

И. И. Наркевич, профессор; А. В. Жаркевич, ст. преподаватель;
Е. В. Фарафонтова, инженер

РАЗВИТИЕ КЛАССИЧЕСКОЙ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ КОНДЕНСИРОВАННОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СРЕДЫ С ЦЕЛЬЮ РАСЧЕТА РЕШЕТОЧНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ КРИСТАЛЛОВ

In this article general statistical expressions for a free energy of the molecular system, which obtained in the frame of the two level micro- and macroscopic representation are used for a improvement of the statistical model of the condensed media for a thermodynamical characteristics calculation of the real crystal with vacancies. A limit event of low temperatures is considered. A results are compared to well-known theoretical data.

На основе разработанной ранее [1, 2, 3] статистической модели конденсированной среды получено единое для всех фаз аналитическое уравнение состояния [3], по форме совпадающее с уравнением Планка [4] для разреженного газа:

$$P = -\frac{\theta^*}{\omega} \ln \left(1 - \frac{\omega}{v} \right) - \frac{A\omega}{2v^2}. \quad (1)$$

Здесь $\theta^* = kT/\epsilon$ — приведенная температура (в единицах ϵ/k); k — постоянная Больцмана; ϵ — глубина потенциальной ямы, например, потенциала Леннарда — Джонса для простых веществ; $\omega = V/M$ — объем микроячейки, на которые разделен весь объем V системы из N частиц (M — общее число равных микроячеек, образующих гипотетическую решетку, тип и параметры которой необходимо определять с помощью соответствующих статистических или вариационных методов); $v = V/N$ — молекулярный объем (значения ω и v — безразмерны с помощью параметра σ в случае потенциала Леннарда — Джонса).

Энергетический параметр A статистической теории определяет внутреннюю энергию U статистической модели конденсированной среды:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{j \neq i}^M \varphi_{ij} n_{ij} = -M \frac{An^2}{2}, \quad (2)$$

$$A = -\sum_{j \neq 1}^M \varphi_{1j} n_{1j} / n^2 = -\sum_{j \neq 1}^M K_{1j} \varphi_{1j}, \quad (3)$$

$$K_{ij} = n_{ij} / n^2. \quad (4)$$

Выражение (2) содержит средние значения потенциалов φ_{ij} средних сил, которые описывают усредненное с помощью коррелятивных функций распределения взаимодействие частиц, находящихся в ячейках с номерами i и j , а также числа заполнения n_{ij} пары ячеек объемами ω_i и ω_j ($i, j = 1, 2, \dots, M$). Концентра-

ция частиц $n = N/M$ связана с концентрацией вакансий $c = 1 - n$, поскольку $M > N$.

Устанавливая аналогию между статистическим уравнением (1) и феноменологическими уравнениями Планка, а также Ван-дер-Ваальса, отметим сразу, что ω имеет смысл исключенного объема (параметры β и b в уравнении Планка и Ван-дер-Ваальса соответственно), а параметр A совпадает по физическому смыслу с параметрами α и a в тех уравнениях.

Способность уравнения (1), первоначально полученного Планком для разреженного газа (при фиксированных значениях параметров ω и A), описывать фазовые переходы кристалл — жидкость, жидкость — газ и кристалл — газ обеспечивается соответствующей зависимостью объема ω и энергетического параметра A от молекулярного объема и температуры.

Анализ поведения параметра A в областях существования кристалла и жидкости показал, что его зависимость от объема ω претерпевает скачкообразное (резкое) изменение [5] при переходе через линию фазового перехода кристалл — жидкость. Это является следствием того, что унарная функция распределения для кристалла сильно локализована вблизи центров ячеек ω (узлов решетки), а в жидком или газообразном состояниях — делокализована, т. е. практически постоянна внутри каждой ячейки ω_i гипотетической решетки, а следовательно, и во всем объеме V . В результате средние значения потенциалов средних сил (а значит и параметр A) в области кристаллического состояния существенно зависят от объема ω , который, в свою очередь, зависит от молекулярного объема v .

В области флюидного состояния A и ω слабо изменяются с изменением объема v (поэтому в уравнениях Ван-дер-Ваальса и Планка энергетический параметр и исключенный объем считаются постоянными величинами).

Применим развиваемую статистическую модель для расчета теплоемкости молекулярного кристалла ($\nu \leq 1$) с вакансиями ($M > N$).

