

УДК 536.758+539.311

А. В. ЖАРКЕВИЧ, С. И. КЛИНЦЕВИЧ, И. И. НАРКЕВИЧ

СТАТИСТИКО-МЕХАНИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СТРУКТУРНЫХ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕОДНОРОДНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СРЕДЫ

Анализируя многочисленные результаты статистических исследований свойств молекулярных систем, можно сделать вывод о том, что к настоящему времени появилась возможность построения такой статистической теории конденсированной молекулярной среды, которая с единой исходной позиции могла бы описывать разнообразные равновесные свойства молекулярных систем. В самом деле, общеизвестно, что в описании свойств однородных систем достигнут значительный прогресс в рамках так называемого метода интегральных уравнений [1], базирующегося на бесконечной цепочке интегродифференциальных уравнений для коррелятивных функций (метод Боголюбова — Борна — Грина — Кирквуда — Ивона [2] и метод условных распределений Л. А. Ротта [3]). В результате удалось построить теорию жидкого состояния вещества в различных приближениях, которая по строгости исходных положений не уступает ранее развитым теориям газов и твердых кристаллических тел. Однако если с той же меркой строгости и последовательности подойти к вопросу статистического описания свойств неоднородных, например, гетерогенных сред, то оказывается, что здесь до последнего времени существует еще много нерешенных проблем [4], причем возникают такие вопросы, которые присущи именно неоднородным системам. Полученные результаты оказываются менее достоверными, поскольку, как правило, имеет место рассогласование при использовании аналогичных исходных аппроксимаций в рамках метода коррелятивных функций и метода термодинамических функционалов плотности [5]. Не имея возможности обсудить детали существующих проблем, следует отметить основной недостаток всех существующих приближенных статистических теорий гетерогенных систем. Дело в том, что все известные аппроксимации для коррелятивных или прямых корреляционных функций игнорируют полевой характер проблемы замыкания исходных цепочек уравнений, поскольку эти аппроксимации фактически базируются на радиальных функциях однородных сосуществующих фаз. Вместе с тем понятно, что неоднородная, в том числе флуктуирующая, сплошная среда [6, 7] совсем иначе передает взаимодействие от частицы к частице. Высказанное утверждение подтвердилось в конкретных расчетах по отысканию отклика взаимодействия молекул со средой на флуктуации поля ее плотности [8, 9]. В отношении феноменологических теоретических исследований проблемы фазовых переходов [10] и связанных с ними критических явлений [11, 12] заметим, что конечный результат этих хитроумных изысканий [11], в сконцентрированном виде содержащийся в методе ренормгруппы (РГ), отмечен Нобелевской премией 1982 года, которая присуждена Вильсону (К. G. Wilson). И, несмотря на этот, безусловно, важнейший прорыв в области флуктуационной теории критических явлений, замечено, что многое еще остается неясным относительно самых основных определений и фундаментальных аспектов РГ [13].

Переходя к интересующей нас области молекулярно-статистической теории неоднородных флуктуирующих конденсированных сред, отметим, что разрабатываемое двухуровневое описание [4] структурных и других равновесных свойств среды базируется на статистическом методе

условных распределений [3], который был предложен в 1953 году Л. А. Роттом, а в последующий период он прошел несколько этапов своего развития (развитие общей теории однородных молекулярных систем, применение теории к изучению фазовых переходов, адаптация метода к проблемам описания неоднородных сред, деформированных кристаллов и вопросам учета флуктуационных вкладов в термодинамические потенциалы).

В результате удалось расширить возможности метода условных распределений и уточнить диаграммы фазовых переходов в молекулярных системах (кривые 2 на рис. 1) и выявить возможные и перспективные направления для использования разработанного двухуровневого статистического описания свойств неоднородных флуктуирующих молекулярных систем, в частности деформированных кристаллов с дефектами.

