

ИССЛЕДОВАНИЕ ВНУТРЕННЕГО МОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛЯ В КРИСТАЛЛЕ С ТЕПЛОВЫМИ ВАКАНСИЯМИ

Наркевич И. И., Фарафонтова Е. В.

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

Введение. Ранее, в рамках молекулярно-статистического двухуровневого подхода [1], который базируется на одновременном использовании метода коррелятивных функций ББГКИ, метода условных распределений Ротта [2] и метода термодинамических потенциалов, была разработана статистическая модель молекулярной системы с центральным взаимодействием, и было получено универсальное уравнение состояния для кристалла, жидкости и газа [3]:

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

Это уравнение содержит два параметра. Геометрический параметр, равный объему ω микроячеек, на которые мысленно разделен весь объем V системы, причем их число M больше числа N молекул ($V = M\omega$, $M - N$ – число вакантных микроячеек). Вторым параметром A является энтропийный параметр, в отличие от энергетического параметра в теории Ван-дер-Ваальса, поскольку содержит информацию о статистическом распределении молекул по микроячейкам гипотетической решетки, образованной совокупностью микроячеек объемом ω .

В кристаллическом состоянии, когда концентрация числа вакансий чрезвычайно мала (вплоть до температуры плавления) [4] эта гипотетическая решетка имеет реальный физический смысл. Однако после плавления кристалла происходит исчезновение дальнего порядка в расположении молекул (атомов), что с неизбежностью предполагает ликвидацию представления о кристаллической решетке.

В развиваемом вариационно-статистическом подходе при движении к линии плавления, параллельно с увеличением концентрации вакансий (хотя и незначительным) [5], увеличивается так называемый «свободный» объем в конденсированном состоянии [4]. Это происходит за счет увеличения размеров микроячеек ($\omega = f(v, T)$), что обусловлено общим увеличением средних расстояний между соседними молекулами (атомами) в результате теплового расширения реального кристалла. При этом, в полном соответствии с идеями, изложенными в книге Я. И. Френкеля «Кинетическая теория жидкостей» происходит делокализация унарной функции распределения, поскольку ее значения на границах гипотетической решетки после плавления изменяются скачком от практически нулевого значения в кристалле до значений, которые по порядку величины сравнимы со значениями функции распределения в центрах микроячеек. Таким образом, в разработанной статистической модели [3] учитываются оба механизма, описанные в [4] и влияющие на исчезновение дальнего порядка при плавлении. В результате с единой статистической позиции рассчитана изотерма свободной энергии в области перехода кристалл – жидкость [3, 5], что является практической реализацией идеи Я. И. Френкеля о принципиально возможном непрерывном переходе из твердого кристаллического состояния в жидкое аморфное. Остается показать, что такой непрерывный переход неизбежно связан с рядом промежуточных неустойчивых состояний, прототипом которого является теоретически мыслимый (т. е. виртуальный), но реально не осуществимый или, вернее, осуществимый

лишь в ограниченной степени переход из жидкого состояния в газообразное по одной из изотерм теории Ван-дер-Ваальса.

Для решения этого вопроса необходимо разработать методику расчета характеристик молекулярного поля, созданного внутри сферической оболочки радиуса b ближайшим окружением некоторой выделенной молекулы, отвечающим за ближний порядок к кристалле и жидкости, и остальными молекулами системы, находящимися за пределами этой оболочки.

Расчет потенциала молекулярного поля внутри сферической полости, созданного однородной средой с учетом вакантных (свободных) микроячеек статистической модели. При расчете энергии взаимодействия выделенной молекулы с координатой x (точка O^*) в объеме ω_i (рис. 1 а) с окружающей ее молекулярной средой в явном виде будем учитывать взаимодействие этой молекулы с молекулами, статистически распределенными по микроячейкам ω_j метода условных распределений, центры которых образуют первую и вторую координационные сферы грансцентрированной решетки. Все центры этих микроячеек находятся внутри сферической полости радиуса b ($j = 2, \dots, 19$). Считаем, что все остальные молекулы системы создают некоторое среднее молекулярное поле, которое является внешним по отношению к малой подсистеме молекул в сферической полости.

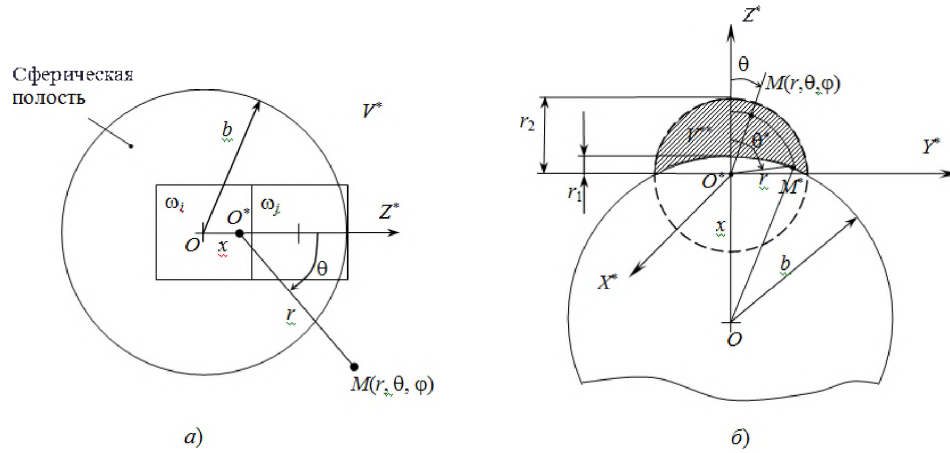


Рис. 1. Схема для выполнения усреднения потенциала взаимодействия молекулы, находящейся в микроячейке ω_i , с молекулой в положении $M(r, \theta, \varphi)$, распределенной равномерно по объему

