

© Наркевич И. И., Наркевич В. И., Жаркевич А. В.

## СТАТИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СРЕДЫ В АМОРФНОМ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИЯХ

*Белорусский государственный технологический университет  
Белоруссия, 220650, Минск, ул. Свердлова, 13—А*

В результате совместного применения метода Ротта коррелятивных функций условных распределений и метода термодинамических функционалов разработана простая статистико-механическая модель конденсированной молекулярной среды. Проведено исследование ближнего и дальнего порядков, а также давления и химического потенциала с учетом корреляции в заполнении микрообъемов частицами среды (при наличии вакантных микроячеек). Найденны два решения в области объемов, характерных для кристаллического состояния, что повлекло за собой расщепление изотермы давления и химического потенциала системы на две ветви: кристаллическую и аморфную.

**Введение.** К настоящему времени появилась возможность построения последовательной статистической теории конденсированной молекулярной среды в различных агрегатных состояниях [1], в том числе и аморфном. В результате длительной работы по поиску ответов на многочисленные вопросы общего и частного характера, которые возникают в процессе решения проблемы фазовых переходов в термодинамических системах, создана стройная флуктуационная теория фазовых переходов [2]. Важнейшее достижение этой теории связано с описанием сингулярных особенностей поведения свойств вещества в окрестности фазовых переходов второго рода и критических точек типа перехода жидкость—газ [3]. Конечный результат этих изысканий содержится в методе ренормгруппы (РГ), который отмечен Нобелевской премией за 1982 г. (К. Вильсон). Однако, несмотря на это, имеется еще много нерешенных вопросов в области молекулярно-статистической теории конденсированных сред.

**Методика вычислений и результаты.** 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, в согласии с методом условных распределений [4], 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). Далее рассматривалась открытая термодинамическая система, помещенная в термостат. Такая система описывается большим термодинамическим потенциалом  $\Omega \equiv -pV$

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

где  $U$  — внутренняя энергия системы,  $T$  — температура,  $p$  — давление,  $S$  — энтропия,  $\mu$  — химический потенциал,  $N$  — число молекул (частиц) системы.

Материалы доклада, сделанного на Международной конференции «Стекла и твердые электролиты» (17—19 мая 1999 г., Санкт-Петербург).

Будем считать, что микроячейки составляют кубическую гранецентрированную решетку. Взаимодействие между молекулами, размещенными в центрах ячеек (узлах решетки), описывается потенциалом Леннард—Джонса

$$\Phi(r) = 4\epsilon \left( \frac{\sigma^{12}}{r^{12}} - \frac{\sigma^6}{r^6} \right), \quad (2)$$

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  $r$ ,

$$n_{aa} = n + 0.5 \left( 1 - \sqrt{1 + 4n(1-n)f} \right) / f, \quad (3)$$

где  $n = \omega/v$  — концентрация занятых ячеек,  $v = V/N$  — молекулярный объем,  $f = e^{-\Phi(r)/(kT)} - 1$  — функция Майера.

Исходя из этого, получим следующее выражение для внутренней энергии  $U$  системы:

$$U = \frac{1}{2} \frac{V}{\omega} \sum_{m=1}^k n_{aa} z_m \Phi(r_m), \quad (4)$$

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, то для выражения энтропии системы воспользуемся известным выражением энтропии фермионного газа

$$S = -k \frac{V}{\omega} \left[ n \ln(n) + (1-n) \ln(1-n) \right]. \quad (5)$$

Подставляя (3)—(5) в (1) и учитывая взаимодействие только ближайших соседей ( $m=1$ ,  $z_1=12$ ,  $r_1=6\sqrt{2}^3\sqrt{\omega}$ ) для большого термодинамического потенциала получим следующую формулу:

$$\Omega^* = U^* + V \left\{ \frac{\Theta^*}{\omega} [n \ln(n) + (1-n) \ln(1-n)] - \mu^* \frac{n}{\omega} \right\}, \quad (6)$$

где  $\Omega^* = \Omega/\epsilon$ ,  $\Theta^* = kT/\epsilon$ ,  $\mu^* = \mu/\epsilon$ ,  $U^* = U/\epsilon$  — безразмерные большой термодинамический потенциал, температура, химический потенциал и внутренняя энергия соответственно. Функция  $U^*$  определяется следующим выражением:

$$U^* = 6Vn_{aa}\Phi(r_1)/(\epsilon\omega).$$

Перейдем к безразмерному расстоянию  $r_1^* = r_1/\sigma = 6\sqrt{2}^3\sqrt{\omega^*}$  ( $\omega^* = \omega/\sigma^3$  — безразмерный объем микроячейки,  $v^* = v/\sigma^3$  — безразмерный молекулярный объем) и введем обозначение  $\Phi^*(\omega^*) = \Phi(r_1)/\epsilon = \frac{1}{\omega^{*4}} - \frac{2}{\omega^{*2}}$ . В результате для безразмерной внутренней энергии  $U^*$  запишем

$$U^* = 6Vn_{aa}\Phi^*(\omega^*)/(\sigma^3\omega^*). \quad (7)$$

После варьирования большого термодинамического потенциала (6) по  $n$  и  $\omega^*$  и исключая затем химический потенциал  $\mu^*$ , получим уравнение

$$\frac{\Theta^*}{n^2 v^*} \ln(1-n) = \frac{\partial U^*}{\partial n} + \frac{\partial U^*}{\partial \omega^*} \frac{d\omega^*}{dn}, \quad \omega^* = nv^*. \quad (8)$$