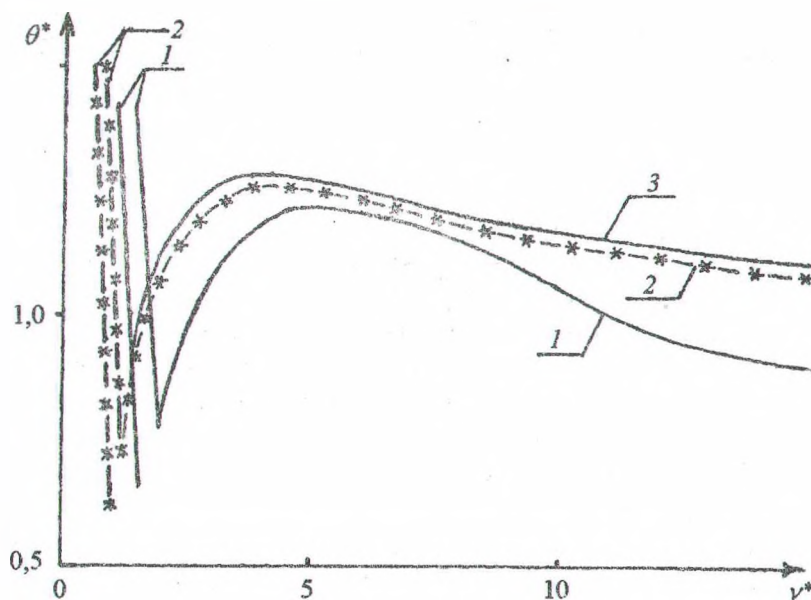


Рис. 1. Фазовая диаграмма простой молекулярной системы: 1 — расчет в F_{11} -приближении [3]; 2 — расчеты в модифицированном F_{11} -приближении [4]; 3 — эксперимент для простых веществ [11]

Статистический вывод уравнения состояния модельной конденсированной молекулярной системы. Ранее при изучении гетерогенных систем с плоской и сферической поверхностями раздела фаз, а также при изучении явления сорбции на плоской подложке были получены уравнения для соответствующих профилей (плотности и концентрации), которые фактически совпадают с выражением для функции Ферми — Дирака, где роль уровней энергии играют ячейки метода условных распределений (с пустыми и занятыми одной молекулой ячейками), а числа заполнения уровней приобретают смысл вероятностей заполнения этих ячеек в двух объемных сосуществующих фазах и переходной неоднородной области между этими гомогенными фазами. Обнаруженная аналогия позволяет сформулировать простую модель конденсированной системы с парным взаимодействием, которое описывается потенциалом Леннарда — Джонса.

Приступая к реализации этой возможности, отметим, что в соответствии с методом условных распределений весь объем V разделим на M равных ячеек объемом ω так, чтобы число M ячеек было больше числа N частиц ($M > N$). Второе условие состоит в том, чтобы объем ω был достаточно малым, тогда можно будет пренебречь вкладом состояний, когда в ячейках находятся две и более молекулы. При вычислении потенциальной энергии системы N молекул, распределенных по M ячейкам, воспользуемся теоремой умножения вероятностей двух независимых событий, считая, что вероятность заполнения ячейки ω_j не зависит от вероятности заполнения другой ячейки ω_i , т. е. $p_{ij} \cong n_i n_j$ (n_i — числа (вероятности) заполнения ячеек объемом $\omega_i = \omega$; $i \neq j = 1, 2, \dots, M$). В качестве первого приближения при определении энергии U системы будем считать, что средняя энергия U_{ij} взаимодействия частиц в некоторой паре ячеек ω_i и ω_j пропорциональна потенциальной энергии Φ_{ij} этих частиц, расположенных

в центрах своих ячеек (Φ_{ij} — значение потенциала Леннарда — Джонса), т. е. $U_{ij} = K^* \Phi_{ij} n_i n_j$ (K^* — коэффициент пропорциональности).

