

Ба 131556 бр.

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ БССР

БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ В.И.ЛЕНИНА

На правах рукописи

НАРКЕВИЧ
Иван Иванович

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭВМ

специальность 01.04.02.—теорети-
ческая и математическая физика

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Минск 1974

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ БССР

БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ В.И.ЛЕНИНА

На правах рукописи

НАРКЕВИЧ
Иван Иванович

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭВМ

(специальность 01.04.02.-теорети-
ческая и математическая физика)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Минск 1974

Работа выполнена на кафедре теоретической механики Белорусского
технологического института имени С.М.Кирова

Научный руководитель - кандидат физико-математических
наук, доцент Л.А.РОТТ

Официальные оппоненты: доктор физико-математических
наук, профессор Б.В.БОКУТЬ (Гом.ГУ)

кандидат физико-математических
наук, доцент А.В.МИНКЕВИЧ (БГУ)

Ведущая организация - Московский Государственный
Университет имени М.В.Ломоносова

Автореферат разослан " " 1974 г.

Защита диссертации состоится " " 1974 г. в
часое на заседании Совета по присуждению ученых степеней по
физике Белорусского ордена Трудового Красного Знамени Государст-
венного Университета имени В.И.Ленина (главный корпус, комн.206).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета.

Ваши отзывы на автореферат просим направлять в двух экземпля-
рах с заверенными подписями в адрес Совета (220080, г. Минск,
Университетский городок).

Ученый секретарь Совета
доцент

М.П.Халиманович

Последние годы отмечены значительными достижениями в статистическом описании равновесных свойств молекулярных систем в различных агрегатных состояниях. Это особенно относится к физике жидкостей. Имевшие место длительное время сетования на традиционное отставание теории жидкостей по сравнению с теориями газов и твердых тел утрачивают уже свое основание. И в этом отражение несомненных успехов статистической физики молекулярных систем.

Изучение термодинамических и структурных свойств классических молекулярных сред связано с необходимостью вычисления коррелятивных функций распределения частиц. В случае двухчастичного взаимодействия между молекулами главную роль в изучении равновесного состояния вещества играют младшие - унарная и бинарная - функции распределения. В связи с этим во всех статистических схемах описания молекулярных систем возникает общая проблема получения замкнутых уравнений для младших коррелятивных функций из бесконечной цепочки интегродифференциальных уравнений.

В настоящее время известно много подходов к решению этой проблемы применительно к различным агрегатным состояниям (методы интегральных уравнений). Однако использование предложенных приемов замыкания определяет не только приближенный характер искомых решений, но и во всех случаях заведомо ограничивает области их применимости в сравнительно узких интервалах термодинамических переменных даже в пределах одной фазы. Так, например, суперпозиционное и надсуперпозиционное приближения в методе Боголюбова-Борна-Грина-Кирквуда-Ивона (ББГКИ), а также гиперцепное приближение и приближение Перкуса-Иевики можно использовать только в области жидкого состояния, а представление бинарной функции произведением двух унарных функций с известным допущением применимо только к описанию кристаллического состояния вещества.

Использование указанных аппроксимаций не привело к единому статистико-механическому описанию фазовых превращений в молекулярных системах, что должно быть поистине пробным камнем для любой статистической теории. Непременным требованием к используемой аппроксимации при построении полной картины фазовых переходов первого рода должна быть ее пригодность к описанию как твердого, так и жидкого состояний вещества. Вместе с тем, необходимо, чтобы в результате замыкания получились по возможности простые интегральные уравнения, что в конечном счете и определяет практическую реализуемость той или иной аппроксимации. Все это требует поиска иного подхода в проблеме замыкания.

Использование ЭВМ предоставило новые возможности в изучении равновесных свойств, в том числе и фазовых превращений, статистическим методом коррелятивных функций условных распределений. Их развитию и практическому применению и посвящена данная работа.

В диссертации предложен принципиально новый метод обрыва бесконечной системы уравнений, свойственный статистическому методу условных распределений. Идея предлагаемой аппроксимации, с помощью которой возможно осуществить замыкание бесконечной системы интегродифференциальных уравнений, подсказывается самой схемой условных распределений.

Обусловленное распределение частиц по молекулярным ячейкам позволяет перейти к интегральным выражениям, имеющим смысл потенциалов средних сил взаимодействия частиц системы. Предложенная процедура замыкания основана на аппроксимации указанных интегральных выражений и является менее жестким допущением по сравнению с известными аппроксимациями самих коррелятивных функций.

Полученная в результате замкнутая относительно потенциалов

средних сил система интегральных уравнений оказывалась удобной для решения на ЭВМ методом итераций. Все это приводит к целому ряду преимуществ, оправдывая надежду на возможность единого подхода к описанию конденсированного состояния вещества.

