

УДК 536.7, 538.956, 541.12

## ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД РАСПЛАВ–КРИСТАЛЛ В ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ ТВЕРДЫХ СФЕР

Ю.В. Аграфонов, Т.В. Бирюлина

### LIQUID-SOLID TRANSITION IN A HARD–SPHERE BINARY MIXTURE

Yu.V. Agrafonov, T.V. Biryulina

#### Введение

В настоящее время существует два основных подхода к описанию фазовых переходов: двухфазный, основанный на теории Гиббса, и однофазный, использующий уравнение Орнштейна–Цернике для одно-  $G_1(\vec{r}_1)$  и двухчастичной  $G_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  функций распределения:

$$\omega_1 = n \int G_2 S_{12} d(2) + \ln a, \quad (1)$$

$$h_{12} = C_{12} + n \int G_3 C_{13} h_{23} d(3). \quad (2)$$

В двухфазном подходе рассматриваются термодинамические условия равенства давления  $P$ , температуры  $\theta$  и химического потенциала  $\mu$  сосуществующих фаз. В настоящее время данный подход хорошо обоснован. С его помощью можно достаточно точно для простых жидкостей рассчитывать кривые фазовых равновесий  $\rho(\theta)$  методами численного эксперимента или с помощью методов функционала плотности. Но в глобальной теории Гиббса рассматривается состояние сразу всей макроскопической системы и вообще отсутствует понятие «структура». Поэтому признаки фазовых переходов (изменения структуры вещества) в рамках этой теории так и не удается сформулировать. Сама же структура определяется путем различной обработки данных численного эксперимента, что сопряжено с расчетными трудностями: приходится методом перебора определять структуру второй фазы. В случае сложных систем (например, смесей) эти трудности становятся практически непреодолимыми.

С точки зрения однофазного подхода, поскольку фазовый переход происходит в результате потери устойчивости первой (материнской) фазы, рассматривать параметры второй фазы совсем не обязательно. Это очень упрощает рассматриваемую задачу. Также на основе локальной теории с помощью уравнения Орнштейна–Цернике достаточно легко определить понятие структуры с помощью функций  $G_1(\vec{r}_1)$  и  $G_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ . Так, одночастичная функция распределения  $G_1(\vec{r}_1)$  описывает расположение частиц относительно лабораторной системы координат и определяет структуру первого порядка. Двухчастичная функция распределения  $G_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  описывает взаимное расположение частиц друг относительно друга и определяет структуру флуктуаций или структуру второго порядка. Она существует во всех веществах, за исключением идеального газа, и может быть напрямую определена из эксперимента по рассеянию рентгеновских лучей. Поэтому с помощью функции распределения  $G_1(\vec{r}_1)$  достаточно легко найти на фазовой диаграмме точки, в которых структура вещества начинает меняться: в случае газов и жидкостей  $G_1(\vec{r}_1) = \text{const}$ , меняю-

щаяся скачком при переходе от газовой к жидкой фазе, для кристалла  $G_1(\vec{r}_1)$  является периодической функцией от  $r$ .

Обобщенное уравнение Орнштейна–Цернике (1–2) вместе с уравнением для бридж-функционала, связывающего функции  $h_{12}$  и  $C_{12}$ , является точным эквивалентом распределения Гиббса. Как известно, последнее строго справедливо в термодинамическом пределе ( $N \rightarrow \infty$ ,  $V \rightarrow \infty$ ,  $c = \text{const}$ ), и согласно теореме Ван-Хова, пределом однофазных состояний пространственно-однородной системы является линия фазового равновесия. Это означает, что точное уравнение Орнштейна–Цернике вместе с точным уравнением замыкания имеет физические решения только для термодинамически устойчивых однофазных состояний, на линии же фазового равновесия (при переходе вещества из одной фазы в другую) решения должны исчезать. В частности, при переходе вещества из жидкого состояния в кристаллическое решение для жидкой фазы должно исчезать при достижении системой определенной плотности – плотности кристаллизации  $n_0$ . Так, например, известно, что действительное решение уравнения Орнштейна–Цернике (ОЦ) (2) с замыканием Мартынова–Саркисова исчезает при плотности  $\rho = n_0 \approx 1.01$  и значении  $\Omega_{\min} = -1$  [1].