Применив принцип суперпозиции и усреднив потенциал Леннард-Джонса $\Phi(r)$ по объему $V^* = V - 4/3\pi b^3$ в сферической системе координат ($r_j \rightarrow r$), получаем выражение для потенциала $\phi^*(x)$ молекулярного поля внутри сферической полости радиуса b [3], который записан с использованием безразмерных (параметрами σ и ϵ потенциала Леннард-Джонса) расстояний и энергии взаимодействия (n_j – концентрация молекул вблизи микроячейки ω_j ($j > 20$), v – молекулярный объем):

$$\phi^*(x) = \sum_{j=20}^M n_j \langle \Phi(r_j) \rangle = \frac{1}{v} \iiint_{V^*} \Phi(r) dV^* = \frac{4}{v} (\phi_{12}^*(x) - \phi_6^*(x)), \quad (2)$$

$$\phi_{12}^*(x) = \frac{\pi}{5} \left(\frac{2b(b^2 + x^2)(b^4 + 6b^2x^2 + x^4)}{(b-x)^8(b+x)^8} + \frac{(b-x)^9 + (b+x)^9}{9(b-x)^9(b+x)^9} \right), \quad (3)$$

$$\phi_6^*(x) = \pi b \left(\frac{1}{(b-x)^2(b+x)^2} + \frac{b^2 + 3x^2}{3(b+x)^3(b-x)^3} \right). \quad (4)$$

Рассчитывая энергию выделенной молекулы с молекулами в объеме V^* , следует учесть наличие корреляции между молекулой внутри сферы радиуса b и остальными молекулами, которые находятся вблизи границы сферической полости радиуса b . В связи с этим учтем, что радиальная функция имеет область значений $r < \sigma$ (σ – параметр Леннард-Джонса), в которой ее значения практически равны нулю. Поэтому при приближении выделенной молекулы с координатой x к границе сферической полости с радиусом b следует в объеме V^* , вырезать объем V^{**} , заключенный между сферой радиуса b и сферой радиуса σ (рис. 1 б). В этом объеме плотность вероятности найти молекулу практически равна нулю. Поэтому выполняя усреднение потенциала $\Phi(r)$, нужно исключить интегрирование по объему V^{**} , а это означает, что от потенциала $\varphi^*(x)$ следует вычесть результат усреднения $\Phi(r)$ по объему V^{**} ($\varphi^{**}(x) = 4(\varphi_{12}^{**}(x) - \varphi_6^{**}(x))/v$):

$$\varphi(x) = \varphi^*(x) - \varphi^{**}(x) = \frac{4}{v}(\varphi_{12}^*(x) - \varphi_6^*(x)) - \frac{4}{v}(\varphi_{12}^{**}(x) - \varphi_6^{**}(x)), \quad (5)$$

$$\varphi_6^{**}(x) = 2\pi \left[-\frac{1}{3} \left(1 - \frac{1}{(b-x)^3} \right) - \frac{1}{4x} \left(1 - \frac{1}{(b-x)^2} \right) \right] - 2\pi \left[\frac{1}{8} \left(1 - \frac{1}{(b-x)^4} \right) \left(x - \frac{b^2}{x} \right) \right], \quad (6)$$

$$\varphi_{12}^{**}(x) = 2\pi \left[-\frac{1}{9} \left(1 - \frac{1}{(b-x)^9} \right) - \frac{1}{16x} \left(1 - \frac{1}{(b-x)^8} \right) \right] - 2\pi \left[\frac{1}{20} \left(1 - \frac{1}{(b-x)^{10}} \right) \left(x - \frac{b^2}{x} \right) \right]. \quad (7)$$

Численные расчеты потенциала среднего поля однородного кристалла с тепловыми вакансиями. Численные расчеты потенциала взаимодействия молекулы в сферической полости с окружающей средой выполнены с помощью разработанной программы в компьютерной системе Mathematica.

На рис. 2 представлены графики потенциалов $\varphi^*(x)$, $\varphi^{**}(x)$ и потенциала $\varphi(x)$ результирующего молекулярного поля внутри сферической полости радиуса b с учетом корреляции между молекулой в полости и остальными молекулами вблизи ее границы.

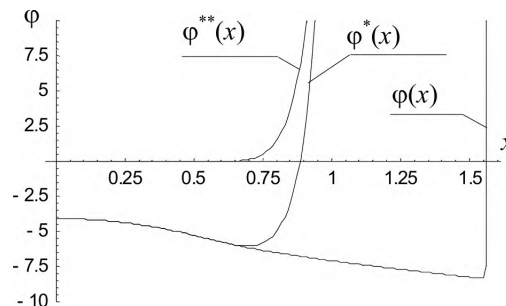


Рис. 2. Зависимость потенциалов $\varphi^*(x)$, $\varphi^{**}(x)$ и $\varphi(x)$ от координаты x при $b = 1,6$ (молекулярный объем $v = 1$ соответствует кристаллическому состоянию вещества)

- [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. Вестн НАН Б. Сер. физ.-мат. наук, 3, 71 (2011).
- [4] Я.И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. Изд-во АН СССР, Л. (1945). 424 с.
- [5] Е.В. Фарафонтова. Статистическое обоснование всефазного уравнения состояния и его применение для описания термодинамических свойств простых молекулярных систем: дис. канд. физ.-мат. наук. Мн. (2012). 113 с.