^{aa}}{n} \left\langle \exp\left\{-\frac{1}{\theta}\Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)\right\} \right\rangle_j^* + \frac{n_{ij}^{ab}}{n} \left\langle \exp\left\{-\frac{1}{\theta}\varphi_{ij}(\mathbf{r}_i)\right\} \right\rangle_i^*, \quad (2)$$

где $\Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ — парный межмолекулярный потенциал Леннард-Джонса.

Поскольку объем ω микроячейки (или концентрация $n = \omega / v$) является внутренним параметром теории, то в состоянии термодинамического равновесия

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \omega}\right)_{\theta, N, V} = 0. \quad (3)$$

Вариационное уравнение (3) с учетом решения (2) и (1) решалось численным методом.

Методика численного решения интегрального уравнения для потенциалов средних сил. При выполнении усреднения в уравнении (2) с помощью функции $\hat{F}_{11}^*(\mathbf{r}_i)$ нужно рассчитать энергию взаимодействия молекулы с остальными молекулами системы. Для этого выделим одну молекулу, которая находится в микроячейке ω_i и имеет координату x на оси, проходящей через центры двух ближайших микроячеек ω_i и ω_j . В явном виде в рамках модифицированного метода условных распределений будем учитывать взаимодействие этой молекулы с молекулами, статистически распределенными по 12 микрообъемам ω_j , центры которых образуют первую координационную сферу радиуса $R = \sqrt[3]{2}\omega^{1/3}$ гранецентрированной кубической решетки. Считаем, что все остальные молекулы системы создают некоторое среднее поле, которое является внешним по отношению к малой подсистеме из 13 выделенных микроячеек. Внешнюю часть системы, заключенную в бесконечно большом объеме $V^* = V - 13\omega$ рассматриваем как сплошную среду, которая охватывает внутреннюю сферическую полость радиуса b . Для молекулы с заданной координатой x в центральной микроячейке ω_i выполним суммирование, т. е. интегрирование потенциала Леннард-Джонса по координатам второй молекулы в объеме V^* (принцип суперпозиции). Используем сферическую систему координат с началом отсчета в центре микроячейки ω_i . В результате получим выражение для потенциала взаимодействия выделенной молекулы в микроячейке ω_i с однородной молекулярной средой в объеме V^* с концентрацией частиц $n_j = n$ ($n = N / M = \omega / v$):

$$\varphi(x) = \sum_{j=14}^M n_j \Phi(\rho_j) = \frac{1}{v} \sum_{j=14}^M \omega_j \Phi(\rho_j) = \frac{4}{v} \int_{V^*} \left(\frac{1}{\rho^{12}} - \frac{1}{\rho^6} \right) dV^* = \frac{4}{v} (\varphi_{12}^* - \varphi_6^*), \quad (4)$$

$$\varphi_6^* = \pi b \left(\frac{1}{(b-x)^2 (b+x)^2} + \frac{b^2 + 3x^2}{3(b+x)^3 (b-x)^5} \right), \quad (5)$$

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

Введем обозначение для интегрального множителя первого слагаемого уравнения (2):

$$\exp\left\{-\frac{\varphi_a(\rho, \varphi, \theta)}{\theta}\right\} = \left\langle \exp\left\{-\frac{1}{\theta}\Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)\right\} \right\rangle_j^* = \int_{\omega_j} \exp\left\{-\frac{\Phi(r)}{\theta}\right\} \hat{F}_{11}^*(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j, \quad r = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|, \quad (7)$$

где ρ, φ, θ – координаты используемой сферической системы.

Пренебрегая в первом приближении угловой зависимостью потенциалов средних сил, используем приближенное уравнение для радиальной зависимости $\varphi(\rho)$ потенциала $\varphi_{ij}(\mathbf{r}_i)$:

$$n \exp \left\{ -\frac{\varphi(\rho)}{\theta} \right\} = n_{aa} \exp \left\{ -\frac{\varphi_a(\rho)}{\theta} \right\} + n_{av} \left\langle \exp \left\{ -\frac{\varphi(\rho)}{\theta} \right\} \right\rangle_i^* \quad (8)$$

Интегральное уравнение (8) решалось численно итерационным методом.