Следует отметить, что применение новой аппроксимации стимулировало решение и другой важной проблемы, проистекающей из метода коррелятивных функций. Речь идет о том, что постоянные интегрирования в выражениях для нормированных на конфигурационный интеграл коррелятивных функций и, следовательно, конфигурационный интеграл, отыскание которого принципиально возможно в методе условных распределений, в конечном виде не могут быть определены из самого решения полученной системы интегродифференциальных уравнений. Эту трудность удается преодолеть с помощью уравнения Гиббса-Гельмгольца, проверка выполнимости которого сама по себе является важным этапом в термодинамической согласованности всех результатов статистической теории.

Сущность предложенного способа обрыва бесконечной системы интегродифференциальных уравнений, определяющей коррелятивные функции, проиллюстрируем на примере основного для конденсированного состояния вещества F_{11} -приближения.

В методе условных распределений весь объем системы V разбивается на N - по числу частиц - равных ячеек объемом $v = V/N$. В первом приближении учитываются только такие состояния, когда в каждой ячейке находится по одной частице. Состояние системы в этом случае описывается последовательностью частичных коррелятивных функций. Одночастичная коррелятивная функция $F_{11}(\vec{q}^1)$ определяет плотность вероятности того, что произвольная молекула находится в первой ячейке вблизи координаты $\vec{q}^1$, а в остальных ячейках не больше как по одной частице в каждой. $F_{11}^{(0)}(\vec{q}^1, \vec{q}^2)$

описывает уже распределение двух частиц в двух различных ячейках.

Определяющие уравнения для унарной и бинарной функций распределения имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_{ii}^{(1)}(\bar{q}^i)}{\partial q_i^i} + \frac{1}{\theta} \sum_{i=1}^N \int_{V_i} \frac{\partial \Phi(|\bar{q}^i - \bar{q}^i|)}{\partial q_i^i} F_{ii}^{(1)}(\bar{q}^i, \bar{q}^i) d\bar{q}^i = 0 \\ \frac{\partial F_{ii}^{(2)}(\bar{q}^i, \bar{q}^i)}{\partial q_i^i} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial \Phi(|\bar{q}^i - \bar{q}^i|)}{\partial q_i^i} F_{ii}^{(2)}(\bar{q}^i, \bar{q}^i) + \\ + \frac{1}{\theta} \sum_{j=1, j \neq i}^N \int_{V_j} \frac{\partial \Phi(|\bar{q}^i - \bar{q}^j|)}{\partial q_i^i} F_{ii}^{(3)}(\bar{q}^i, \bar{q}^i, \bar{q}^j) d\bar{q}^j = 0 \quad i=1,2,3 \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь $F_{ii}^{(3)}(\bar{q}^i, \bar{q}^i, \bar{q}^j)$ - трехчастичная коррелятивная функция, определяющая распределение трех частиц в трех различных ячейках, при условии, что во всех остальных ячейках не более одной частицы в каждой, $\Phi(|q - q'|)$ - межмолекулярный потенциал, $\theta = kT$.

Используя теорему умножения вероятностей, уравнения (1) можно интерпретировать в терминах средних сил или их потенциалов. Последние записываются в виде

$$\begin{aligned} \Phi_{ii}(\bar{q}^i) = \int d\bar{q}_i^i \int_{V_i} \frac{\partial \Phi(|\bar{q}^i - \bar{q}^i|)}{\partial q_i^i} F_{ii}^{(1)}(\bar{q}^i | \bar{q}^i) d\bar{q}^i \\ \Phi_{ij}(\bar{q}^i | \bar{q}^j) = \int d\bar{q}_i^i \int_{V_j} \frac{\partial \Phi(|\bar{q}^i - \bar{q}^j|)}{\partial q_i^i} F_{ii}^{(2)}(\bar{q}^i | \bar{q}^j, \bar{q}^i) d\bar{q}^i \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь $F_{ii}^{(1)}(\bar{q}^i | \bar{q}^i)$ - условная двухчастичная функция, определяющая распределение молекулы в ячейке V_i при условии, что произвольная частица фиксирована вблизи координаты $\bar{q}^i$ в ячейке V_i .

$F_{ii}^{(2)}(\bar{q}^i | \bar{q}^j, \bar{q}^i)$ - условная трехчастичная функция, отличающаяся от

предыдущей функции тем, что уже две произвольные молекулы фиксированы около координат $\vec{q}^1$ и $\vec{q}^2$ соответственно в ячейках v_i и v_l ($\vec{q}^1 \in v_i$).

В соответствии с данным выше определением функции $F_{ii}^{(1)}(\vec{q}^1/\vec{q}^1)$ величина $\phi_{ii}(\vec{q}^1)$ является потенциалом средней силы, действующей на молекулу в точке $\vec{q}^1 \in v_i$ со стороны частицы в ячейке v_l . $\phi_{ij}(\vec{q}^1/\vec{q}^1)$ имеет аналогичный смысл при дополнительном условии, что произвольная частица фиксирована в точке $\vec{q}^1 \in v_l$.

