

ИЗОТЕРМЫ ВСЕФАЗНОГО УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ПРОСТЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ В ОБЛАСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА КРИСТАЛЛ-ЖИДКОСТЬ

The isotherms describing the equation of state all phases of simple molecular systems are constructed. The system of the equations is made for definition of parameters of this equation.

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 разделён на M равных ячеек ω объемом так, чтобы число M ячеек было больше числа N частиц ($M > N$), кроме того, объем ω 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, предполагается, 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:

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

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

$$S = -kM(n \ln n + (1-n) \ln(1-n)), \quad (3)$$

$$n_i = \frac{1}{e^{(\epsilon_i - \mu)/(kT)} + 1}, \quad \epsilon_i = \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{n_i = n} = -An. \quad (4)$$

Здесь μ – химический потенциал системы, Φ_{ij} – потенциал взаимодействия двух молекул, находящихся в узлах двух ячеек ω_i и ω_j .

Решение системы уравнений (1) – (4) относительно давления p привело к четырехпараметрическому уравнению состояния молекулярной конденсированной среды с однородным распределением частиц по ячейкам ($n_i = n$, $n = \omega/\nu$, $\nu = V/N$ – молекулярный объем):

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

В работе [3] была сконструирована функция, которая устанавливает неявную зависимость объема ячейки ω от молекулярного объема ν , а следовательно, и концентрации вакантных узлов c решетки от объема ν ($c = 1 - n$):

$$\omega = \nu \left(1 - e^{-\gamma/\nu} \right) \Rightarrow n = 1 - e^{-\gamma/\nu} \Rightarrow c = 1 - \frac{\omega}{\nu} = e^{-\gamma/\nu}. \quad (6)$$

Эта функция содержит вспомогательный параметр γ , для которого предложено аппроксимирующее выражение, учитывающее формальную аналогию между механическим разрушением материала в резонансном режиме и плавлением кристаллической решетки:

$$\gamma(\omega) = \frac{D \omega_0^2}{\sqrt{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + 4\beta^2 \omega^2}} + \omega. \quad (7)$$

Уравнение состояния (5) с учетом выражения (7) содержит четыре, подлежащие определению величины (A , D , β , ω_0), которые, как и в случае уравнения ван-дер-Ваальса, можно находить для каждого вещества, исходя из соответствующего набора экспериментальных P , V , T данных. Дальнейшие расчеты проводятся для всех величин, которые безразмерены с помощью параметров потенциала Леннарда – Джонса (σ , ε – параметры длины и энергии соответственно).

В качестве первого шага решения поставленной задачи построим изотермы давления для гипотетической системы с заданным набором параметров D , β , ω_0 ($D = 0,8$; $\beta = 0,1$; $\omega_0 = 1$). Для построения изотерм нужно получить зависимость объема ячейки ω от молекулярного объема ν . При решении нелинейного уравнения (6) использовались численные методы с применением пакета прикладных программ «Mathematica 4.0». В результате построен график зависимости ω от ν , который приведен на рисунке.

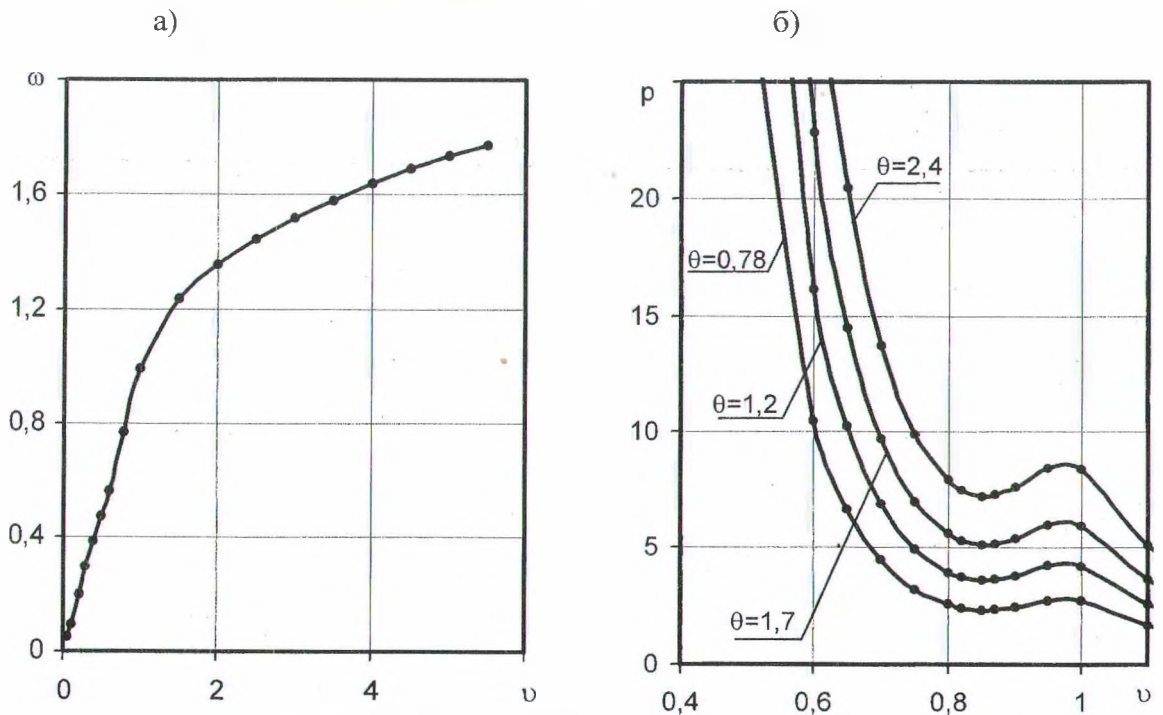


Рисунок. Зависимость объема микроячеек ω (а) и давления p (б) от молекулярного объема ν для одного набора параметров $D = 0,8$; $\beta = 0,1$; $\omega_0 = 1$