#### Уравнение ОЦ для двухкомпонентной системы в случае предельного разбавления

Мы рассматриваем фазовый переход расплав–кристалл в двухкомпонентной системе твердых сфер для случая предельного разбавления. Для этого сначала обобщим уравнение ОЦ на двухкомпонентный расплав, состоящий из частиц двух сортов  $\alpha$  и  $\beta$  с плотностями соответственно  $n_\alpha$  и  $n_\beta$  (причем полная плотность системы  $n = n_\alpha + n_\beta$ ). В этом случае структура вещества задается набором одночастичных функций распределения  $G_1^\alpha(r_1)$ ,  $G_1^\beta(r_1)$ , относящимся к отдельным частицам того или иного сорта, и набором двухчастичных функций распределения  $G_1^{\alpha\alpha}(r_1, r_2)$ ,  $G_1^{\beta\beta}(r_1, r_2)$ ,  $G_1^{\alpha\beta}(r_1, r_2)$ , относящимся к произвольной паре частиц того и другого сорта. Тогда уравнение ОЦ преобразуется в систему трех уравнений:

$$h_{12}^{\beta\beta} = C_{12}^{\beta\beta} + n_\alpha \int C_{13}^{\beta\alpha} h_{23}^{\beta\alpha} d(3^\alpha) + n_\beta \int C_{13}^{\beta\beta} h_{23}^{\beta\beta} d(3^\beta), \quad (3)$$

$$h_{12}^{\alpha\beta} = C_{12}^{\alpha\beta} + n_\alpha \int C_{13}^{\alpha\alpha} h_{23}^{\beta\alpha} d(3^\alpha) + n_\beta \int C_{13}^{\alpha\beta} h_{23}^{\beta\beta} d(3^\beta), \quad (4)$$

$$h_{12}^{\alpha\alpha} = C_{12}^{\alpha\alpha} + n_\alpha \int C_{13}^{\alpha\alpha} h_{23}^{\alpha\alpha} d(3^\alpha) + n_\beta \int C_{13}^{\alpha\beta} h_{23}^{\alpha\beta} d(3^\beta). \quad (5)$$

Совместное решение этой системы уравнений при заданных значениях парциальных плотностей

$n_\alpha, n_\beta$  является достаточно сложной задачей. Однако эта система может быть упрощена для случая предельно разбавленного раствора. В этом случае концентрация растворенного вещества  $n_\alpha \rightarrow 0$ , а концентрация растворителя  $n_\beta \rightarrow n$  и уравнения приобретают более простой вид:

$$h_{12}^{\beta\beta} = C_{12}^{\beta\beta} + n \int C_{13}^{\beta\beta} h_{23}^{\beta\beta} d(3^\beta), \quad (6)$$

$$h_{12}^{\alpha\beta} = C_{12}^{\alpha\beta} + n \int C_{13}^{\alpha\beta} h_{23}^{\beta\beta} d(3^\beta), \quad (7)$$

$$h_{12}^{\alpha\alpha} = C_{12}^{\alpha\alpha} + n \int C_{13}^{\alpha\beta} h_{23}^{\alpha\beta} d(3^\beta). \quad (8)$$

В системе (6) – (8) первое уравнение совпадает с уравнением для однокомпонентной системы и решается независимо от двух других. Способы его решения в настоящее время достаточно хорошо разработаны [2]. Поэтому исходные функции можно считать известными. Если подставить их во второе уравнение, можно найти решение последнего. Также и решение третьего уравнения находится через два предыдущих.