С учетом введенных потенциалов (2) можно записать формальные решения для унарной и условной бинарной функций через потенциалы средних сил

$$F_{ii}(\vec{q}^1) = C_i \exp\left\{-\frac{1}{\theta} \sum_{l=1} \phi_{il}(\vec{q}^1)\right\} \quad (3)$$

$$F_{ii}^{(1)}(\vec{q}^1/\vec{q}^1) = C_{ii}(\vec{q}^1) \exp\left\{-\frac{1}{\theta} [\phi_{ii}(\vec{q}^1 - \vec{q}^1) + \sum_{j \neq i, l} \phi_{ij}(\vec{q}^1/\vec{q}^1)]\right\}$$

После определения постоянной интегрирования $C_{ii}(\vec{q}^1)$ из условия нормировки функции $F_{ii}^{(1)}(\vec{q}^1/\vec{q}^1)$ и последующей подстановки последней в выражение (2) получим первое уравнение бесконечной системы зацепляющихся интегральных уравнений относительно введенных потенциалов средних сил

$$\phi_{ii}(\vec{q}^1) = \int d\vec{q}_i^l \frac{\int_{v_l} \frac{\partial \phi_{ii}(\vec{q}^1 - \vec{q}^l)}{\partial \vec{q}_i^l} \exp\left\{-\frac{1}{\theta} [\phi_{ii}(\vec{q}^1 - \vec{q}^l) + \sum_{j \neq i, l} \phi_{ij}(\vec{q}^1/\vec{q}^l)]\right\} d\vec{q}^l}{\int_{v_l} \exp\left\{-\frac{1}{\theta} [\phi_{ii}(\vec{q}^1 - \vec{q}^l) + \sum_{j \neq i, l} \phi_{ij}(\vec{q}^1/\vec{q}^l)]\right\} d\vec{q}^l} \quad (4)$$

Новая система уравнений обладает существенным преимуществом перед исходной системой интегродифференциальных уравнений для коррелятивных функций. Оно проявляется как в самой процедуре замыкания, так и в возможности решения ее с помощью ЭВМ.

Условная коррелятивная функция $F_{ii}^{(n)}(\bar{q}^i/\bar{q}^i)$ согласно (3) зависит от координаты фиксированной в положении $\bar{q}^i$ частицы в ячейке U_i , во-первых, вследствие явной зависимости точечного межмолекулярного потенциала, и, во-вторых, из-за косвенного влияния молекулы в $\bar{q}^i$ на усредненное воздействие частицы, распределенной в объеме U_j , на молекулу в точке $\bar{q}^i$, описываемое потенциалом $\Phi_{ij}(\bar{q}^i/\bar{q}^i)$. Первая причина несравненно сильнее сказывается на функциональной зависимости $F_{ii}^{(n)}$ от $\bar{q}^i$. Зависимость, обусловленная наличием потенциалов средних сил в выражении для $F_{ii}^{(n)}(\bar{q}^i/\bar{q}^i)$, обязана коллективному распределению частиц в конденсированном состоянии, где поведение отдельной частицы определяется влиянием всех ее соседей. Фиксирование одного из них в ячейке U_i не скажется существенным образом на усредненном взаимодействии молекулы, распределенной в U_j , с рассматриваемой частицей в ячейке U_i . Это взаимодействие будет слабо отличаться от того случая, когда молекула в U_i распределена произвольным образом. В связи с этим дальнейшее развитие теории основано на аппроксимации

$$\Phi_{ij}(\bar{q}^i/\bar{q}^i) \cong \Phi_{ij}(\bar{q}^i) \quad (5)$$

Принятое предположение позволяет установить связь между $F_{ii}(\bar{q}^i)$ и $F_{ii}^{(n)}(\bar{q}^i/\bar{q}^i)$ посредством $\Phi_{ij}(\bar{q}^i)$ и, следовательно, оборвать бесконечную систему на первом уравнении. Как уже отмечалось выше, предложенная аппроксимация интегральных выражений (5) является менее жестким допущением по сравнению с известными в настоящее время аппроксимациями смых коррелятивных функций. Она позволяет получить замкнутую систему интегральных уравнений относительно потенциалов средних сил

$$\exp\left\{-\frac{1}{\theta}\Phi_{ii}(\bar{q}^i)\right\} = \frac{\int_{U_i} \exp\left\{-\frac{1}{\theta}[\Phi(i/\bar{q}^i - \bar{q}^i)] + \sum_{j \neq i} \Phi_{ij}(\bar{q}^i)\right\} d\bar{q}^i}{\int_{U_i} \exp\left\{-\frac{1}{\theta} \sum_{j \neq i} \Phi_{ij}(\bar{q}^i)\right\} d\bar{q}^i}, \quad (6)$$

которая удобна для решения на ЭВМ методом итераций.

