

УДК 536.758

## СТАТИСТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КОНДЕНСИРОВАННОЙ СРЕДЫ

© 1999 г. И. И. Наркевич, С. И. Лобко, А. В. Жаркевич

Белорусский государственный технологический университет, Минск

В рамках статистической теории предложена обобщенная решеточная модель конденсированной молекулярной среды. На основании известных из термодинамики и статистической физики формул для большого термодинамического потенциала, энтропии и энергии системы с числами заполнения ячеек (узлов решетки), формально соответствующими статистике Ферми–Дирака, получено аналитическое уравнение состояния типа Ван-дер-Ваальса с логарифмическим членом вместо гиперболического. В результате варьирования большого термодинамического потенциала по неизвестным параметрам уравнения состояния (как внутренним параметрам термодинамической системы) получено существенно нелинейное уравнение, анализ которого позволил выявить все типы фазовых переходов в простой молекулярной среде (кристалл–жидкость, жидкость–газ и кристалл–газ).

В результате длительной работы по поиску ответов на многочисленные вопросы общего и частного характера учеными многих школ и направлений к настоящему времени создана стройная флуктуационная теория фазовых переходов [1]. Важнейшее достижение этой теории связано с описанием сингулярных особенностей поведения свойств вещества в окрестности критической точки жидкость–газ [2]. Следует отметить, что конечный результат этих хитроумных изысканий, в сконцентрированном виде содержащийся в методе ренормгруппы (РГ), отмечен Нобелевской премией 1982 года, которая присуждена К. Вильсону. Однако имеется еще много нерешенных вопросов, прежде всего в интересующей нас области молекулярно-статистической теории конденсированных сред.

Применение разработанного ранее двухуровневого статистического описания свойств однородных и неоднородных систем с флуктуирующим полем плотности к изучению молекулярных систем в области фазовых переходов позволило разработать простую статистико-механическую модель конденсированной молекулярной среды. Для этого используется метод условных распределений [3], в котором весь объем  $V$  системы мысленно разделяется на  $M$  равных ячеек объемом  $\omega$  так, чтобы в каждой из них могло находиться не более одной частицы сорта  $\alpha = a, b$  ( $a$  – молекулы,  $b$  – вакансии). В результате было получено аналитическое уравнение состояния молекулярной конденсированной среды [4]:

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

где  $\Theta = kT$  ( $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура),  $v$  – молекулярный объем,  $A$  – известная функция  $\omega$ .

Объем микроячейки  $\omega$  является неизвестной функцией от  $v$ . Поэтому, чтобы построить изотерму давления, необходимо установить вид этой зависимости. Для этого рассмотрим открытую термодинамическую систему, помещенную в термостат. Такая система описывается большим термодинамическим потенциалом  $\Omega \equiv -pV$ :

$$\Omega = U - TS - \mu N, \quad (2)$$

где  $U$  – внутренняя энергия системы,  $S$  – энтропия,  $\mu$  – химический потенциал,  $N$  – число молекул (частиц) системы.

Будем считать, что микроячейки составляют кубическую гранцентрированную решетку. Взаимодействие между молекулами, размещенными в центрах ячеек (узлах решетки), описывается потенциалом Леннарда-Джонса:

$$\Phi(r) = 4\epsilon \left( \frac{\sigma^{12}}{r^{12}} - \frac{\sigma^6}{r^6} \right), \quad (3)$$

где  $\epsilon$  – энергетический параметр, т.е. глубина потенциальной ямы,  $\sigma$  – линейный параметр,  $r$  – расстояние между молекулами.

Далее воспользуемся ранее полученным выражением для корреляционной функции  $n_{aa}$  [5]. Она определяет вероятность заполнения молекулами пары ячеек, центры которых находятся на расстоянии  $r$ :

$$n_{aa} = n + 0.5(1 - \sqrt{1 + 4n(1-n)f})/f, \quad (4)$$

где  $n = \omega/v$  – концентрация занятых ячеек,  $f = e^{-\Phi(r)/kT} - 1$  – функция Майера. Исходя из этого, получим следующее выражение для внутренней энергии системы:

$$U = \frac{1}{2} \frac{V}{\omega} \sum_{m=1}^k n_{aa} z_m \Phi(r_m), \quad (5)$$

где  $m$  – номер координационной сферы радиуса  $r_m$ , а  $z_m$  – число ячеек, центры которых лежат на этой сфере.

