

# ПРИМЕНЕНИЕ ЕДИНОЙ МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ВЕЩЕСТВА ДЛЯ ОПИСАНИЯ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА КРИСТАЛЛ–ЖИДКОСТЬ

Наркевич И. И., Фарафонтова Е. В.

Белорусский государственный технологический университет  
220006, Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова 13а  
E-mail: farafontova@belstu.by

В рамках двухуровневого молекулярно-статистического подхода [1] разработана единая статистическая модель кристалла, жидкости и газа, которая описывает кристаллическое состояние вещества с учетом тепловых вакансий и жидкое состояние молекулярной системы с центральным взаимодействием молекул.

Свободная энергия единой статистической модели однородной молекулярной системы определяется по формуле:

$$F = -\theta \ln Q_N + Nf_p = N(f_q + f_p), \quad f_q = \frac{\theta}{n} (n \ln n + (1-n) \ln (1-n)) - \frac{An}{2}. \quad (1)$$

где  $f_q$  и  $f_p$  – конфигурационная и импульсная части свободной энергии, приходящиеся на одну молекулу,  $Q_N$  – конфигурационный интеграл в  $F_{11}$ -приближении метода условных распределений [2],  $\theta = kT$  – приведенная температура;  $k$  – постоянная Больцмана;  $N$  – число молекул системы;  $n = N/M$  – концентрация молекул на пространственной сетке из  $M$  равных ячеек, на которые мысленно разделен весь объем  $V$  системы ( $\omega_i = \omega = V/M$ ,  $i = 1, 2, \dots, M$ ),  $A$  – энтрогэнтропный параметр, выражение для которого имеет следующий вид [3]:

$$A = \frac{\theta}{n^2} \left[ 2n \ln Q - \sum_{j \neq i}^M (2n - n_{ij}^{aa}) \ln \left\langle e^{-\varphi_{ij}(\bar{q}_{ij})/\theta} \right\rangle_i^* \right] - \frac{\theta}{n^2} \left[ \sum_{j \neq i}^M \sum_{\mu, \nu = a, \epsilon} n_{ij}^{\mu\nu} \ln \left( \frac{n_{ij}^{\mu\nu}}{n_\mu n_\nu} \right) \right]. \quad (2)$$

Здесь  $Q = Q_i$  – величина, обратная одинаковым нормировочным множителям в выражениях для нормированных унарных функций  $\hat{F}_{11}(\bar{q}_i) = Q^{-1} \exp\{-\sum_{i \neq j}^M \varphi_{ij}(\bar{q}_i)/\theta\}$ ,

описывающих распределение молекул в ячейках объемами  $\omega_i$ ;  $n_\mu$  или  $n_\nu$  – числа заполнения ячеек частицами сорта  $\mu$  или  $\nu$ , т. е. концентрации молекул ( $\mu, \nu = a, n_a = N/M = n$ ) и вакантных ячеек ( $\mu, \nu = \epsilon, n_\epsilon = (M-N)/M = 1-n$ );  $n_{ij}^{\mu\nu}$  – двухъячеечные числа заполнения для всевозможных пар ячеек ( $i, j = 1, 2, \dots, M$ );  $\varphi_{ij}(\bar{q}_{ij})$  – потенциал средних сил взаимодействия молекулы в ячейке  $\omega_i$  ( $\bar{q}_i \subset \omega_i$ ) с молекулой, распределенной в ячейке  $\omega_j$ , принадлежащей разным координационным сферам; угловыми скобками  $\langle \dots \rangle_i^*$  обозначено статистическое усреднение по координатам молекулы в ячейке  $\omega_i$ , выполненное с помощью вспомогательной нормированной на единицу унарной функции  $\hat{F}_{11}^*(\bar{q}_i)$ :

$$\hat{F}_{11}^*(\bar{q}_i) = \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{k \neq i, j}^M \varphi_{ik}(\bar{q}_i) \right\} / \int_{\omega_i} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{k \neq i, j}^M \varphi_{ik}(\bar{q}_i) \right\} d\bar{q}_i. \quad (3)$$