### Численное решение уравнения ОЦ

Для однокомпонентной системы мы нашли, что функция  $\Omega_{12}$  достигает минимума  $\Omega_{\min} = -1$  в точке  $r = 1.4$  при  $\rho = 1.012$ . Эти значения согласуются с данными методов Монте-Карло, функционала плотности и др., согласно которым плотность кристаллизации жидкости для потенциала твердых сфер лежит в интервале  $\rho = 0.9-1.02$  [3–4].

Решение системы уравнений (6) – (8) будет параметрически зависеть от соотношения диаметров частиц  $m = \sigma_\alpha/\sigma_\beta$  сорта  $\alpha$  и  $\beta$ . Нами были проведены вычисления для двух значений параметра  $m$ , когда частицы растворенного вещества  $\alpha$  в два раза меньше ( $m = 1/2$ ) и в два раза больше ( $m = 2$ ) частиц растворителя (рис. 1) [9]. Расстояние между центрами частиц измеряется в единицах диаметра частиц сорта  $\beta$ .

В случае  $m = 1/2$  молекулы предельно разбавленной примеси сорта  $\alpha$  имеют возможность перемещаться между молекулами растворителя сорта  $\beta$ . Графики функций  $G^{\alpha\beta}$  (пунктирная линия) и  $G^{\alpha\alpha}$  (штрих-пунктирная линия) в сравнении с графиком функции  $G^{\beta\beta}$  однокомпонентной системы приведены на рис. 2, а. Минимально допустимые расстояния между центрами частиц разных сортов равны  $r_{\min}^{\alpha\beta} = 0.75$ ,  $r_{\min}^{\alpha\alpha} = 0.5$  (для растворителя  $r_{\min}^{\beta\beta} = 1$ ), что отражает факт непроницаемости твердых сфер.

Случай  $m > 1$  требует более аккуратного рассмотрения, так как одновременно с уменьшением числа частиц примеси  $N_\alpha$  происходит увеличение их диаметра  $\sigma_\alpha$ . В результате частицы примеси не имеют возможности свободно перемещаться в растворе. При фиксированном значении объема это означает, что в системе уменьшается число частиц растворителя  $N_\beta$ . Тем самым уменьшается суммарная плотность жидкости  $n_l$ . Поэтому в уравнении (7) функция  $h_{12}^{(\beta\beta)}$  описывает однокомпонентный раствор при плотности кристаллизации  $n_0$ . В то же время  $\gamma_{12}^{(\alpha\beta)}$  является искомой функцией, параметром которой является плотность  $n_l < n_0$ .

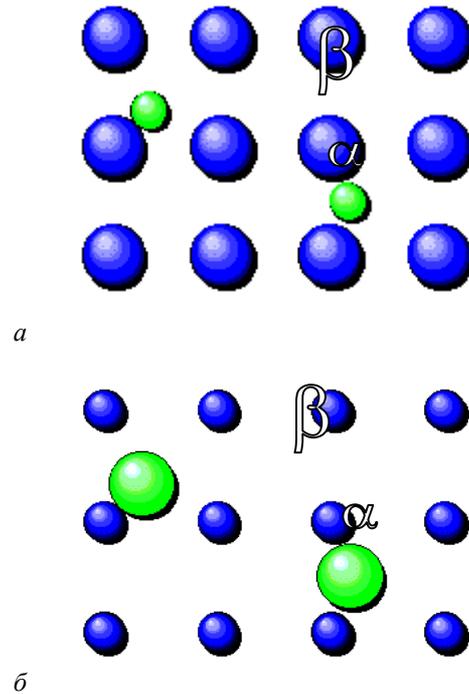


Рис. 1. Кристаллизация двухкомпонентной жидкости с соотношением диаметров частиц  $m = 1/2$  (а) и  $m = 2$  (б).

На рис. 2, б приведены графики функций  $G^{\alpha\beta}$  и  $G^{\alpha\alpha}$  в сравнении с графиком функции  $G^{\beta\beta}$  для  $m = 2$ . Максимальное значение плотности  $n_l$ , при которой еще существуют действительные решения уравнений (7)–(8), равно  $n_l^{\max} = 0.88$  (для  $\Omega_{12}^{(\alpha\beta)}$ ) и  $n_l^{\max} = 0.75$  (для  $\Omega_{12}^{(\alpha\alpha)}$ ).