В области кристаллического состояния вещества для средних значений потенциалов средних сил можно использовать потенциалы Леннарда - Джонса с корректирующими множителями (η , λ), учитывающими эффект его усреднения с помощью сильно локализованных функций распределения частиц вблизи узлов, т. е. центров примитивных ячеек решетки, а именно

$$\varphi_{ij}(R_i)_j = 4\eta \left(\frac{1}{(R\lambda)^{12}} - \frac{1}{(R\lambda)^6} \right). \quad (5)$$

Учтем взаимодействие молекулы в центральной ячейке с молекулами, находящимися в 12 ближайших ячейках гранецентрированной решетки ($R^3 = \sqrt{2}\omega$). Вместо корреляционного коэффициента K_{ij} (формула (4)) введем аналогичный коэффициент K_1 , учитывающий корреляцию в заполнении пар ячеек, которые являются ближайшими соседями, т. е. принадлежат первой координационной сфере. Тогда после подстановки формул (3, 4) в выражение (2) получим приближенное соотношение для внутренней энергии разрабатываемой модели ($K = K_1\eta$):

$$\begin{aligned} U &\cong 6Mn^2 K_1 \varphi_1 = \frac{24V\omega}{\nu^2} K_1 \eta \left(\frac{1}{(R\lambda)^{12}} - \frac{1}{(R\lambda)^6} \right) = \\ &= \frac{6V\omega}{\nu^2} K \left(\frac{1}{\omega^4 \lambda^{12}} - \frac{2}{\omega^2 \lambda^6} \right) = \\ &= \frac{6KV}{\nu^2} \left(\frac{1}{\omega^3 \lambda^{12}} - \frac{2}{\omega \lambda^6} \right). \end{aligned} \quad (6)$$

Воспользуемся выражением для энтропии S системы N частиц [6], распределенных не более чем по одной в каждой ячейке ($M > N$):

$$S = -kM(n \ln n + (1-n) \ln(1-n)). \quad (7)$$

Запишем далее выражение для свободной энергии модели, приняв во внимание уравнение связи между ее внутренними параметрами ($n = \omega/\nu$):

$$\begin{aligned} F = U - TS &= \frac{\theta V}{\nu} \left[\ln n + \left(\frac{1}{n} - 1 \right) \ln(1-n) + \right. \\ &\left. + \frac{6KV}{\nu^3} \left(\frac{1}{n^3 \nu^2} - \frac{2}{n} \right) \right]. \end{aligned} \quad (8)$$

Поскольку в состоянии термодинамического равновесия свободная энергия F как функ-

ция параметра n минимальна, то, выполнив варьирование по внутреннему параметру n теории, получим нелинейное относительно равновесной концентрации n уравнение:

$$\frac{\partial F}{\partial n} = -\frac{\theta V}{n^2 \nu} \ln(1-n) + \frac{6KV}{n^2 \nu^3} \left(2 - \frac{3}{n^2 \nu^2} \right) = 0. \quad (9)$$

Из условия (9) выразим концентрацию вакансий $c = 1 - n$:

$$\ln(1-n) = \frac{6K}{\theta \nu^2} \left(2 - \frac{3}{n^2 \nu^2} \right) \Rightarrow \quad (10)$$

$$\Rightarrow c = \exp(A/\theta), \quad A = \frac{6K}{\nu^2} \left(2 - \frac{3}{n^2 \nu^2} \right). \quad (11)$$

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

$$C_\nu = \left(\frac{\partial U^*}{\partial \theta} \right)_\nu, \quad (12)$$

$$U^* = \frac{U}{N} = \frac{6K}{\nu^2} \left(\frac{1}{n^3 \nu^2} - \frac{2}{n} \right). \quad (13)$$

Здесь U^* - внутренняя энергия системы, приходящаяся на одну молекулу. В первом приближении будем считать корреляционный коэффициент K постоянной величиной, поэтому при фиксированном значении ν энергия U^* зависит от концентрации n , которая, являясь решением уравнения (10), зависит от температуры θ . Поэтому теплоемкость

$$C_\nu = \left(\frac{\partial U^*}{\partial n} \right)_{\nu, \theta} \left(\frac{dn}{d\theta} \right)_\nu \quad (14)$$

Частную производную $(\partial U^* / \partial n)_{\nu, \theta}$ найдем, дифференцируя выражение (13) для энергии U^* по n , при фиксированных значениях ν и θ . Тогда

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U^*}{\partial n} \right)_{\nu, \theta} &= \frac{6K}{\nu^2} \left(-\frac{3}{n^4 \nu^2} + \frac{2}{n^2} \right) = \\ &= \frac{6K}{n^2 \nu^2} \left(2 - \frac{3}{n^2 \nu^2} \right) = \frac{A}{n^2}. \end{aligned} \quad (15)$$