Вклад подсистемы вакансий в решеточную теплоемкость кристалла. Зависимость равновесной концентрации c вакансий кристалла ($c = 1 - n$) от молекулярного объема ν при заданной температуре θ приведена на рис. 1 а. В расчетах температура и объемы обезразмерены с помощью параметров ϵ и σ потенциала Леннард-Джонса. Температура $\theta = 1$ находится между температурами тройной ($\theta = 0,70$) и критической ($\theta = 1,26$) точек простых систем.

Из рис. 1 а видно, что концентрация c вакансий мала в области сильно сжатого кристалла ($\nu = 0,8$; $c = 3,16 \cdot 10^{-9}$) и быстро возрастает при приближении к линии плавления кристалла ($\nu \approx 1$, $c = 10^{-5}$).

Используя формулу (15) из [2] для добавки ΔC_ν к колебательной теплоемкости бездефектного кристалла при постоянном объеме

$$\Delta C_\nu = \frac{a^2}{\theta^2 n^2 [\exp(-a/\theta) + b/\theta]}, \quad a = \frac{6}{\nu^2} \left(2 - \frac{3}{n^2 \nu^2} \right), \quad b = \frac{36}{n^3 \nu^4} \quad (9)$$

и изображенную на рис. 1 а зависимость $c(\nu)$ получается зависимость добавки ΔC_ν от молекулярного объема ν , которая приведена на рис. 1 б.

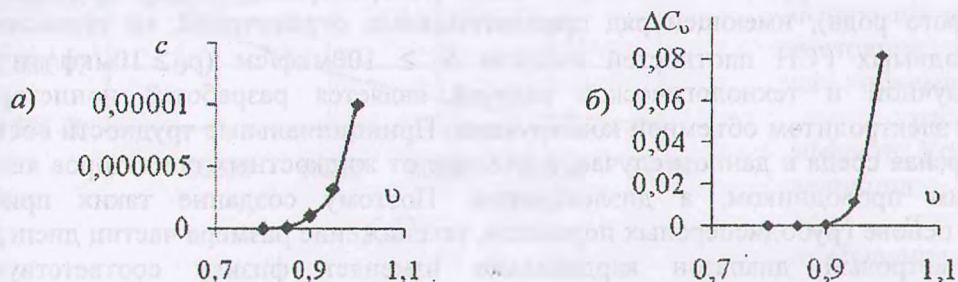


Рис. 1. Зависимости концентрации c вакансий (а) и добавки ΔC_ν к колебательной теплоемкости бездефектного кристалла (б) от объема ν при $\theta = 1$

Из рис. 1 б видно, что вклад подсистемы вакансий в решеточную теплоемкость кристаллов практически равен нулю при $\nu < 0,9$ и резко возрастает при приближении к линии плавления ($0,9 < \nu < 1$). При объеме $\nu \approx 1$ добавка ΔC_ν составляет порядка 4 % от классического значения молекулярной теплоемкости бездефектного одноатомного кристалла.

Заключение. Впервые в практике применения методов статистической физики с помощью единой статистической модели молекулярной конденсированной среды проведены численные расчеты для вклада подсистемы вакансий в решеточную теплоемкость молекулярного кристалла.

[1] И.И. Наркевич. Молекулярно-статистическая теория неоднородных конденсированных сред: Дис. ... д-ра. физ.-мат. наук. СПб. (1993). 242 л.

[2] Е.В. Фарафонтова, И.И. Наркевич. ИФЖ 84, 3, 635 (2011).

[3] Л.А. Ротт. Статистическая теория молекулярных систем. Наука, М. (1979). 280 с.