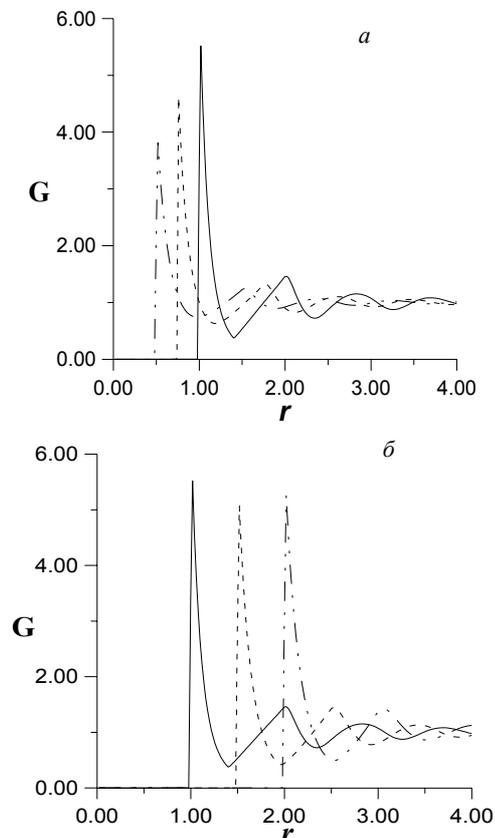


Рис. 2. График функций  $G_{ij}$ :  $m = 1/2$  (а) и  $m = 2$  (б).

В работе [10] вычислена радиальная функция распределения  $G_{11}$  для уравнения Перкус–Йевица и аппроксимации GMSA для твердых сфер (однокомпонентная система) при плотности  $c = 0.92437$  ( $z = 0.484$ ). Максимальное (контактное) значение она достигает при  $G_{11} \approx 5.4$ . В нашем случае для такой же плотности это значение равно  $G_{11} = 4.56$ . Наши результаты более совпадают с работой [11], где максимальное значение  $G_{11} \approx 4.6$ .

### Структурный фактор фазового перехода расплав–кристалл

При помощи найденных функций  $G_1^{bb}(r_1, r_2)$ ,  $G_1^{ab}(r_1, r_2)$  и  $G_1^{aa}(r_1, r_2)$  мы вычислили структурный фактор для предельно разбавленного раствора твердых сфер:

$$S(k) = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty h(r) \frac{\sin kr}{kr} r^2 dr. \quad (9)$$

Графики для обоих случаев  $m = 1/2$  и  $m = 2$  приведены на рис. 3 и 4 соответственно.

Поведение функции  $S^{bb}(k)$  для однокомпонентной системы имеет стандартный вид. Полученные резуль-

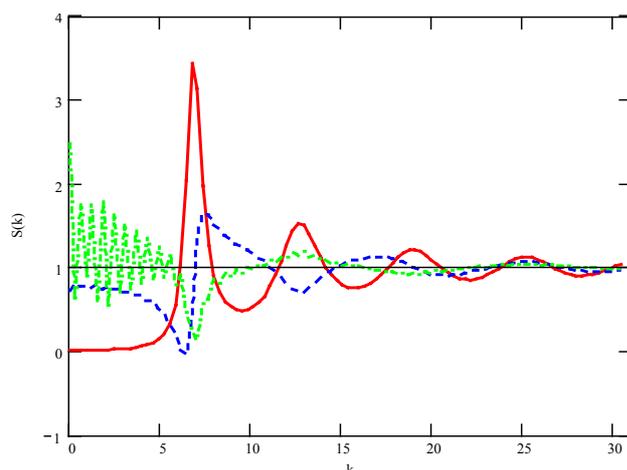


Рис. 3. Структурный фактор  $S(k)$  жидкости на линии кристаллизации. Частицы раствора больше частиц примеси ( $m = 1/2$ ).