Выполним неявное дифференцирование уравнения (10) по температуре θ , в результате получим:

$$-\frac{1}{1-n} \frac{\partial n}{\partial \theta} = -\frac{6K}{\theta^2 \nu^2} \left(2 - \frac{3}{n^2 \nu^2} \right) + \frac{36K}{\theta n^3 \nu^4} \frac{\partial n}{\partial \theta}$$

Из последнего уравнения выражаем производную $(\partial n / \partial \theta)_{\nu}$:

$$\left(\frac{\partial n}{\partial \theta}\right)_v = \frac{6K \left(2 - \frac{3}{n^2 v^2}\right)}{\frac{1}{c} + \frac{36K}{\theta n^3 v^4}} = \frac{A}{\theta^2 \left[\exp\left\{-\frac{A}{\theta}\right\} + \frac{B}{\theta}\right]}, \quad (16)$$

где

$$B = 36K / (n^3 v^4) > 0. \quad (17)$$

Подставив выражения (15, 16) в формулу (14), получим

$$C_v = \frac{A^2}{\theta^2 n^2 [\exp(-A/\theta) + B/\theta]}. \quad (18)$$

Проведем анализ полученного выражения в области низких температур, выполнив предельный переход $\theta \rightarrow 0$ (сильно охлажденный кристалл). Поскольку при фиксированном значении объема v и $\theta \rightarrow 0$ концентрация n стремится к единице ($c = 1 - n \rightarrow 0$), то при приближении к абсолютному нулю в знаменателе выражения (18) можно пренебречь слагаемым B/θ по сравнению с экспонентой, т. е. при $v \leq 1$ значение $A < 0$. Тогда в рассматриваемом низкотемпературном приближении получим

$$C_v \approx \frac{A^2}{\theta^2 n^2} \exp\left(\frac{A}{\theta}\right) \text{ при } \theta \rightarrow 0. \quad (19)$$

Из выражения (19) следует, что, как и в известной феноменологической полуквантовой модели Эйнштейна [7] для решеточной теплоемкости кристаллов, так и в разрабатываемой здесь классической статистической модели конденсированной среды, теплоемкость стремится к нулю по экспоненциальному закону. Выявленная аналогия в температурной зависимости теплоемкости при $\theta \rightarrow 0$ возможно является следствием того, что в модели Эйнштейна квантовые осцилляторы считаются независимыми, а в данной классической теории не учитывается корреляция при заполнении молекулами пар соседних микроячеек (коэффициент K_1 считается постоянным при варьировании свободной энергии). Однако остается неясным, почему классическая статистическая модель привела к тому же результату, что и квантовая модель Эйнштейна.

Выполним далее сопоставление формулы (19) с выражением Эйнштейна для теплоемкости C_v^* , приходящейся на одну молекулу кристалла:

$$C_v^* = \frac{C_v^3}{N_A} = 3k \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right). \quad (20)$$

Видно, что частоту осциллятора ν , используемую в модели Эйнштейна, можно выразить через функцию $A = A(v, n)$, определяемую выражением (11):

$$\frac{h\nu}{kT} = -\frac{A}{\theta} \Rightarrow \nu = -\frac{AkT}{h\theta} = -\frac{A\varepsilon}{h}. \quad (21)$$

Из выражения (21) видно, что феноменологический параметр ν является функцией термодинамических параметров состояния кристалла с дефектами, т. е. ν зависит от молекулярного объема v и концентрации n , которая в состоянии термодинамического равновесия зависит от температуры θ . Численная оценка показала, что частота $\nu \sim 10^{14}$ Гц.

Литература

1. Ротт Л. А. Статистическая теория молекулярных систем. Метод коррелятивных функций условных распределений. – М.: Наука, 1979. – 280 с.
2. Наркевич И. И. Молекулярно-статистическая теория неоднородных конденсированных сред: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 23.08.93. – СПб.: СПГУ, 1993. – 223 с.
3. Жаркевич А. В. Термодинамические и структурные характеристики конденсированных систем на основе взаимосвязанного микро- и макроскопического представления: Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 30.05.05. – Мн.: Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, 2005. – 137 с.
4. Planck M. // Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss. – 1908. – N 32. – S. 633–647.
5. Наркевич И. И., Жаркевич А. В., Фарфонтова Е. В. Применение вариационного метода для расчета параметров всефазного уравнения состояния модельной молекулярной конденсированной среды // Труды БГТУ. Сер. VI. Физ.-мат. науки и информатика. – 2005.. – Вып. XIII. – С. 74–76.
6. Ландау Л. Д., Лившиц Е. М. Статистическая физика. – М.: Наука, 1976. – Т. 5. – Ч. 1. – 584 с.
7. Левич В. Г. Курс теоретической физики. – М.: Наука, 1969. – Т. 1. – 912 с.