Уравнение состояния для безразмерного давления  $p^* = (p\sigma^3)/\epsilon$  и выражение для химического потенциала  $\mu^*$  получаются в результате использования выражения (6) для потенциала  $\Omega^* \equiv -p^*V^*$  ( $V^* = V/\sigma^3$ ) и уравнения (8), которое его минимизирует,

$$p^* = -\frac{\Theta^*}{\omega^*} \ln(1-n) + n \frac{\partial U^*}{\partial n} - U^* = -\omega^* \frac{\partial U^*}{\partial \omega^*} - U^*, \quad (9a)$$

$$\mu^* = (p + U^*)\omega^* + (1-n) \frac{\partial U^*}{\partial n} \omega^* + \Theta^* \ln(n). \quad (9b)$$

Рассматривая выражение (7) для  $U^*$  и рассчитывая необходимые для (8) частные производные, получим следующее уравнение:

$$\frac{\Theta^*}{n^2 v^*} \ln(1-n) = 6 \left( \frac{\partial n_{aa}}{\partial n} + \frac{\partial n_{aa}}{\partial \omega^*} v^* \right) \Phi_1^*(\omega^*) + 6n_{aa} \frac{d\Phi_1^*(\omega^*)}{d\omega^*} v^*, \quad (10)$$

где

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

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

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

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

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

Для того чтобы построить изотерму давления для данной статистико-механической модели среды, необходимо установить вид зависимости параметров этой модели ( $\omega^*$  и  $n$ ) от молекулярного объема  $v^*$ . Для этого следует решить нелинейное уравнение (10). Решить это уравнение аналитически во всей области термодинамических параметров проблематично, поэтому для решения его были использованы численные методы с применением ЭВМ. С помощью пакета программ «Математика 3.0» отыскивались точки пересечения двух функций, стоящих в правой и левой частях уравнения (10). При заданных значениях температуры  $\Theta^*$  и объема  $v^*$  параметры точки пересечения являются искомыми решениями нелинейного уравнения.

**Обсуждение результатов.** Учитывая взаимосвязь между  $\omega^*$ ,  $n$  и  $v^*$ , удалось найти необходимые зависимости, которые представлены на рис. 1. Следует отметить тот факт, что в области малых молекулярных объемов ( $v^* < 1$ ) имеются два решения уравнения (10). Это приводит в свою очередь к расщеплению изотермы давления  $p^*$  (рис. 2) и химического потенциала  $\mu^*$  (рис. 3) системы на две ветви. Одна из ветвей давления  $p_1^*$  и химического потенциала  $\mu_1^*$  соответствует решению, характеризующемуся числами заполнения  $n_1$  микрообъемов, близкими к единице. При этом в структуре молекулярной модельной системы наблюдаются ближний и дальний порядки, что указывает на кристаллическое состояние среды. Вторая ветвь для  $p_2^*$  и  $\mu_2^*$  получается при использовании второго решения. В этом случае числа заполнения  $n_2$  микрообъемов значительно меньше единицы. При объеме  $v^*$ , стремящемся к нулю, числа заполнения асимптотически стремятся к  $n_2 \cong 0.6$ . Это указывает на отсутствие дальнего, т. е. кристаллического, порядка в среде. Предварительные оценки показывают, что делокализации распределения молекул в окрестности

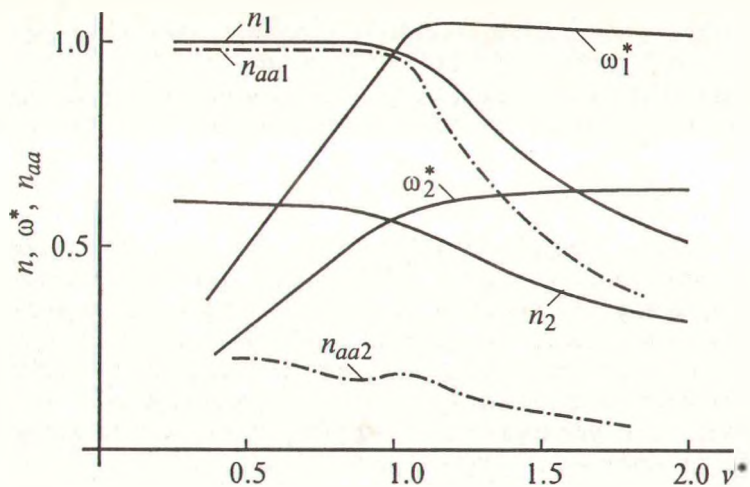


Рис. 1. Зависимость концентрации занятых микроячеек ( $n$ ), объема микроячеек ( $\omega^*$ ) и двухъязыечной корреляционной функции ( $n_{aa}$ ) от молекулярного объема  $v$  при температуре  $\Theta^* = 1$ .

