

© Ю.В. Аграфонов, Т.Г. Ваганова, Ш.Б. Цыдыпов,
А.С. Нестеров, М.Ю. Просекин, И.Г. Просекина, И.С. Петрушин

Россия, Улан-Удэ, Бурятский государственный университет

Локальная микроструктура метастабильного состояния. Переохлажденный пар

Модифицированное уравнение Орнштейна-Цернике применено для описания локальной микроструктуры метастабильного состояния (переохлажденный пар). Вычисления проведены с точностью до квадратичных членов по степеням плотности. Межмолекулярное взаимодействие задается потенциалом Леннарда-Джонса. Показано, что локальная микроструктура выражена более резко, чем в термодинамически равновесном паре.

© Yu.V. Agrafonov, T.G. Vaganova, Sh.B. Tchidipov,
A.S. Nesterov, M.Yu. Prosekin, I.G. Prosekina, I.S. Petruchin

Local structure of metastable condition. Superfrising gas

Local microstructure of metastable overchilled vapour is studied with modified Ornstein-Zernike equation applying LJ potential for particle interaction. It's found that inner structure of considerable system is more sharp than in thermodynamically equilibrium gas.

Метастабильные (термодинамически неравновесные) состояния (переохлажденные газы и жидкости) играют важную роль в современной науке и технике, однако последовательной статистической теории этих состояний не существует. В то же время такие теплофизические характеристики среды, как теплоемкость и скорость звука, очень сильно зависят от ее микроскопической структуры, которую удобнее всего описывать с помощью частичных функций распределения, являющихся решением интегральных уравнений статистической механики. Так как в процессах тепло- и массопереноса вещество (переохлажденный пар), выступающее в качестве теплоносителя, оказывается в термодинамически неравновесных состояниях, то представляет интерес обобщение уравнений равновесной статистической механики на неравновесные состояния.

Для термодинамически равновесной системы уравнения статистической механики имеют вид:

$$w_1(\vec{r}_1) = n \int Y_2(\vec{r}_1) C_{12}^{(1)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^3 r_2 + \ln a, \quad (1)$$

$$h_{12} = C_{12}^{(1)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \\ + n \int Y_1(\vec{r}_3) C_{13}^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_3) h_{23}(\vec{r}_2, \vec{r}_3) d^3 r_3. \quad (2)$$

Здесь интегрирование ведется по всему объему системы; $n = \frac{N}{V}$ - концентрация

частиц; $\ln a$ - логарифм активности; $w_1(\vec{r}_1)$ - одночастичный термический потенциал; $h_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ - парная корреляционная функция, определяющая пространственную корреляцию произвольно выбранной пары частиц; $C_{12}^{(1)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2), C_{12}^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ - прямые корреляционные функции; $Y_1(\vec{r}_1) = \exp(-\frac{\Phi_1}{kT} + w_1)$ - одночастичная функция распределения, заданная в лабораторной системе координат и определяющая неоднородность системы во внешнем потенциальном поле $\Phi_1(\vec{r}_1)$; kT - температура.

Особенностью системы уравнений (1)-(2) является ее незамкнутость, из-за чего необходимо привлечение замыканий - соотношений, связывающих функции

70 $h_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ и $C_{12}^{(1)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$. Для термодинамически равновесных, однородных и изотропных состояний (газ, жидкость) имеем $w_1 = \Phi_1 = 0$, $Y_1 = 1$. Уравнение (1) определяет логарифм активности:

$$\ln a = -n \int C_{12}^{(1)}(r_{12}) d^3 r_{12}. \quad (3)$$

Уравнение (2) сводится к обыкновенному уравнению Орнштейна-Цернике для функций одной переменной $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$:

$$h_{12}(r_{12}) = C_{12}^{(2)}(r_{12}) + n \int C_{13}^{(2)}(r_{13}) h_{23}(r_{23}) d^3 r_{13}, \quad (4)$$

где

$$h_{12}(r_{12}) = Y_{12}(r_{12}) - 1 = \exp\left(-\frac{\Phi_{12}}{kT} + w_{12}(r_{12}) - 1\right),$$

Φ_{12} - потенциал межмолекулярного взаимодействия, $w_{12}(r_{12})$ - двухчастичный термический потенциал, учитывающий опосредованное взаимодействие частиц через окружающую среду.

Обобщение системы уравнений (1)-(2) на метастабильные состояния основывается на том, что ближний порядок (микроструктура), задаваемый радиальной функцией распределения $Y_{12}(r_{12})$ существенно не отличается от ближнего порядка в термодинамически равновесном газе (жидкости).