Решение на ЭВМ осуществляется в следующем порядке. На основании пробных функций $\phi_{ij}^{(n)}$ (о выборе пробных функций будет сказано ниже) вычисляются интегралы в правой части (6). Полученные в результате первого итерационного цикла потенциалы средних сил подставляются затем снова в правую часть (6), и эта процедура повторяется до тех пор, пока два последующие приближения не совпадут с заданной степенью точности.

Конфигурационный интеграл системы в F_{11} -приближении с учетом определения унарной функции можно записать в виде

$$Q_N = \int_{V_1} F_{11}(\vec{q}^1) d\vec{q}^1 \quad (7)$$

Однако непосредственное использование здесь выражения (3) затруднено тем, что вид нормировочного множителя $C_1 = C_1(\theta, v)$, соответствующего (7), из решения системы интегродифференциальных уравнений найти невозможно. Эту трудность метода коррелятивных функций можно обойти только путем привлечения дополнительных соотношений, включающих в себя конфигурационный интеграл системы. Таким дополнительным соотношением является уравнение Гиббса-Гельмгольца для потенциальной части внутренней энергии. С другой стороны, ту же часть внутренней энергии можно записать с помощью нормированной на единицу бинарной функции.

Сопоставляя эти две возможности, получим окончательное выражение для конфигурационного интеграла молекулярной системы в F_{11} -приближении

$$Q_N = N! Q_1^N \left[\prod_{i=1}^N (Q_{11}/Q_1) \right]^{N/2}, \quad (8)$$

где

$$Q_1 = \int_{V_1} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{i=1}^1 \phi_{1i}(\vec{q}^1) \right\} d\vec{q}^1, \quad Q_{11} = \int_{V_1} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{j=1, j \neq i}^1 \phi_{ij}(\vec{q}^1) \right\} d\vec{q}^1$$

На основании решения системы уравнений (6) можно вычислить конфигурационный интеграл и свободную энергию, и, таким образом, провести последовательное изучение различных термодинамических свойств среды.

Такова идейная сторона развиваемого метода, который служит основой данной работы.

Диссертация состоит из пяти глав.

П е р в а я г л а в а представляет обзор существующих методов изучения молекулярных систем, главным образом статистических. Рассмотрены также модельные (решеточные) и численные методы Монте-Карло и молекулярной динамики. Результаты рассматриваемых методов используются в дальнейшем изложении работы при сравнительной оценке возможностей развиваемой теории.

В о в т о р о й г л а в е излагается новый способ обрыва цепочки уравнений, идея которого проиллюстрирована выше на примере F_n -приближения.

Полученная замкнутая относительно потенциалов средних сил система интегральных уравнений позволяет вычислить унарную и бинарную функции распределения.

Развиваемый способ обрыва бесконечной системы интегродифференциальных уравнений допускает обобщение на случай определения старших коррелятивных функций в F_n -приближении. Это приводит к возможности изучения многочастичных корреляций в системе и, следовательно, к более детальному описанию поведения вещества.

По мере уменьшения плотности может оказаться существенным вклад от состояний, когда в молекулярной ячейке находятся и по две молекулы. Последние учитываются следующим F_n -приближением метода условных распределений. Описание поведения молекулярной системы на основании второго приближения теории приводит к более полному учету флуктуации, что становится необходимым по мере приближения,

например, к критической точке жидкость-газ.

В работе получена замкнутая система интегральных уравнений относительно потенциалов средних сил, решение которой позволяет найти коррелятивные функции F_{12} -приближения (F_{02} , F_{12} , F_{22}).

Для решения замкнутой системы интегральных уравнений предложен метод последовательных приближений. Разработана итерационная процедура и даны конкретные указания относительно выбора пробных функций в области кристаллического и жидкого состояний вещества. Так, в области кристаллического состояния расчеты следует начинать при достаточно малых значениях молекулярного объема. В этом случае, благодаря наличию четко выраженных максимумов у функций распределения, потенциал средней силы будет слабо отличаться от точечного потенциала взаимодействия частицы, находящейся в точке $\vec{r}$, с молекулой, фиксированной в центре ячейки ψ_j . Этот потенциал и следует взять в качестве пробной функции.

В области жидкого состояния вещества в качестве пробной функции можно взять постоянную величину ($\psi_j = 0$), что соответствует предполагаемому равновероятному распределению частицы в ячейке.

Весьма удобным оказалось в качестве пробных функций использовать уже найденные решения для потенциалов средних сил при близких значениях термодинамических переменных (объема и температуры).