Воспользуемся далее 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 ($n_i = n$). В результате сформулируем математическую модель, которая определяет свойства описанной выше статистической модели конденсированной среды (обобщенная модель решеточной среды [14]):

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

$$U = \frac{K^*}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{j \neq i}^M \Phi_{ij} n_i n_j = -M \frac{A n^2}{2}, \quad A = -K^* \sum_{j \neq i}^M \Phi_{ij} > 0, \quad (2)$$

$$S = -k \sum_{i=1}^M [n_i \ln n_i + (1 - n_i) \ln(1 - n_i)] = -kM [n \ln n + (1 - n) \ln(1 - n)], \quad (3)$$

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

Решение системы уравнений (1) — (4) относительно давления p приводит к достаточно простому по виду уравнению состояния ($\nu = V/N$):

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

Это уравнение, так же как и уравнение Ван-дер-Ваальса

$$p = \frac{kT}{\nu - b} - \frac{a}{\nu^2}, \quad (6)$$

содержит два параметра разрабатываемой модели (ω и A).

При сопоставлении (5) и (6) можно заметить, что обе пары параметров учитывают одни и те же свойства реальных систем, однако параметрам ω и A описываемой здесь статистической модели может быть приписан определенный физический (статистический) смысл и поэтому можно ставить задачу об их определении статистическими методами. Результаты предварительного исследования уравнения (5) представлены на рис. 2. Использование компьютерного моделирования позволило построить семейство изотерм простого вещества (кривые 1 — 3). В отличие от известных изотерм Ван-дер-Ваальса на полученных изотермах помимо фазового перехода жидкость — газ наблюдается уже переход жидкость — твердое тело в области объема $\nu^* \sim 1$.

Статистическое описание флуктуационных вкладов в термодинамические потенциалы. Воспользуемся общим статистическим выражением для эффективного гамильтониана [4] и разложим его в функциональный ряд Тейлора. Ограничившись первыми членами разложения в приближении Гаусса и выполнив соответствующие усреднения (промежуточные выкладки опускаем), получим окончательное выражение для флуктуационного вклада $\tilde{\Omega}$ [15] в термодинамический потенциал $\Omega \equiv -pV$:

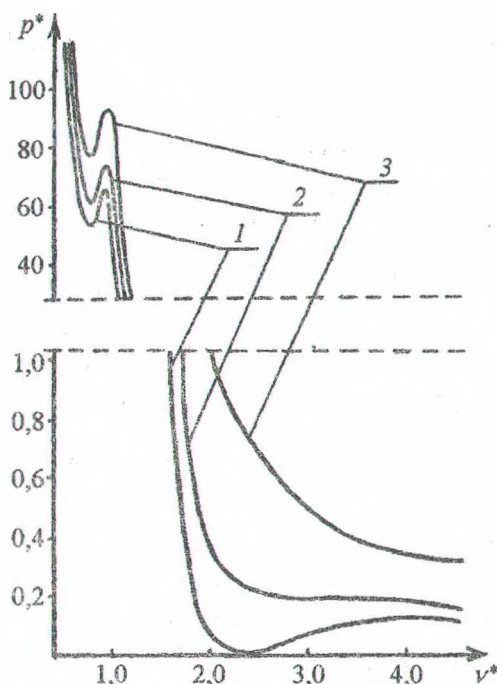


Рис. 2. Расчетные изотермы простого вещества (кислорода): 1, 3 — под- и надкритические изотермы соответственно ($\Theta = 1,155$ и $\Theta = 1,5$); 2 — критическая изотерма ($\Theta = 1,26$)

$$\tilde{\Omega} = -\Theta \frac{V}{\omega} \left[\ln \frac{\pi}{\beta_0 + a_0} - \frac{1}{4} \sum_{j \neq i}^M \ln \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{1 + \frac{\beta_{ij}^2}{(\beta_0 + a_0)^2}} \right) \right]. \quad (7)$$

Здесь β_0 и β_{ij} — коэффициенты разложения двухточечного потенциала “прямого” взаимодействия микрофлуктуаций в ячейках ω_i и ω_j , а коэффициент a_0 связан с коэффициентами a_{ij} разложения эффективного (усредненного) потенциала взаимодействия, определяющего одночастичные функции распределения микрофлуктуаций в развиваемой статистической теории флуктуаций.

