

И.И. Наркевич, профессор; А.В. Жаркевич, ассистент; Е.В. Фарафонтובה, инженер

### ПРИМЕНЕНИЕ ВАРИАЦИОННОГО МЕТОДА ДЛЯ РАСЧЕТА ПАРАМЕТРОВ ВСЕФАЗНОГО УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ МОДЕЛЬНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ КОНДЕНСИРОВАННОЙ СРЕДЫ

In work the program of calculation of parameters analytical all-phase-state equation of the modelling molecular environment. It takes into account correlation of filling of pairs cells and the effects of the averaging connected to located distribution of particles near to sites of a lattice in the field of a firm status and delocalized by distribution of particles in liquid and gaseous statuses.

В материалах, опубликованных ранее [1], сформулирована простая статистическая модель конденсированной системы с парным взаимодействием частиц (молекул), которое описывается потенциалом Леннарда-Джонса. В соответствии с методом условных распределений весь объем  $V$  разделен на  $M$  равных ячеек объемом  $\omega$  так, чтобы число  $M$  ячеек было больше числа  $N$  частиц ( $M > N$ ), кроме того, объем  $\omega$  ячеек достаточно мал, поэтому вероятность попадания двух частиц в одну ячейку пренебрежимо мала ( $F_{11}$  – приближение метода условных распределений) [2]. При вычислении потенциальной энергии системы  $N$  молекул, распределенных по  $M$  ячейкам, предполагалось, что вероятность заполнения ячейки с номером  $i$  не зависит от вероятности заполнения другой ячейки с номером  $j$ , т. е.  $p_{ij} \cong n_i n_j$  ( $n_i$  – числа (вероятности) заполнения ячеек объемом  $\omega_i = \omega$ ;  $i, j = 1, 2, \dots, M$ ).

Воспользовавшись известными из термодинамики и статистической физики формулами для термодинамического потенциала  $\Omega \equiv -pV$ , энтропии  $S$  фермионного газа, энергии  $U$  и чисел заполнения  $n_i$ , которые одинаковы для однородной среды ( $n_i = n$ ), получили математическую модель конденсированной среды:

$$\Omega = U - TS - \mu N \equiv -pV; \quad (1)$$

$$U = \frac{K}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{j \neq i}^M \Phi_{ij} n_i n_j = -M \frac{An^2}{2}; \quad (2)$$

$$A = -K \sum_{j \neq i}^M \Phi_{ij}; \quad (3)$$

$$S = -kM(n \ln n + (1-n) \ln(1-n)); \quad (4)$$

$$n_i = \left( e^{(\varepsilon_i - \mu)/(kT)} + 1 \right)^{-1}, \quad \varepsilon_i = \partial U / \partial n_i \Big|_{n_j = n} = -An.$$

Здесь  $K$  – коэффициент пропорциональности, призванный частично учесть характер распределение частиц в пределах ячеек;  $\mu$  – химический потенциал системы;  $\Phi_{ij}$  – потенциал взаимодействия двух молекул, находящихся в центрах двух ячеек  $\omega_i$  и  $\omega_j$ , т. е. в узлах границиентрированной решетки, которая образована центрами микроячеек.

Решение системы уравнений (1)–(4) отно-

сительно давления  $p$  привело к уравнению состояния молекулярной конденсированной среды с однородным распределением частиц по ячейкам ( $n_i = n$ ,  $n = \omega/v$ ,  $v = V/N$  – молекулярный объем):

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

Это уравнение, полученное статистически, также как и известное уравнение Планка [3], содержит два параметра теории. Это, прежде всего, объем  $\omega$  микроячейки – аналог исключенного объема в уравнениях ван-дер-Ваальса и Планка (см. серию работ академика РАН А.И. Русанова [4]) и энергетический параметр  $A$ , имеющий тот же смысл, что и параметр  $a$  и  $\alpha$  в уравнениях ван-дер-Ваальса и Планка.