Вычислением свободной энергии системы для трех типов кристаллических решеток (кубических простой, объемноцентрированной и границентрированной) показано, что в области кристаллического состояния вещества распределение молекул соответствует границентрированной кубической решетке (свободная энергия минимальна при заданных значениях объема и температуры). Поэтому все дальнейшие расчеты на ЭВМ приведены для случая, когда центры ячеек, на которые разбита вся система, образуют вышеуказанный тип решетки (в принципе разбиение на ячейки может быть произвольным; выбор конкретного спосо-

ба разбиения определяется удобством вычислительного характера).

Если учитывать взаимодействие частиц только со своим ближайшим окружением, то объем вычислений значительно сокращается, так как приходится решать фактически одно интегральное уравнение, определяющее потенциал $\Phi_i = \Phi_{1i}$ (i -ая ячейка является одной из ближайших по отношению к первой ячейке).

О сходимости итерационной процедуры можно судить по зависимостям среднеквадратичного отклонения $\mathcal{I}(n)$ функции $f_i = \exp\{-\frac{1}{\theta} \Phi_i(\vec{r}^i)\}$ двух последовательных приближений, нормированной на единицу унарной функции F_{11} и ее нормировочного множителя C_1 от числа итераций.

Процесс решения при температуре $\theta = 1$ и объеме $v = 0,9$ (в единицах ϵ/k и σ^3 , ϵ и σ — параметры потенциала Леннард-Джонса) при двух различных пробных функциях иллюстрируется кривыми 1 и 2 рисунка I. Приведенные данные свидетельствуют о достаточно быстрой сходимости итерационной процедуры при данных значениях температуры и объема. Аналогичные результаты получены и при других значениях термодинамических переменных, за исключением области гетерогенности (фазового перехода кристалл-жидкость), где сходимость сильно ухудшается.

В третьей главе развиваемая теория применяется к исследованию фазовых переходов первого рода в молекулярной неполярной системе. В результате численного решения замкнутого интегрального уравнения получены унарная и бинарная функции распределения, конфигурационный интеграл и свободная энергия в широкой области термодинамических переменных. В качестве примера здесь приведены унарная функция и кривая свободной энергии при температуре $\theta = 1$ (рис. 2,3).

Форма изотермы свободной энергии позволяет при данной температуре провести две общие касательные $a-b$ и $c-d$, что ука-