От суммирования по $j \neq i$, которое учитывает вклады от флуктуаций поля плотности в отдельных микроячейках, перейдем к интегрированию по объему $V = \sum_{j=1}^M \omega_j = \omega M$. Учтем также связь между коэффициентами β_{ij} в развиваемом подходе и прямой корреляционной функцией [5] в методе функционалов плотности ($\beta_{ij} = -C_2(r_{ij})$). В результате получим

$$\tilde{\Omega} = -\Theta V \left[\frac{1}{\omega} \ln \frac{\pi}{\beta_0 + a_0} - \frac{1}{4\omega^2} \int_0^\infty \ln \left(1 + \frac{C^2(r)}{4(\beta_0 + a_0)^2} \right) dV \right]. \quad (8)$$

Это выражение не имеет расхождений ни на малых ($r \rightarrow 0$), ни на больших ($r \rightarrow \infty$) расстояниях и тем самым существенно отличается от классического результата А. П. Леванюка [16], который получен в том же приближении, но в импульсном пространстве после выполнения разложения Фурье. Выполненные в рамках развиваемой статистической теории флуктуаций расчеты показывают, что их результаты согласуются с известными результатами современной теории критических явлений (гипотеза подобия, ренормализационная группа) и, кроме того, появляется принципиальная возможность расчета амплитуд предельных степенных зависимостей [17].

Статистическое изучение деформации решеток. При исследовании полей деформации кристаллических решеток в непосредственной окрестности дефектов нельзя, к сожалению, применить традиционные методы теории упругости для сплошной среды [18], поскольку в ядре дефекта определяющую роль играет дискретность структуры среды в кристаллическом состоянии. Однако если принять во внимание результаты работ [19, 20], в которых изложены основные положения статистического подхода к изучению деформированных кристаллов, то можно сделать вывод о наличии реальной возможности теоретического расчета деформационных полей. При этом сглаженные, т.е. усредненные по объемам микроячеек ω_k ($k = 1, 2, \dots, M$) поля плотности и деформации, будем описывать набором n_k^μ чисел заполнения для частиц (сорт $\mu = a$) и вакансий (сорт $\mu = b$), а также набором $\lambda_k^{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = 1, 2, 3$) компонент микроскопического тензора деформации, который определяет материальный градиент [18] вектора перемещения $\vec{u}$ центров ячеек:

$$\lambda^{\alpha\beta} = \frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\beta}, \quad \vec{u} = \vec{r} - \vec{r}^*, \quad \vec{r}^* = \{x, y, z\}. \quad (9)$$

Здесь $\vec{r}^*$ — радиус-вектор точки пространства в регулярной базисной решетке из пустых и заполненных одной частицей ячеек, а $\vec{r}$ — радиус-вектор соответствующей точки в кристалле с деформированной решеткой. На рис. 3 схематично изображены все векторы, определяющие положение некоторой точки среды (точка А) в системе деформированных ячеек ω_l ($l = 1, 2, \dots$) и в системе с регулярным расположением одинаковых по величине ячеек объемом $\omega_l^* = \omega^*$ (точка А*). Если учесть, что векторы центров ячеек и их смещений обозначены как $\vec{R}_l$ и $\vec{U}_l$ соответственно, то для радиуса-вектора $\vec{r} = \vec{r}^* + \vec{u}$ точки А ($r \in \omega_l$) можно записать следующее выражение:

$$\vec{r}_l = \vec{R}_l^* + \vec{U}_l + \vec{q}_l = \vec{R}_l^* + \vec{U}_l + (1 + \hat{\Lambda}_l) \vec{q}_l^*. \quad (10)$$