Уравнение (1) по прежнему сведется к определению активности $\ln a$, так как в лабораторной системе координат $Y_1 = 1$. В уравнении (2), однако, функцию $Y_1(\vec{r}_1)$ необходимо переопределить так, чтобы учесть изменение ближнего порядка в метастабильном состоянии. Такое переопределение можно осуществить переходом из лабораторной в систему координат, связанную с движущейся частицей. Физически это обусловлено тем, что перевод равновесного состояния в метастабильное осуществляется под действием некоторого стороннего поля (например, теплоотвод), которое затем "выключается". После этого система удерживается в метастабильном состоянии только за счет полей внутреннего происхождения, обусловленных более интенсивным межмолекулярным взаимодействием, нежели в равновесной системе.

В соответствии с этим полагаем, что

$$Y_1(\vec{r}_1) \rightarrow \exp w_{12}(r_{13}). \quad (5)$$

Так как двухчастичный термический потенциал $w_{12}(r_{13})$ определяет вклад коллективных эффектов в полную энергию взаимодействия частиц, то это означает, что система удерживается в метастабильном состоянии полем, создаваемым всеми частицами системы. Действительно, известно, что в переохлажденном паре частицы взаимодействуют интенсивнее, чем в равновесном.

Заменив в уравнении (2) функцию $Y_1(\vec{r}_1)$ на выражение (5), получим модифицированное уравнение Орнштейна-Цернике, описывающее метастабильную систему:

$$h_{12}(r_{12}) = C_{12}^{(2)}(r_{12}) + n \int \exp(w_{13}(r_{13})) C_{13}^{(2)}(r_{13}) h_{23}(r_{23}) d^3 r_{13}. \quad (6)$$

По форме это уравнение похоже на обычное уравнение Орнштейна-Цернике, поэтому для его решения могут быть применены те же самые методы, что и для решения уравнения (4). В данной работе мы используем замыкание Мартынова - Саркисова:

$$\gamma_{12} = h_{12} - C_{12}^{(2)} = w_{12} + \frac{1}{2} w_{12}^2. \quad (7)$$

Межмолекулярное взаимодействие задаем потенциалом твердых сфер. Так как для метастабильного пара (как, впрочем, и в уравнении (4)) $n = \frac{N}{V} \sigma^3 \ll 1$, то решение уравнения (6) можно искать в виде степенных рядов по плотности. Мы ограничиваемся разложением с точностью до квадратичных членов, то есть полагаем

$$w_{12} = n w_{12}^{(1)} + n^2 w_{12}^{(2)}, \quad \gamma_{12} = n \gamma_{12}^{(1)} + n^2 \gamma_{12}^{(2)}. \quad (8)$$

Подстановка данных разложений в (6) приводит в первом порядке по плотности к следующему выражению

$$\gamma_{12}^{(1)} = \frac{\pi}{12} (r_{12}^3 - 12 r_{12} + 16) \theta(2 - r_{12}), \quad (9)$$

где $\theta(x)$ - функция Хэвисайда. Все расстояния измеряются в единицах диаметра молекулы σ . Во втором порядке по плотности:

$$\gamma_{12}^{(2)} = \frac{2\pi}{r_{12}} \tilde{\gamma}_{12}^{(2)} \theta(3 - r_{12}). \quad (10)$$

Выражение для $\tilde{\gamma}_{12}^{(2)}$ получается в виде разных полиномов на трех интервалах:

$$\tilde{\gamma}_{12}^{(2)}(1) = \frac{241}{105}, \quad \tilde{\gamma}_{12}^{(2)}(0) = 0, \quad 0 \leq r_{12} \leq 1, \\ \tilde{\gamma}_{12}^{(2)} = \frac{1}{210}(-r_{12}^7 + 63r_{12}^5 + 210r_{12}^4 - \\ - 315r_{12}^3 - 157r_{12}^2 + 2100r_{12}). \quad (11)$$

$$\tilde{\gamma}_{12}^{(2)}(1) = \frac{241}{105}, \quad \tilde{\gamma}_{12}^{(2)}(2) = -\frac{52}{105}, \\ 1 \leq r_{12} \leq 2,$$

$$\tilde{\gamma}_{12}^{(2)} = \frac{1}{105}(r_{12}^7 - 63r_{12}^5 + 210r_{12}^4 + \\ + 315r_{12}^3) + \frac{1}{210}(-3843r_{12}^2 + \\ + 3885r_{12} - 486), \quad (12)$$

$$\tilde{\gamma}_{12}^{(2)}(2) = -\frac{52}{105}, \quad \tilde{\gamma}_{12}^{(2)}(3) = 0, \quad 2 \leq r_{12} \leq 3,$$

$$\tilde{\gamma}_{12}^{(2)} = \frac{1}{210}(-r_{12}^7 + 63r_{12}^5 - 210r_{12}^4 - \\ - 315r_{12}^3 + 2268r_{12}^2 - 2835r_{12} + 486). \quad (13)$$