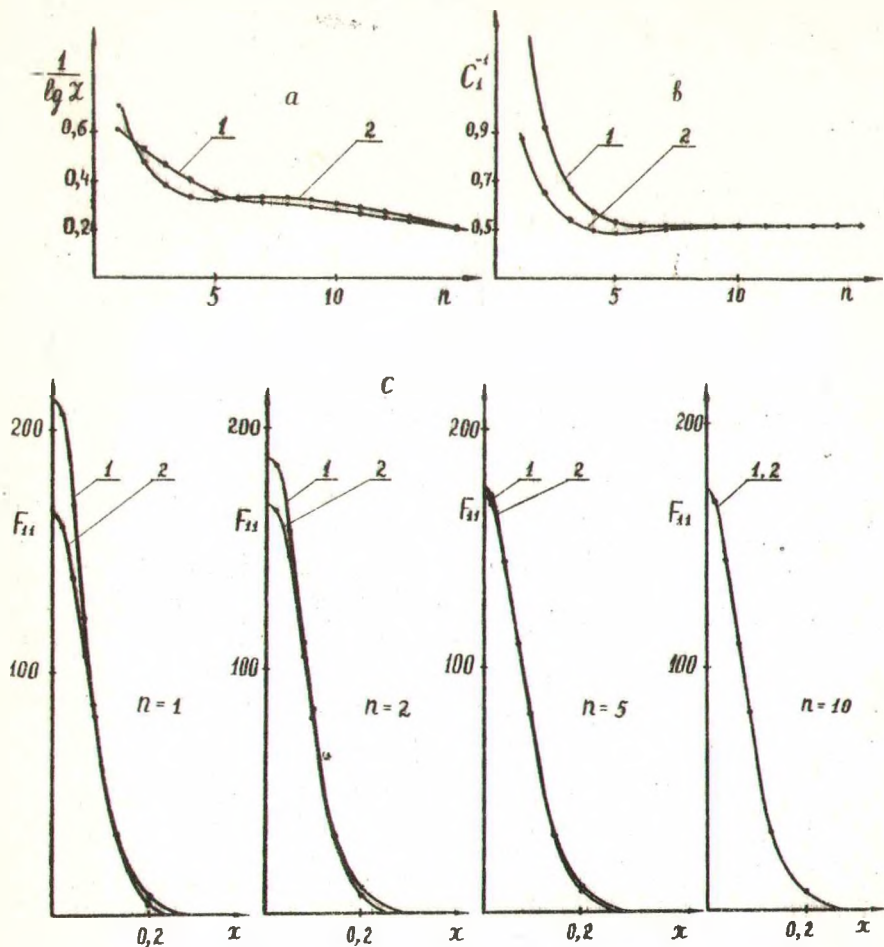


Рис. I Зависимость обратного значения логарифма среднеквадратичного отклонения (а), постоянной нормировки C_1 (б) и унарной функции $F_{11}(x)$ (с) от числа итераций n при температуре $\theta = 0,9$. Кривые 1 и 2 характеризуют процесс сходимости итерационной процедуры, когда в качестве пробных функций были выбраны соответственно парный межмолекулярный потенциал $\Phi_{ij}(q^i) = \Phi(1q^i - q^j)/\epsilon$ — молекулы фиксированы в центрах своих ячеек) и потенциал средней силы при $\theta = 1$ и $V = 0,92$. Ось x направлена в сторону центра одной из ближайших ячеек. Точками всюду обозначены результаты вычисления на ЭВМ.

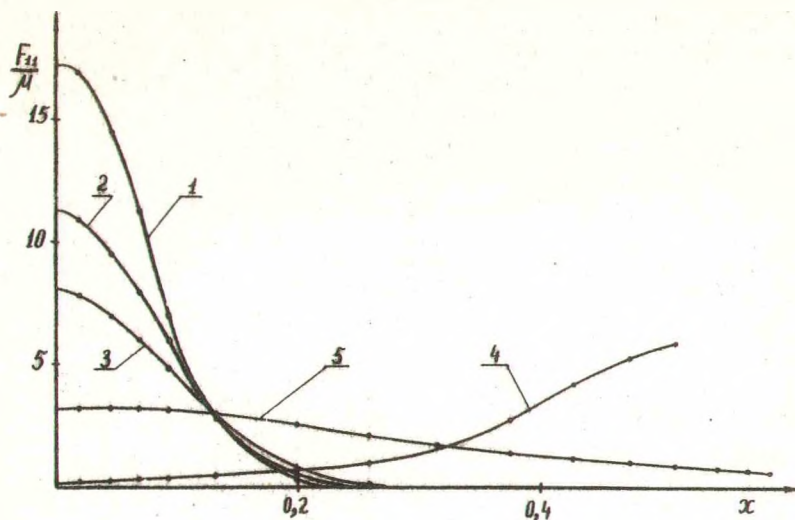


Рис.2 Унарная функция при температуре $\theta = 1$ и различных значениях объема: 1- $V=0,9$, $\mu=10$; 2- $V=0,96$, $\mu=10$; 3- $V=0,98$, $\mu=10$; 4- $V=1$, $\mu=0,2$; 5- $V=1,6$, $\mu=1$.

зывает на наличие двух фазовых переходов первого рода. Левее точки a свободная энергия убывает и выполняется условие механической устойчивости системы. Унарная функция при этих значениях термодинамических переменных имеет характерную для кристаллического состояния вещества локализацию вблизи центра ячейки (рис.2 кривые 1-3; центры ячеек в этом случае играют роль узлов кристаллической решетки). Уже при $x = 0,3$ унарная функция практически равна нулю. Значение функции в центре ячейки превышает на шесть и более порядков ее значение на границе (линейные размеры ячеек при этих значениях объемов ~ 1). Следовательно, левее точки a система находится в устойчивом кристаллическом состоянии. Имеет место достаточно быстрая сходимость итерационной процедуры в рассматрива-