В работе [5] для получения всефазного уравнения состояния была сконструирована функция, которая устанавливает неявную зависимость объема  $\omega$  от молекулярного объема  $v$  ( $c = 1 - n$  – концентрация вакантных ячеек):

$$\omega = v \left( 1 - e^{-\gamma(\omega)/v} \right) \Rightarrow \quad (6)$$

$$n = \frac{\omega}{v} = 1 - e^{-\gamma/v} \Rightarrow c = e^{-\gamma/v}.$$

Для неизвестной зависимости вспомогательного параметра  $\gamma$  было предложено аппроксимирующее выражение, которое «сшивает» известные предельные законы для концентрации вакансий в кристаллической области и концентрации занятых ячеек в разреженном газообразном состоянии. В результате уравнение (5) оказалось четырехпараметрическим.

Оценка числовых значений параметров была проведена с учетом экспериментальных значений термодинамических параметров тройной и критической точек. На изотермах уравнения состояния (5) были обнаружены S-образные петли в области фазового перехода кристалл – жидкость и кристалл – газ (объем  $v \sim 1$  в единицах  $\sigma^3$ ,  $\sigma$  – линейный параметр потенциала Леннарда-Джонса), что позволило четырехпараметрическое уравнение рассматривать как всефазное уравнение состояния молекулярной среды.

Анализируя вышеизложенное, можно заметить, что при выводе уравнения (5) были ис-

пользованы приближения и аппроксимации, от которых в развиваемом статистическом подходе можно отказаться, используя возможности строгих статистических и вариационных методов [6].

Прежде всего при вычислении энергии  $U$  воспользуемся выражением, которое учитывает корреляцию в заполнении пар ячеек частицами молекулярной системы и определяет вероятность одновременного заполнения частицами пары ячеек, т. е. двухячейковые числа заполнения ячеек объемом  $\omega_i$  и  $\omega_j$  [7]:

$$n_{ij} = n + \frac{1 - \sqrt{1 + 4n(1-n)f_{ij}}}{2f_{ij}} \approx K_{ij}n^2, \quad (7)$$

где  $f_{ij}$  – среднее значение функции Майера  $f(r)$  ( $f(r) = \exp\{-\Phi(r)/(kT)\} - 1$ ), полученное в результате усреднения, выполненного с помощью бинарной функции распределения двух частиц в двух соседних ячейках (если ограничиваться учетом взаимодействия в приближении ближайших соседей); корреляционный коэффициент  $K_{ij}$  в (7) выражается через  $f$  и поэтому зависит от расстояния между центрами соседних ячеек, т. е. от их объема  $\omega$  ( $R = \sqrt[6]{2\omega^{1/3}}$  – для гранецентрированной решетки), температуры и концентрации  $n$ .

Анализ выражения (7) показывает, что коэффициент  $K_{ij}$  для первых соседей, принадлежащих первой координационной сфере ( $K_1$ ), а следовательно, и остальных сфер ( $K_2, K_3, \dots$ ) слабо зависит от  $n$ , поскольку величина  $x = 4n(1-n)f_{ij} < 1$ .

Далее вместо значений потенциала  $\Phi_{ij}$  следует использовать средние значения потенциала средних сил  $\Phi_{ij}$ , которые являются решением полученного ранее нелинейного интегрального уравнения [7]. Поэтому они учитывают эффекты, связанные с распределением частиц в пределах ячеек (локализованных в кристаллической области и делокализованных в жидком и газообразном состояниях). В результате в приближении взаимодействия ближайших соседей для потенциальной части внутренней энергии конденсированной среды получим

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{j \neq i}^M \Phi_{ij} n_{ij} \approx 6MK_1 \Phi_1 n^2 = -M \frac{A^* n^2}{2}, \quad (8)$$

$$A^* = -K_1 \Phi_1(R, T).$$

Пренебрегая слабой явной зависимостью коэффициента  $K_1$ , а значит и параметра  $A^*$  от концентрации  $n$ , запишем приближенное выражение для энергии  $\epsilon_i$ , приходящейся на одну частицу системы:

$$\epsilon_i = \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{n_j=n} \approx -A^* n. \quad (9)$$