Поскольку числа заполнения ячеек принимают значения 0 или 1, для определения энтропии системы воспользуемся известным выражением энтропии фермионного газа:

$$S = -k \frac{V}{\omega} [n \ln n + (1-n) \ln(1-n)]. \quad (6)$$

Подставляя (4-6) в (2) и учитывая взаимодействие только ближайших соседей для большого термодинамического потенциала, получим следующую формулу:

$$\Omega^* = V \left\{ U^*(\omega, n) + \frac{\Theta^*}{\omega} [n \ln n + (1-n) \ln(1-n)] - \mu^* \frac{n}{\omega} \right\}, \quad (7)$$

где  $\Omega^* = \Omega/\epsilon$ ,  $\Theta^* = kT/\epsilon$ ,  $\mu^* = \mu/\epsilon$ ,  $r^* = r/\sigma$  – безразмерные большой термодинамический потенциал, температура, химический потенциал и расстояние соответственно. Функция  $U^*$  определяется следующим выражением (далее  $\omega$ ,  $v$  и  $p$  – безразмерные величины):

$$U^* = 6n_{aa}(n, \omega)\Phi(r)/(\epsilon\omega), \quad (8)$$

$$\Phi(r^*)/\epsilon = \Phi^*(\omega) = \frac{1}{\omega^4} - \frac{2}{\omega^2}.$$

После варьирования большого термодинамического потенциала (7) по  $n$  и  $\omega$  и последующего исключения химического потенциала  $\mu^*$  получим уравнение:

$$\frac{\Theta^*}{n^2 v} \ln(1-n) = \frac{\partial U^*}{\partial n} + \frac{\partial U^*}{\partial \omega} \frac{d\omega}{dn}, \quad \omega = nv. \quad (9)$$

Уравнение состояния получается в результате использования выражения (7) для потенциала  $\Omega^*$  и уравнения, которое его минимизирует:

$$p = \begin{cases} -\frac{\Theta^*}{\omega} \ln(1-n) + n \frac{\partial U^*}{\partial n} - U^*, \\ -\omega \frac{\partial U^*}{\partial \omega} - U^*. \end{cases} \quad (10)$$

Используя выражение (8) для  $U^*$  и рассчитывая необходимые для (9) частные производные, получим следующее уравнение:

$$\frac{\Theta^*}{n^2 v} \ln(1-n) = 6 \left( \frac{\partial n_{aa}}{\partial n} + \frac{\partial n_{aa}}{\partial \omega} v \right) \Phi_1^*(\omega) + 6n_{aa} \frac{d\Phi_1^*(\omega)}{d\omega} v, \quad (11)$$

где

$$\Phi_1^*(\omega) = \frac{\Phi^*(\omega)}{\omega}, \quad \frac{d\Phi_1^*(\omega)}{d\omega} = -\frac{5}{\omega^6} + \frac{6}{\omega^4}, \quad (12)$$

$$n_{aa} = n + \frac{1 - \sqrt{1+x}}{2f}, \quad (13)$$

$$x = 4n(1-n)f, \quad f = \exp(-\Phi^*(\omega)/\Theta^*) - 1, \quad (14)$$

$$\frac{\partial n_{aa}}{\partial n} = 1 - \frac{1-2n}{\sqrt{1+x}}, \quad (15)$$

$$\frac{\partial n_{aa}}{\partial \omega} = \frac{\partial f}{\partial \omega} \left( \frac{n(1-n)}{f\sqrt{1+x}} + \frac{1-\sqrt{1+x}}{2f^2} \right). \quad (16)$$

С учетом структуры выражений (12)–(16) видно, что уравнение (11) является сильно нелинейным. Решить его аналитически во всей области термодинамических параметров проблематично. Поэтому для решения нелинейного уравнения (11) необходимо использовать численные методы с применением ЭВМ.

Рассмотрим предельный случай  $x \ll 1$ . Он реализуется в области сильно сжатого кристалла ( $n \rightarrow 1$ ,  $(1-n) \rightarrow 0$ ) и в области сильно разреженного газа ( $n \rightarrow 0$ ,  $(1-n) \rightarrow 1$ ). Приближенные предельные выражения для  $\ln(1-n)$  и давления получаются в результате разложения в ряд выражений (13), (15), (16). На изотерме давления в области малых молекулярных объемов ( $v < 1$ ) появляется кристаллическая ветвь. Следовательно, развиваемая статистическая модель конденсированной среды описывает все типы фазовых переходов в молекулярных системах (кристалл–жидкость–газ).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982. С. 381.
2. Ма Ш. Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980. С. 298.
3. Ротм Л.А. Статистическая теория молекулярных систем. М.: Наука, 1979. С. 280.
4. Наркевич И.И., Лобко С.И., Жаркевич А.В., Хроль В.Н. Уравнение состояния типа Ван-дер-Ваальса для кристаллической, жидкой и газообразной фаз // Тр. БГТУ. Сер. физ.-мат. наук. 1996. № 4. С. 46–55.
5. Наркевич И.И. Метод множителей Лагранжа в проблеме нормировки коррелятивных функций многокомпонентного кристалла с дефектами // Высококачественные вещества. 1990. № 1. С. 67–75.