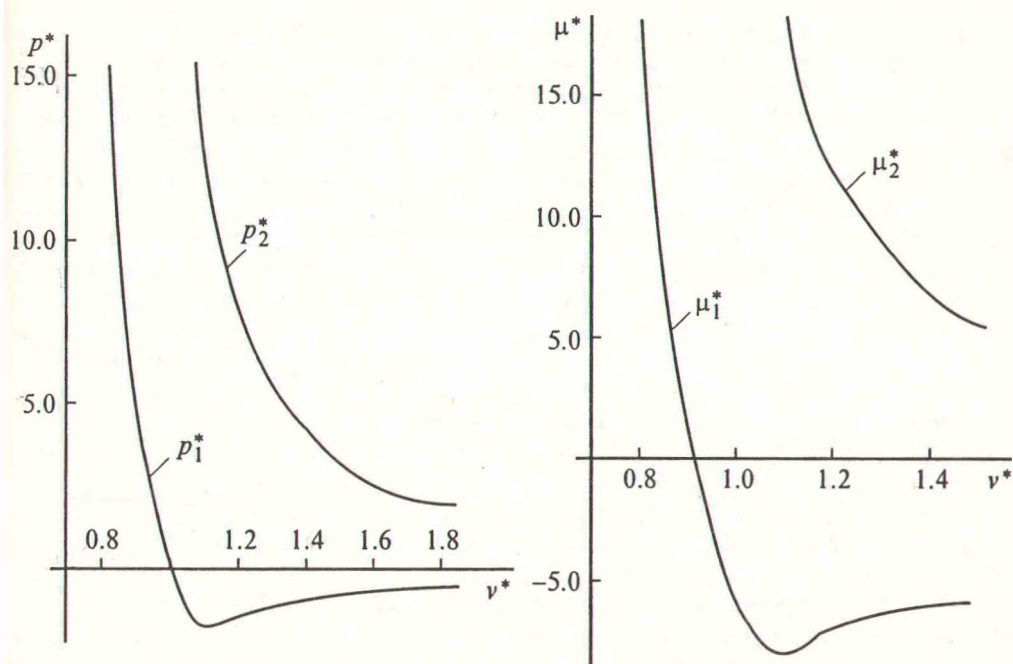


Рис. 2. Изотерма давления  $p$  простой молекулярной конденсированной среды ( $\Theta^* = 1$ ).

$p_1^*$  — кристаллическая ветвь,  $p_2^*$  — аморфная ветвь.

Рис. 3. Зависимость химического потенциала  $\mu^*$  системы от ее молекулярного объема  $v^*$  при температуре  $\Theta^* = 1$ .

$\mu_1^*$  — кристаллическая ветвь,  $\mu_2^*$  — аморфная ветвь.

центров микроячеек не происходит, что характерно уже для аморфного состояния системы.

**Заключение.** Учет взаимодействия в модели решеточного газа, описываемого потенциалом Леннарда-Джонса, привел к достаточно простому уравнению состояния молекулярной конденсированной среды. Впервые обнаружено, что в области молекулярных объемов, соответствующих кристаллическому состоянию, изотерма давления модели расщепляется на две ветви. Одна из них описывает кристалл, а вторая может быть интерпретирована как ветвь, соответствующая аморфному состоянию вещества. Для подтверждения этого необходимо учесть влияние характера распределения молекул по ячейке (вблизи узлов). Для этого надо провести усреднение потенциала по положению частиц в объеме микроячеек и рассчитать одночастичную функцию распределения, отвечающую второму решению. Если функция распределения будет иметь четкий максимум при наличии значительного числа вакантных узлов с концентрацией  $c = 1 - n \approx 0.4$ , то второе решение можно будет отождествить с аморфным состоянием твердого тела.

#### Список литературы

1. 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.
2. Паташинский А. З., Покровский В. Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982. 381 с.
3. Ма Ш. Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980. 298 с.
4. Ротт Л. А. Статистическая теория молекулярных систем. М.: Наука, 1979. 280 с.
5. Наркевич И. И. Метод множителей Лагранжа в проблеме нормировки коррелятивных функций многокомпонентного кристалла с дефектами // Высокочистые вещества. 1990. № 1. С. 67—75.