Поскольку выражения (4) и (9) для энергии  $\epsilon_i$  одинаковые (изменился только способ опре-

деления параметра  $A^*$ ), то вид уравнения состояния (5) не изменится:

$$p = -\frac{kT}{\omega} \ln \left( 1 - \frac{\omega}{v} \right) - \frac{A^* \omega}{2v^2}. \quad (10)$$

Если на основании численного решения упомянутого выше нелинейного интегрального уравнения для потенциалов средних сил  $\Phi_{ij}$  получить аппроксимирующую аналитическую функцию  $\Phi_1 = \Phi_1(R, T)$ , то можно сформулировать вариационную задачу по минимизации большого термодинамического потенциала  $\Omega = U - TS - \mu N$  как функции  $\omega$  и  $n$ :

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \omega} = 0, \quad \frac{\partial \Omega}{\partial n} = 0. \quad (11)$$

Это означает, что можно отказаться от использования аппроксимирующей функции (6), поскольку зависимость объема ячеек  $\omega$  от молекулярного объема  $v$  будет определена в результате решения системы уравнений (11).

Следует заметить, что при получении уравнения состояния в выражение (3) для комбинаторной энтропии системы с одночастичным заполнением ячеек метода условных распределений можно ввести слагаемое, учитывающее вклад двухчастичных корреляций, который содержит двухячейковые числа заполнения [6].

Реализация описанной выше программы расчетов с использованием вариационных и статистических методов позволит определить функциональную зависимость параметров  $\omega$  и  $A^*$  от молекулярного объема  $v$  и температуры  $T$  и, следовательно, построить изотермы давления модельной конденсированной среды во всей области термодинамических переменных, а с их помощью исследовать фазовые переходы и построить теоретическую фазовую диаграмму простой молекулярной среды.

Приступая к реализации этой программы, воспользуемся соображениями, которые базируются на анализе результатов, полученных при численном решении интегральных уравнений для потенциалов средних сил. Замечено, что в области существования твердого состояния вещества ветвь отталкивания потенциала средних сил оказывается менее «жесткой» за счет усреднения с помощью функций распределения достаточно сильно локализованных в окрестностях узлов решетки, т. е. центров микроячеек метода условных распределений. Этот эффект усреднения можно качественно учесть с помощью масштабных коэффициентов  $\eta$  и  $\lambda$ , введенных в выражение для точечного межмолекулярного потенциала Ленард-Джонса, записанного в безразмерных переменных:

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

Далее учтем, что в области жидкого или газообразного состояния функции распределения де-локализованы. Поэтому соответствующие потенциалы средних сил флюидных систем должны быть практически постоянными в пределах микрочаевок. Таким образом, в области фазового перехода плавление – кристаллизация потенциалы средних сил претерпевают скачкообразное (резкое) изменение их функциональной зависимости. Учитывая вышеизложенное, запишем асимптотики для потенциала средних сил:

$$\varphi(R) \rightarrow \Phi(R) \text{ при } R \rightarrow 0, \quad (13)$$

$$\varphi(R) \rightarrow \text{const при } R \rightarrow R_{\text{кр}}.$$

Для учета резкого изменения вида потенциала средних сил воспользуемся следующими аппроксимациями для масштабных коэффициентов  $\eta$  (энергетический) и  $\lambda$  (линейный):

$$\eta = 1 - a(1 - f(\omega)), \quad (14)$$

$$\lambda \approx 1 + (\omega^{-1/3} - 1) \cdot (1 - f(\omega)), \quad (15)$$

$$f(\omega) = \frac{1}{e^{(\omega - \omega_0)/\beta} + 1}.$$

Подгоночные параметры  $\omega_0$  и  $\beta$  надо подбирать так, чтобы теоретические термодинамические параметры фазового перехода, например, при температуре тройной точки, совпали с их экспериментальными значениями.