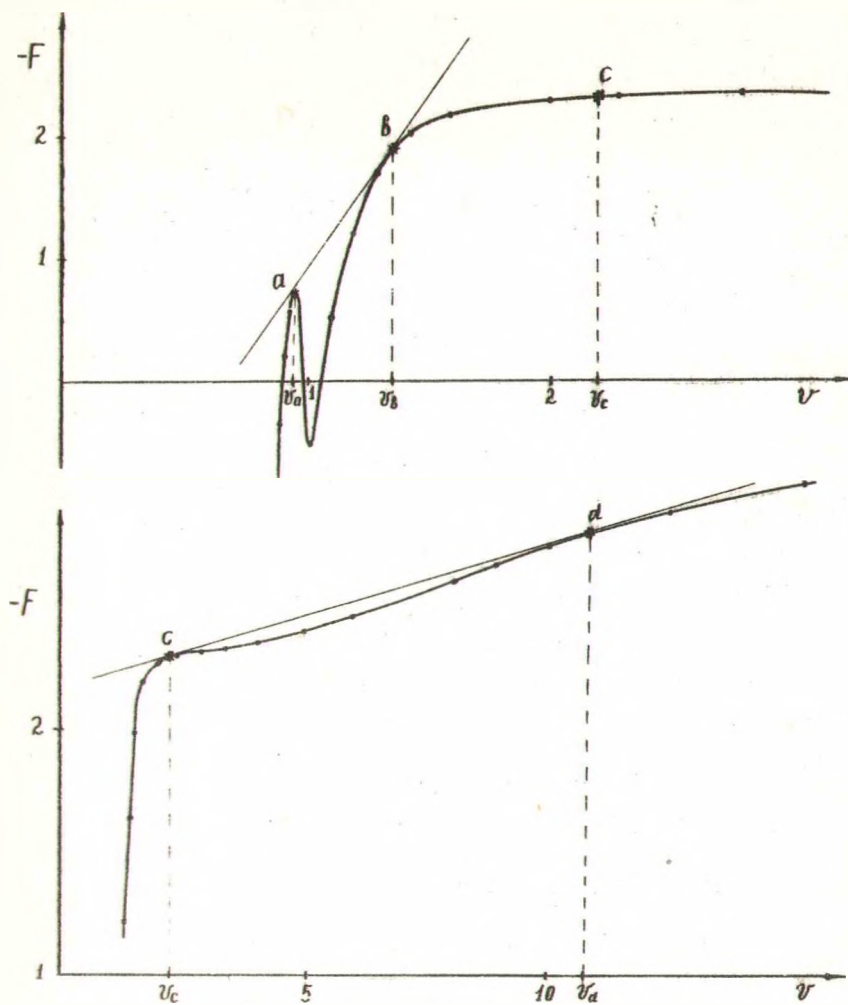


Рис.3 Зависимость свободной энергии от объема при температуре $\theta = 1$.

емой области термодинамических переменных.

Правее точки a вид унарной функции $F_{II}(x)$ существенно изменяется (исчезает локальный характер в распределении частиц; рис.2 кривая 4). Так, уже при $V = 1$ оказывается, что плотность вероятности обнаружить частицу на границе ячейки больше, чем в центре. При этом свободная энергия увеличивается с ростом объема, и система попадает в гетерогенную область, заключенную между точками касания a и b .

Сходимость итерационного процесса в этой области резко ухудшается и искомые решения находятся в результате 30-40 итераций. Последнее следует рассматривать как своеобразный "отклик" на распад гомогенной кристаллической фазы и наличие фазового превращения.

При дальнейшем увеличении объема (правее точки b) сходимость решения интегрального уравнения снова улучшается. $F_{II}(x)$ опять имеет максимум в центре ячейки (кривая 5 рис.2), однако здесь уже существенны все остальные положения молекулы в ячейке. Свободная энергия убывает и удовлетворяется условие механической устойчивости (система снова оказывается в гомогенной области).

Изложенное выше указывает на то, что фазовый переход, определяемый касательной $a-b$, является переходом кристалл-жидкость. Точки a и b являются соответственно точками плавления и кристаллизации.

Вторая общая касательная $c-d$ определяет область фазового перехода жидкость-газ (c - точка испарения, d - точка конденсации). При увеличении объема максимум унарной функции постепенно сглаживается и распределение приближается к равновероятному. Сходимость улучшается, так что при $V > 10$ решение находится в результате 3-4 итераций. Правее точки d кривая свободной энергии

выходит на известную газовую ветвь.

С понижением температуры форма изотерм свободной энергии изменяется так, что угол между двумя касательными непрерывно уменьшается. Область, заключенная между b и c , сужается. При некотором значении температуры касательные $a-b$ и $c-d$ совпадают. Точка слияния b и c на диаграмме θ - ν определяет положение тройной точки.

При дальнейшем уменьшении температуры второй максимум становится ниже первого, а затем и вовсе исчезает. В этом случае можно провести только одну касательную $a-d$, которая определяет область фазового перехода кристалл-газ (a - точка возгонки, d - точка сублимации).

С другой стороны, с увеличением температуры сближаются точки c и d и при совпадении они определяют положение критической точки жидкость-газ.

Таким образом, в рамках гиббсовского формализма обнаружено наличие фазовых переходов кристалл-жидкость, жидкость-газ и кристалл-газ. Дано статистическое доказательство существования тройной и критической (жидкость-газ) точек и не обнаружено никаких указаний относительно существования критической точки кристалл-жидкость.

Следует отметить, что уже в первом F_{II} -приближении получено не только качественное, но и удовлетворительное количественное совпадение при всех значениях термодинамических переменных конденсированной среды. Прежде всего можно указать на хорошее согласие с экспериментом в области малых значений объемов, что относится, в частности, к линии плавления и возгонки. Так, например, температура и объем кристаллической фазы в тройной точке соответственно равны 0,79 и 1,05 (эксперимент дает $\theta = 0,7$ и $\nu = 1,035$).