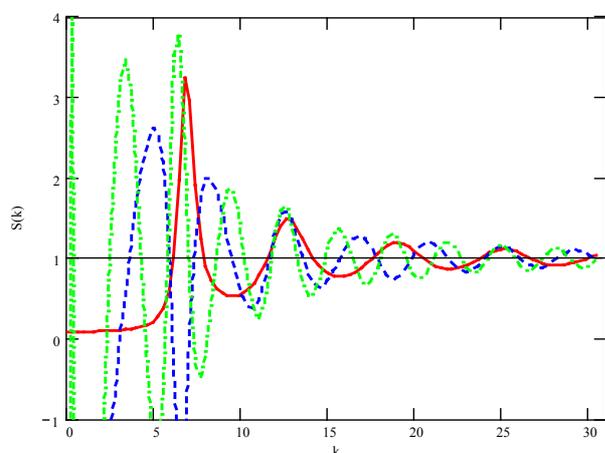


Рис. 4. Структурный фактор  $S(k)$  жидкости на линии кристаллизации. Частицы раствора больше частиц примеси ( $m = 2$ ).

таты для  $S^{ab}(k)$  (при  $m = 1/2$ ) качественно совпадают с результатами работы [6], в которой для раствора частиц трех сортов с плотностью  $n = 0.936$  (частицы двух из них имеют малую концентрацию) приведены значения фурье-преобразования  $h_{ij}$ .

Существует также критерий кристаллизации Хансена–Верле [5], согласно которому жидкость замерзает, когда максимальное значение ее структурного фактора становится равным  $S(k) = 2.85$ . Он находится в достаточно хорошем согласии с данными численных экспериментов и с данными, полученными с помощью интегральных уравнений [8]. В нашем случае для однокомпонентной системы при максимальной плотности  $n_0 = 1.012$ , при которой еще существует решение уравнения ОЦ, структурный фактор  $S_{\max}(k) = 3.431$  (при  $k = 7.056$ ). Максимального значения, равного  $S(k) = 2.85$  структурный фактор в нашем случае достигает при меньшей плотности, равной  $n_0 = 0.932$ . График  $S(k)$  для однокомпонентной системы при этой плотности приведен на рис. 5.

В работе [7] для такой же системы (однокомпонентной), как наша, приведено значение структурного фактора  $S_{\max}(k) = 2.85$  ( $k = 6.95$ ), которого он достигает при плотности  $n_0 = 0.928$  (различие в плотности составляет 0.43 %). Критерий  $\Omega_{\min} = -1$ , использованный нами для определения плотности кристаллизации жидкости, здесь рассматривается в качестве критерия определения плотности уже собственно кристаллического состояния (для которого  $n_0 = 1.018$ ).

### Обсуждение результатов и заключительные замечания

Поиск критерия и выяснение механизма фазового перехода, расчет параметров фазовых переходов, исходя из первых принципов, в настоящее время являются основными задачами статистической теории фазовых переходов. Единой точки зрения на данный вопрос в настоящее время нет.

С помощью уравнения ОЦ делаются попытки описать также метастабильные и даже аморфные состояния. Метастабильные состояния являются неустойчиво-равновесными и не соответствуют строгим уравнениям статистической механики, полу-

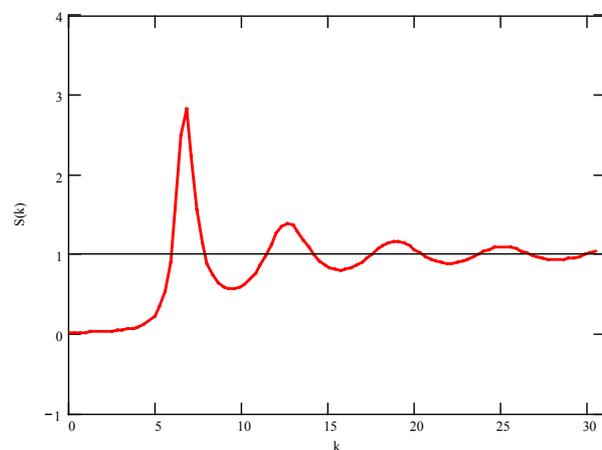


Рис. 5. Структурный фактор  $S(k)$  однокомпонентной жидкости при плотности  $n_0 = 0.932$