Потенциалы средних сил  $\varphi_m(\rho_i^k)$  взаимодействия с молекулами, распределенными в ячейках первой ( $m = 1$ ) и второй ( $m = 2$ ) координационных сфер по отношению к центру ячейки  $\omega_i$ , получены численно в результате решения системы интегральных уравнений для

потенциалов средних сил [4]:

$$\exp \left\{ -\frac{\Phi_m(\rho_i^k)}{\theta} \right\} = \frac{n_m^{aa}}{n} \int_{\omega_j} \exp \left\{ -\frac{\Phi(r_{ij})}{\theta} \right\} \hat{F}_{11}^{*(m)}(\bar{q}_j) d\bar{q}_j + \frac{n_m^{ae}}{n} \int_{\omega_i} \exp \left\{ -\frac{\Phi_m(\rho_i^k)}{\theta} \right\} \hat{F}_{11}^{*(m)}(\bar{q}_i) d\bar{q}_i, \quad (4)$$

где  $\Phi(r_{ij})$  – потенциал взаимодействия Леннард–Джонса,  $\rho_i^k$  – модули векторов  $\bar{q}_{ij}$ , т. е. расстояния от молекулы в ячейке  $\omega_i$  до центров ячеек  $\omega_j$ . При записи формулы (4) сделано предположение, что потенциалы средних сил  $\Phi_{ij}(\bar{q}_{ij})$  слабо зависят от ориентации векторов  $\bar{q}_{ij}$  в пределах ячейки  $\omega_i$ , поэтому искомые потенциалы  $\Phi_m$  ( $m = 1, 2$ ) считаются зависящими только от модулей векторов  $\bar{q}_{ij}$ , т. е. от  $\rho_i^k$ .

Потенциал взаимодействия Леннард–Джонса достаточно короткодействующий, поэтому взаимодействие с молекулами в ячейках, центры которых принадлежат третьей ( $m = 3$ ) и четвертой ( $m = 4$ ) координационным сферам описывается с помощью средних потенциалов  $\bar{\Phi}_3$  и  $\bar{\Phi}_4$ . Эти потенциалы рассчитываются аналитически, путем усреднения потенциала Леннард–Джонса по сферам радиуса  $r_0$  с помощью аппроксимирующих унарных функций  $\hat{F}_{11}^*$ , которые постоянны внутри этих сфер и равны нулю в остальных точках ячеек [5]:

$$\bar{\Phi}(\rho) = \frac{4}{v} \left( \frac{1}{(\rho^2 - r_0^2)^6} + \frac{7,2r_0^2}{(\rho^2 - r_0^2)^7} + \frac{14,4r_0^4}{(\rho^2 - r_0^2)^8} + \frac{8,53r_0^6}{(\rho^2 - r_0^2)^9} - \frac{1}{(\rho^2 - r_0^2)^3} \right), \quad (5)$$

где  $\rho$  – расстояние от выделенной молекулы в ячейке  $\omega_i$  до центров ячеек, принадлежащих третьей и четвертой координационным сферам;  $v = V/N$  – молекулярный объем.

Взаимодействие с молекулами, распределенными в ячейках всех остальных координационных сфер ( $m \geq 5$ ), описывается с помощью потенциала  $\Phi(x)$ , который рассчитан в приближении сплошной среды по принципу суперпозиции [6]:

$$\Phi(x) = \sum_{k=56}^M n_k \langle \Phi(\rho_k) \rangle = \frac{1}{v} \sum_{k=56}^M \omega \langle \Phi(\rho_k) \rangle = \frac{4}{v} \int_{V^*} \left( \frac{1}{\rho^{12}} - \frac{1}{\rho^6} \right) dV^* = \frac{4}{v} (\Phi_{12}^*(x) - \Phi_6^*(x)), \quad (6)$$

$$\Phi_{12}^*(x) = \frac{\pi}{5} \left( \frac{2b(b^2 + x^2)(b^4 + 6b^2x^2 + x^4)}{(b-x)^8(b+x)^8} + \frac{(b-x)^9 + (b+x)^9}{9(b-x)^9(b+x)^9} \right), \quad (7)$$

$$\Phi_6^*(x) = \pi b \left( \frac{1}{(b-x)^2(b+x)^2} + \frac{b^2 + 3x^2}{3(b+x)^3(b-x)^3} \right), \quad (8)$$

где  $x$  – модуль радиус-вектора  $\bar{q}_i$  в ячейке  $\omega_i$ ,  $V^* = V - V_n = V - 4/3\pi b^3$  ( $V_n$  – объем сферической области радиуса  $b$ , в которой находятся ячейки четырех координационных сфер).