Сравнивая результаты развиваемой теории с другими теориями,

заметим, что большинство известных способов описания молекулярных систем (вириальное разложение, приближения суперпозиционное, гиперцепное и Перкуса-Иввика) не применимы к изучению кристаллического состояния вещества и, следовательно, не позволяют рассмотреть вопрос о существовании тройной точки. Широко распространенный численный метод Монте-Карло можно использовать при любых значениях термодинамических переменных, однако как раз в области фазовых переходов возникают существенные трудности вычислительного характера. Новые результаты усовершенствованной решеточной теории ценой дополнительных модельных представлений только качественно согласуются с экспериментом.

В четвертой главе теория, развитая для однокомпонентных систем, обобщается на бинарные смеси. Это обобщение встречает дополнительные трудности, специфические для многокомпонентных систем. Исходная цепочка интегродифференциальных уравнений преобразована к системе интегральных уравнений относительно потенциалов средних сил, определяемых не только расположением ячеек, но и сортами взаимодействующих частиц. Замыкание полученной системы достигается предположением, что потенциал средней силы, действующей на частицу сорта i в выделенной ячейке со стороны частицы произвольного сорта, распределенной в некоторой другой ячейке, не изменяется, если в какой либо третьей ячейке фиксировать молекулу определенного сорта

$$\phi_{ij}(\bar{q}_i/\bar{q}_j) \cong \phi_{ij}(\bar{q}_i).$$

Здесь индексы i и j указывают сорта частиц.

В полученную замкнутую систему уравнений вошло большее число нормировочных множителей, чем в аналогичную систему уравнений однокомпонентной системы.

Найденный ряд строгих соотношений, существующих между норми-

ровочными постоянными в выражениях для коррелятивных функций бинарной системы, был завершен дополнительной аппроксимацией. Последняя находит свое подтверждение, вытекающее из условия ослабления корреляции и при переходе к бесконечно разбавленным растворам. В результате получена замкнутая система уравнений итерационного типа относительно потенциалов средних сил, определяющих унарные и бинарные функции молекулярного раствора.

Привлечение затем уравнения Гиббса-Гельмгольца дало возможность получить выражение для конфигурационного интеграла в форме, пригодной для конкретных численных расчетов на ЭВМ.

П я т а я г л а в а посвящена исследованию бесконечно разбавленных двойных растворов, главным образом, в окрестности критической точки чистого растворителя. Изучение термодинамических свойств основано на использовании приближенного уравнения состояния, которое содержит в явном виде параметры межмолекулярного взаимодействия. Исследование устойчивости смеси при заданных термодинамических условиях проведено в пространстве переменных, характеризующих взаимодействие молекул различных сортов. Найдены области существования абсолютно устойчивых систем и области устойчивости по частным критериям.

Наличие явной зависимости от параметров межмолекулярного взаимодействия позволило также дать статистическое обоснование "необычного" поведения вещества в критической области, выражающегося в зависимости парциальных мольных величин от пути подхода к критической точке чистого растворителя. Помимо обоснования ранее предложенной классификации типов предельного поведения парциальных мольных объемных величин, имеющих экспериментальное подтверждение, указаны возможные бинарные системы с дополнительными особенностями.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В РАБОТАХ:

1. В.Б.Немцов, Л.А.Ротт, И.И.Наркевич, Ж.Физ.хим., 43, 2631, 1969.
2. И.И.Наркевич, В.Б.Немцов, Г.С.Бокун, ДАН БССР, 15, 685, 1971.
3. И.И.Наркевич, В.Б.Немцов, Л.А.Ротт, ДАН БССР, 15, 996, 1971.
4. Г.С.Бокун, В.С.Вихренко, И.И.Наркевич, Л.А.Ротт, ДАН БССР, 16, 690, 1972.
5. Г.С.Бокун, В.С.Вихренко, И.И.Наркевич, Л.А.Ротт, ДАН БССР, 212, № 6, 1973.
6. И.И.Наркевич, Известия АН БССР, сер.физ.-мат.наук, № 3, 1973.
7. И.И.Наркевич, В.Б.Немцов, Л.А.Ротт, Изв.ВУЗов, Физика, № 4, 1973.
8. Г.С.Бокун, В.С.Вихренко, И.И.Наркевич, Л.А.Ротт, Физ.твёрд. тела, 15, 3387, 1973.
9. Г.С.Бокун, В.С.Вихренко, И.И.Наркевич, Л.А.Ротт, Ж.физ.хим., 47, 2412, 1973.
10. И.И.Наркевич, Г.С.Бокун, В.С.Вихренко, Л.А.Ротт, ДАН БССР, 17, 1000, 1973.

МАТЕРИАЛЫ ДИССЕРТАЦИИ ДОЛОЖЕНЫ НА:

1. Второй республиканской конференции молодых ученых по физике, Минск, 1972 (тезисы опубликованы изд. ин-та физики АН БССР).
2. Симпозиуме по исследованию фазовых переходов акустическими и другими методами, Москва, 1973.
3. Научно-технических конференциях Белорусского технологического института имени С.М.Кирова 1970-73 гг.