Для описания фазового перехода кристалл – жидкость и кристалл – газ параметр A нельзя считать постоянным при $\nu \rightarrow 0$ [3], поэтому воспользуемся выражением (2), которое устанавливает связь A с потенциалом Леннарда – Джонса. В результате учета взаимодействия только ближайших соседей ($\Phi(r) = 4\varepsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$ – потенциал Леннарда – Джонса) и учета связи между термодинамическими параметрами критической точки ($T_{кр}$, $\nu_{кр}$) и параметрами модели при $A = \text{const}$ и $\omega = \text{const}$ ($A = 2kT_{кр}$, $\omega = B = \nu_{кр}/2$) [3], можно записать приближенное выражение для параметра A как функции ω :

$$A(\omega) = \frac{2kT_{кр}\Phi(\omega)}{\Phi(B)}, \quad \Phi(\omega) = \varepsilon \left(\frac{1}{\omega^4} - \frac{2}{\omega^2} \right), \quad (8)$$

где $\Phi(\omega)$ – значение потенциала Леннарда – Джонса для двух молекул, находящихся на расстоянии r_1 в центрах двух ближайших ячеек гранцентрированной кубической решетки ($r_1^3 = \sqrt{2}\omega$), соответствующих первой координационной сфере.

По формулам (5) – (8) для заданного набора параметров (D, β, ω_0) построено семейство изотерм давления в области значений объемов, соответствующих кристаллическому состоянию вещества, представленное на рис. 1, б.

Приступая к решению задачи по определению индивидуального набора параметров уравнения состояния для каждого конкретного вещества, нужно составить систему трех уравнений, решение которой позволит найти значения D, β, ω_0 . Для этого подставим выражение (6) в (5) и преобразуем уравнение состояния к следующему виду:

$$p = \frac{kT\gamma(\omega)}{\omega\nu} - \frac{A(\omega) \cdot \omega}{2\nu^2}. \quad (9)$$

Чтобы получить остальные уравнения, воспользуемся тем обстоятельством, что критическая изотерма имеет точку перегиба с горизонтальной касательной. В результате запишем еще два уравнения:

$$\frac{\partial p}{\partial \nu} = 0 \Rightarrow -\frac{kT}{\nu^2} \gamma^* + \left(\frac{kT}{\nu} \frac{d\gamma^*}{d\omega} - \frac{1}{2\nu^2} \frac{dA^*}{d\omega} \right) \frac{d\omega}{d\nu} + \frac{A^*}{\nu^3} = 0; \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 p}{\partial \nu^2} = 0 \Rightarrow & \frac{kT}{\nu^3} \gamma^* - \frac{3A^*}{\nu^4} + \left(\frac{2kT}{\nu^2} \frac{d\gamma^*}{d\omega} - \frac{2}{\nu^3} \frac{dA^*}{d\omega} \right) \frac{d\omega}{d\nu} + \left(\frac{kT}{\nu} \frac{d\gamma^*}{d\omega} - \frac{1}{2\nu^2} \frac{dA^*}{d\omega} \right) \frac{d^2\omega}{d\nu^2} + \\ & + \left(\frac{kT}{\nu} \frac{d^2\gamma^*}{d\omega^2} - \frac{1}{2\nu^2} \frac{d^2A^*}{d\omega^2} \right) \left(\frac{d\omega}{d\nu} \right)^2 = 0, \quad \gamma^* = \gamma/\omega, \quad A^* = A \cdot \omega. \end{aligned} \quad (11)$$

Третье уравнение получим, подставив критические экспериментальные значения давления, объема и температуры в уравнение (9):

$$p_{кр} = \frac{kT_{кр} \gamma(\omega_{кр})}{\omega_{кр} \nu_{кр}} - \frac{A(\omega_{кр}) \cdot \omega_{кр}}{2\nu_{кр}^2}. \quad (12)$$

Решение системы уравнений (10)–(12) позволит определить индивидуальный набор параметров D, ω_0 и β уравнения состояния для каждого конкретного вещества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жаркевич А.В., Клинецвич С.И., Наркевич И.И. Статистико-механическое описание структурных, термодинамических и механических свойств неоднородной молекулярной среды // Весці НАН Беларусі. Серыя фізіка-матэматычных навук. – 1998. – № 4. – С. 111–117.
2. Ротт Л.А. Статистическая теория молекулярных систем. Метод коррелятивных функций условных распределений. – М.: Наука, 1979. – 280 с.
3. 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. наук. Вып. IV. – Мн., 1997. – С. 46–55.