В результате для величины  $Q$ , определяющей нормировку унарной функции, получим:

$$Q = \int_{\omega_i} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{j \neq i}^M \varphi_{ij}(\bar{q}_{ij}) \right\} d\bar{q}_i \int_{\omega_i} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[ \sum_{k=1}^{M_1} \varphi_1(\rho_i^k) + \sum_{k=1}^{M_2} \varphi_2(\rho_i^k) + \sum_{k=1}^{M_3} \bar{\varphi}_3(\rho_i^k) + \sum_{k=1}^{M_4} \bar{\varphi}_4(\rho_i^k) + \varphi(x) \right] \right\} d\bar{q}_i. \quad (9)$$

Здесь  $M_m$  – число ячеек, центры которых принадлежат сфере с номером  $m$  ( $m = 1, 2, 3, 4$ ). Для гранцентрированной кубической решетки  $M_m = 12, 6, 24, 12$ .

Системы интегральных и алгебраических уравнений (4)–(8) решены численно для разных температур  $\theta$  и молекулярных объемов  $\nu$ . В узкой области молекулярных объемов вблизи  $\nu = 1$  решения интегральных уравнений для потенциалов средних сил методом итераций не найдено. По результатам расчетов построены три изотермы конфигурационной части свободной энергии, приходящейся на одну молекулу системы (рис. 1).

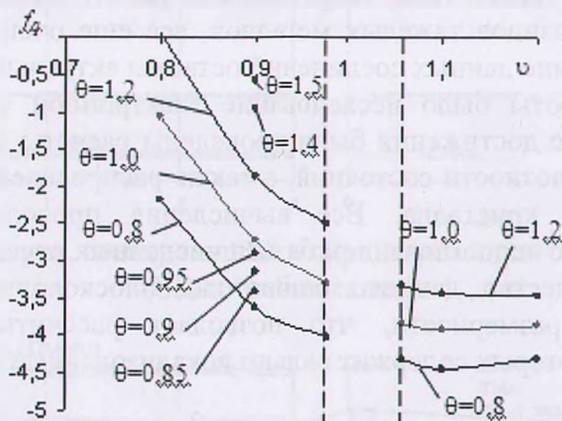


Рис. 1. Изотермы конфигурационной части свободной энергии при разных температурах

Отсутствие решения интегральных уравнений вблизи  $\nu = 1$  означает, что в этой области молекулярная система не может находиться в однородном (гомогенном) состоянии, т. е. имеет место фазовый переход кристалл – жидкость.

- [1] И.И. Наркевич. Молекулярно-статистическая теория неоднородных конденсированных сред: дис. ... д-ра. физ.-мат. наук. СПб. (1993). 242 с.
- [2] Л.А. Ротт. Статистическая теория молекулярных систем. Наука, М. (1979). 280 с.
- [3] И.И. Наркевич, Е. В. Фарафонтова. Вести НАН Б. Сер. физ.-мат. наук, **3**, 71 (2011).
- [4] И.И. Наркевич, Е. В. Фарафонтова. Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. докл. Междунар. науч. конф., 18–21 окт. 2011 г., Минск, **2**, 263 (2011).
- [5] И.И. Наркевич, Е.В. Фарафонтова, В.Б. Клышко. Труды БГТУ. Сер. физ.-мат. науки и информатика, **6** (170), 41 (2014)
- [6] И.И. Наркевич, Е. В. Фарафонтова. Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. докл. Междунар. науч. конф., 15–18 окт. 2013 г., Минск, **3**, 28 (2011)