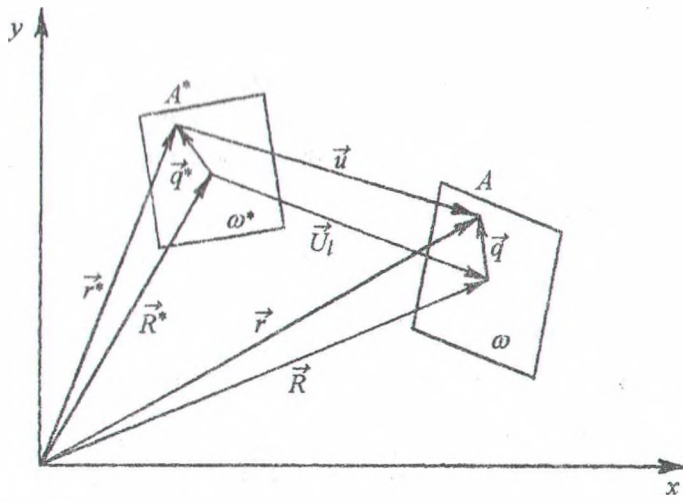


Рис. 3. Схематичное расположение радиусов-векторов, определяющих положение некоторой точки в кристалле с деформированной и регулярной базисной решетками: $\vec{R}^*$ и $\vec{R}$ — радиусы-векторы положения центров недеформированной и деформированной ячеек соответственно; $\vec{q}^*$ и $\vec{q}$ — положение точек A^* и A в регулярной базисной и в деформированной ячейках относительно их центров соответственно; $\vec{u}$ — вектор смещения точек A^* и A ; $\vec{U}_l$ — радиус-вектор смещения центров ячеек; $\vec{r}^*$ и $\vec{r}$ — радиусы-векторы положения точек A^* и A соответственно

Здесь тензор $\hat{\Lambda}_l$ с компонентами $\lambda_l^{\alpha\beta}$ определяет деформацию среды (решетки) в окрестности центра ячейки с номером l объемом ω_l ($l = 1, 2, \dots, M$). С помощью выражения (10) выразим радиус-вектор взаимного положения двух точек через компоненты тензора деформации для ячеек ω_l и ω_m :

$$\vec{r}_{lm} = \vec{r}_l - \vec{r}_m = \vec{R}_{lm}^* + \vec{U}_{lm} + (1 + \hat{\Lambda}_l)\vec{q}_l^* - (1 + \hat{\Lambda}_m)\vec{q}_m^*. \quad (11)$$

Рассматривая вопрос релаксации решетки в окрестности вакансии, воспользуемся далее замкнутым интегральным уравнением для потенциалов средних сил [4] (см. также [19, 20]), определяющих взаимодействие в деформированной решетке. Примем во внимание однократное заполнение всех ячеек, кроме центральной ячейки, соответствующей вакансии. В этом случае наборы чисел заполнения n_l^μ и вероятностей заполнения пар ячеек $n_{lm}^{\mu\nu}$ имеют следующий вид:

$$n_l^a = \begin{cases} 0, & \text{если } l = 0; \\ 1, & \text{если } l \neq 0; \end{cases} \quad (12)$$

$$n_{lm}^{aa} = \begin{cases} 0, & \text{если } l \text{ или } m \text{ равны нулю;} \\ 1, & \text{если } l \text{ и } m \text{ не равны нулю.} \end{cases} \quad (13)$$

В результате для l и m , не равных нулю, получим замкнутое интегральное уравнение вида

$$e^{-\varphi_{lm}/\Theta} \int_{\omega_m} e^{-\sum_{n \neq 0, l, m}^M \varphi_{mn}/\Theta} D_m dq_m^* = \int_{\omega_m} e^{-\Phi(r_{lm})/\Theta} e^{-\sum_{n \neq 0, l, m}^M \varphi_{mn}/\Theta} D_m dq_m^*, \quad (14)$$