В качестве примера на рисунке приведены изотерма давления при температуре  $\theta = 0,73$  для одного набора параметров  $\omega_0 = 1,2$ ,  $\beta = 0,01$ ,  $\gamma = 6,9$ ,  $a = 1 - \theta_{\text{кр}}/3 = 0,58$ .

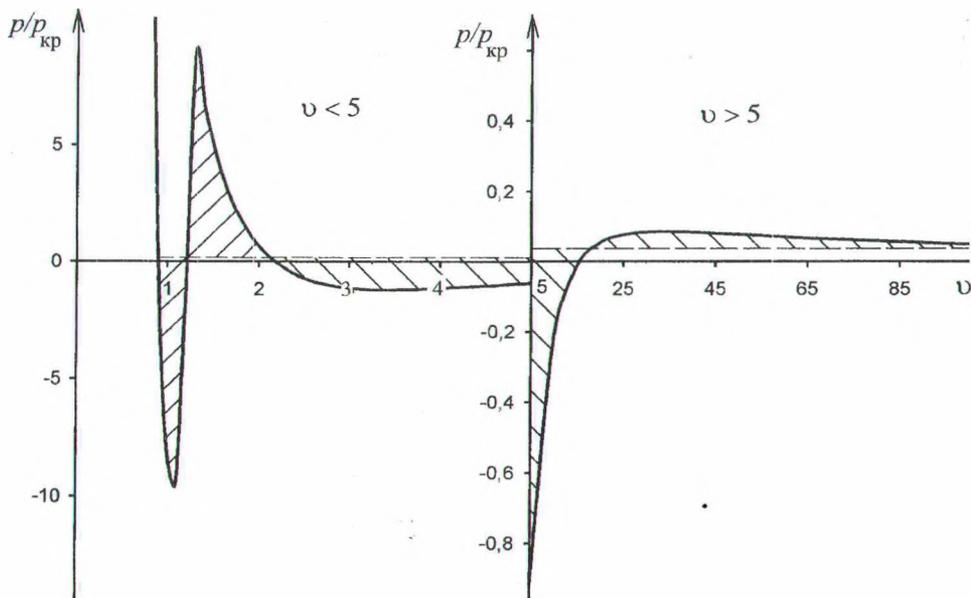


Рисунок. Изотерма давления при  $\theta = 0,73$  для набора параметров:  $\omega_0 = 1,2$ ;  $\beta = 0,01$ ;  $\gamma = 6,9$ ;  $a = 0,58$

### Литература

1. Наркевич И.И., Фарафонтова Е.В. Изотермы всефазного уравнения состояния простых молекулярных систем в области фазового перехода кристалл – жидкость // Труды БГТУ. Сер. VI. Физ.-мат. науки и информ. – 2004. – Вып. XII. – С. 67–69.

2. Ротт Л.А. Статистическая теория молекулярных систем. Метод коррелятивных функций условных распределений. – М.: Наука, 1979. – 280 с.

3. Planck M. // Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss. – 1908. – № 32. – S. 633–647.

4. Русанов А.И. Об уравнении состояния вещества // Доклады академии наук. – 2003. – Т. 390, № 1. – С. 62–65. Rusanov A.I. Generalized equation of state and exclusion factor for multicomponent

systems. // Journal of Chemical Physics. – 2003. – Vol. 119, № 19. – P. 10268–10273.

5. Наркевич И.И., Лобко С.И., Жаркевич А.В., Хроль В.Н. Уравнение состояния типа ван-дер-Ваальса для кристаллической, жидкой и газообразной фаз // Труды БГТУ. Сер. физ.-мат. науки и информ. – 1997. – Вып. IV. – С. 46–55.

6. Жаркевич А.В. Термодинамические и структурные характеристики конденсированных систем на основе взаимосвязанного микро- и макроскопического представления: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Мн., 2005.

7. Наркевич И.И. Молекулярно-статистическая теория неоднородных конденсированных сред: Дис. ... докт. физ.-мат. наук. – СПб.: СПбГУ, 1993. – 223 с.