Для сравнения приведем результаты решения уравнения Орнштейна-Цернике (4). В первом порядке по степеням плотности никакого отличия нет, и решение совпадает с (9). Различие появляется во втором порядке по степеням плотности:

$$\tilde{\gamma}_{12}^{(2)}(1) = \frac{2}{3}, \quad \tilde{\gamma}_{12}^{(2)}(0) = 0, \quad 0 \leq r_{12} \leq 1,$$

$$\tilde{\gamma}_{12}^{(2)} = \frac{r_{12}}{21}(14r_{12}^3 - 105r_{12} + 105). \quad (14)$$

$$\tilde{\gamma}_{12}^{(2)}(1) = \frac{2}{3}, \quad \tilde{\gamma}_{12}^{(2)}(2) = -\frac{52}{105}, \quad 1 \leq r_{12} \leq 2,$$

$$\tilde{\gamma}_{12}^{(2)} = \frac{1}{210}(r_{12}^7 - 63r_{12}^5 + 210r_{12}^4 + \\ + 315r_{12}^3 - 1806r_{12}^2 + 1645r_{12} - 162), \quad (15)$$

$$\tilde{\gamma}_{12}^{(2)}(2) = -\frac{52}{105}, \quad \tilde{\gamma}_{12}^{(2)}(3) = 0, \quad 2 \leq r_{12} \leq 3,$$

$$\tilde{\gamma}_{12}^{(2)} = \frac{1}{210}(-r_{12}^7 + 63r_{12}^5 - 210r_{12}^4 - \\ - 315r_{12}^3 + 2268r_{12}^2 - 2835r_{12} + 486). \quad (16)$$

На рисунке приведены графики функций (10), вычисленные по формулам (11) - (13) (метастабильное состояние – пунктирная

линия) и (14) – (16) (равновесное состояние – сплошная линия).

Видно, что в метастабильном состоянии первая координационная сфера выражена более резко, что свидетельствует о его большем структурном упорядочении.

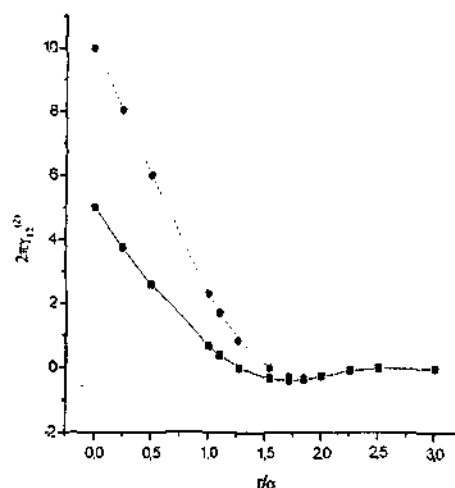


Рис. 1. Корреляционная функция метастабильного и равновесного состояний

Литература

1. Нестеров А.С., Сандитов Д.С., Цыдыпов Ш.Б., Аграфонов Ю.В., Парфенов А.Н. Описание стеклообразного состояния простых молекулярных систем с помощью уравнения Орнштейна-Цернике // Журн. физической химии. – Т. 80, № 5. – 2006.
2. Аграфонов Ю.В., Нестеров А.С., Цыдыпов Ш.Б. и др. Модификация уравнений Орнштейна-Цернике для аморфных состояний // Ультразвук и термодинамические свойства вещества. – 2003. – № 29. – С. 120.
3. Аграфонов Ю.В., Нестеров А.С., Цыдыпов Ш.Б. и др. Использование модифицированного уравнения Орнштейна-Цернике в области аморфных состояний вещества // Вестник Бурятского государственного университета. – Сер. 9: Физика и техника. – Вып. 3. – Улан-Удэ: Изд-во Бурятск. госун-та, 2004. – С. 69.
4. Martynov G.A. Exact equations and the theory of liquids. I Analysis. Transformation and method of solving exact equations // Molecular Physics. – 1981. – Vol. 42. – No 2. – Pp. 329.