где $\varphi_{lm} = \varphi_{lm}(q_l^*, \{\lambda_p^{\alpha\beta}\})$ — потенциал средней силы взаимодействия частицы в положении $q_l^* \in \omega_l^*$ с частицей, распределенной в любой ячейке ω_m^* , при условии, что поле деформации определяется набором компонент $\lambda_p^{\alpha\beta}$ (φ_{mn} — аналогичный потенциал для ячеек m и n); D_m — якобиан перехода к новым переменным, который в соответствии с (9), (10) равен определителю вида:

$$D_m = \begin{vmatrix} 1 + \lambda_m^{11} & \lambda_m^{12} & \lambda_m^{13} \\ \lambda_m^{21} & 1 + \lambda_m^{22} & \lambda_m^{23} \\ \lambda_m^{31} & \lambda_m^{32} & 1 + \lambda_m^{33} \end{vmatrix}. \quad (15)$$

Для последующих численных расчетов нужно получить удобное для программирования на ЭВМ выражение для потенциалов φ , которое устанавливает связь с полем компонент тензора деформации. Поскольку явная функциональная связь между φ и $\lambda^{\alpha\beta}$ не известна, то в духе приближения линейной реакции разложим функционал φ по компонентам $\lambda^{\alpha\beta}$ и ограничимся линейными членами по $\lambda^{\alpha\beta}$, т. е.

$$\varphi_{lm}(q_l^*, \{\lambda_p^{\alpha\beta}\}) \cong \varphi_{lm}(q_l^*) + \sum_{p, \alpha, \beta} b_{lm}^{\alpha\beta, p} \lambda_p^{\alpha\beta}, \quad (10)$$

где $b_{lm}^{\alpha\beta, p} = \left. \frac{\partial \varphi_{lm}}{\partial \lambda_p^{\alpha\beta}} \right|_{\hat{\Lambda}=0}$ — значение функциональной производной при нулевом поле деформации.

Выполним дифференцирование (14) по $\lambda_p^{\alpha\beta}$ с учетом разложения (16) для потенциалов φ_{lm} и аналогичного разложения для потенциалов φ_{mn} , а также выражения (11) для взаимного расстояния r_{lm} . Положим далее все компоненты тензора $\hat{\Lambda}$ равными нулю и учтем, что при $\lambda_p^{\alpha\beta} \rightarrow 0$ якобиан $D_m \rightarrow 1$. Затем разделим левую и правую части полученного уравнения на интеграл в левой части исходного интегрального уравнения (14) (при $\hat{\Lambda} = 0$) и введем по определению правило усреднения некоторой функции $f(q)$ по микрообъему ω_m в виде:

$$\langle f(q_m^*) \rangle_m = \int_{\omega_m} f(q_m^*) e^{-\sum_n \varphi_{mn}/\Theta} dq_m^* / \int_{\omega_m} e^{-\sum_n \varphi_{mn}/\Theta} dq_m^*. \quad (17)$$

Учитывая вышеизложенное, получим в окончательном виде систему линейных интегральных уравнений относительно искоемых коэффициентов $b_{lm}^{\alpha\beta, p}$ (знак звездочка далее будем опускать):

$$b_{lm}^{\alpha\beta, p}(q_l) = \left\langle e^{-(\Phi(r) - \varphi_{lm}(q_l))/\Theta} \Phi'(r) \frac{\partial r_{lm}}{\partial \lambda_p^{\alpha\beta}} \right|_{\hat{\Lambda}=0} \right\rangle_m + \sum_{n \neq l, m} \left\langle \left(e^{-(\Phi(r) - \varphi_{lm}(q_l))/\Theta} - 1 \right) b_{mn}^{\alpha\beta, p}(q_m) \right\rangle_m, \quad (18)$$

здесь r — взаимное расстояние между двумя точками при $\hat{\Lambda}$, равном нулю, т. е. в базисной (недеформированной) решетке, а $\Phi'(r)$ — первая производная от потенциала $\Phi(r)$ по r .

Если принять во внимание выражение (11) для вектора $\vec{r}_{lm}$, то следует отметить, что производная $\frac{\partial r_{lm}}{\partial \lambda_p^{\alpha\beta}}$ отлична от нуля только при p , равном l или m , и, следовательно, систему уравнений (18) можно рассматривать как конечно-разностный аналог интегрального уравнения типа Фредгольма 2-го рода (с дельтаобразным источником в микрообъемах ω_l и ω_m). Уравнение такого вида уже встречалось в развиваемом подходе при описании системы с неоднородностями плотности [9].

Для продвижения в этом направлении необходимо разработать методику численного решения полученных интегральных уравнений, что позволит в дальнейшем рассчитать условные прямые корреляционные функции неоднородных и деформируемых сред.

Summary

An opportunity to develop a statistical theory of a condensed molecular media which can describe equilibrium properties of molecular systems from a united initial position is discussed. In particular, an analytical state equation of a model condensed molecular media is obtained in the framework of a two level statistical description of nonuniform medias. Statistical calculation of contributions to thermodynamic potentials from fluctuating density fields in a configuration space are made. A nonlinear integral equation for potentials of average forces determining junior correlative functions of the particle distribution in a nonuniform deformed crystal is used. These potentials are expanded in a functional row at the components of the deformation tensor. A system of linear integral equations of Fredholm's type of the second kind is obtained for the expansion coefficients.

Литература

1. Коваленко Н. П., Фишер И. З. // УФН. 1972. Т. 108, № 2. С. 209 – 240.

2. Крокстон К. Физика жидкого состояния. Статистическое введение: Пер. с англ. А. Г. Ваникеева и Н. В. Вдовенко / Под ред. А. И. Осипова. М., 1978.
3. Ротт Л. А. Статистическая теория молекулярных систем. Метод коррелятивных функций условных распределений. М., 1979.
4. Наркевич И. И. Молекулярно-статистическая теория неслнородных конденсированных сред: Дис. ... докт. физ.-мат. наук. СПб., 1993.
5. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности: Пер. с англ. В. Л. Кузьмина / Под ред. А. И. Русанова. М., 1986.
6. Наркевич И. И. // Вестн АН БССР. Сер. физ.-мат. наук. 1978. № 6. С. 76 – 81.
7. Narkevich I. I. // Physica A. 1982. Vol. 112A. P. 167 – 192.
8. Наркевич И. И., Клинецвич С. И., Ротт Л. А. // Вестн АН БССР. Сер. физ.-мат. наук. 1984. № 5. С. 91 – 94.
9. Наркевич И. И., Клинецвич С. И. // Вестн АН БССР. Сер. физ.-мат. наук. 1984. № 6. С. 96 – 100.
10. Поташинский А. З., Покровский В. Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М., 1982.
11. Фишер М. Природа критического состояния. М., 1968.
12. Анисимов М. А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М., 1987.
13. Ма III. Современная теория критических явлений. М., 1980.
14. Наркевич И. И., Лобко С. И., Жаркевич А. В., Хроль В. Н. // Сб. "Труды БГТУ". Сер. физ.-мат. наук. 1996. № 4. С. 46 – 55.
15. Наркевич И. И., Клинецвич С. И. // Сб. "Труды БГТУ". Сер. физ.-мат. наук. 1995. № 2. С. 61 – 65.
16. Ландау Л. Д., Лившиц Е. М. Статистическая физика. М., 1976. Т. 5. Ч. 1.
17. Наркевич И. И., Клинецвич С. И., Жаркевич А. В. // Сб. "Труды БГТУ". Сер. физ.-мат. наук. 1996. № 3. С. 64 – 70.
18. Мейз Дж. Теория и задачи механики сплошной среды. М., 1974.
19. Наркевич И. И. // Вестн АН БССР. Сер. физ.-мат. наук. 1988. № 5. С. 86 – 95.
20. Narkevich I. I. // Physica A. 1988. Vol. 150. С. 659 – 671.

Белорусский государственный технологический университет

*Поступила в редакцию
29.09.97*