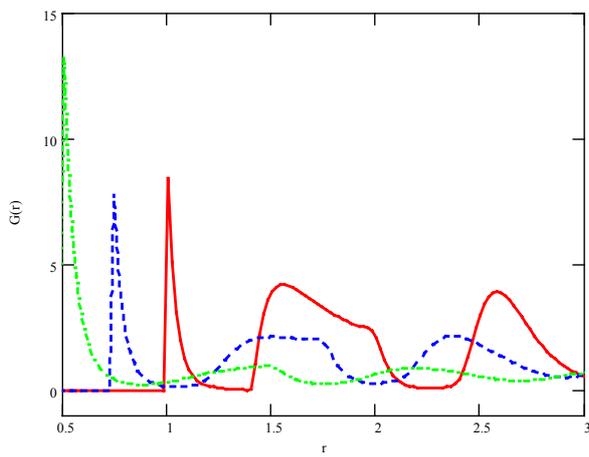


Рис. 6. График функций  $G_{ij}$  для  $m = 1/2$ .

ченным в термодинамическом пределе для описания устойчивых равновесных состояний. Но теоретические и компьютерные расчеты показывают, что решения уравнения ОЦ, возможно, могут быть продолжены и дальше границы стабильной области [7]. В работе [13] приведен, например, график структурного фактора для уравнения Перкус–Йефика метастабильного состояния (стекло) системы твердых сфер при плотности  $\rho = 1.066$ .

Используя метод, развитый в [12] и примененный в [9] к описанию кристаллизации в предельно разбавленной двухкомпонентной смеси твердых сфер, мы вычислили первое приближение функции  $G$  для кристаллического состояния для нашего случая. Результаты для  $m = 1/2$  приведены на рис. 6. Причем, возможно, уширение второго пика функции  $G$  указывает на признаки метастабильного состояния [7].

Отметим также, что, поскольку в конкретных расчетах приходится прибегать к приближенным уравнениям (в уравнении ОЦ точные выражения для бридж-функционалов, связывающих  $S_{ij}$ ,  $C_{ij}$  и  $h_{ij}$ , заменяются на приближенные), возникает вообще вопрос о том, в какой степени именно приближенные уравнения способны предсказать фазовые переходы. Кроме того, численное решение приближенных уравнений имеет ряд особенностей: в точках сингулярности итерационные процедуры уже сами по себе могут стать неустойчивыми (например, зависеть от начальных приближений, приводить к возникновению ложных решений и пр.).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мартынов Г.А., Саркисов Г.Н. Статистическая теория фазовых переходов первого рода // Кристаллография. 1989. Т. 34, № 3. С. 541–545.
2. Labik S., Malijevsky A., Vonka P. A rapidly convergent method of solving the OZ equation // Mol. Phys. 1985. V. 56, N 3. P. 709–715.
3. Фишер И.З. Статистическая теория жидкостей. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит-ры, 1961.
4. Физика простых жидкостей/ Под ред. Г. Темперли, Дж. Роулинсон, Дж. Рашбрук. М.: Мир, 1971.
5. Hansen J.-P., Verlet L. Phase transition of the Lennard-Jones system // Phys. Rev. 1969. V. 184, N 1. P. 151–161.
6. Yuste S.B., Santos A. Structure of multi-component hard-sphere mixtures // J. Chem. Phys. 1998. V. 108, N 9. P. 3683–3693.
7. Саркисов Г.Н. Молекулярные функции распределения стабильных, метастабильных и аморфных классических моделей // УФН. 2002. Т. 172, № 6. С. 647–669.
8. Sarkisov G. Approximate integral equation theory for classical fluids // J. Chem. Phys. 2001. V. 114, № 3. P. 9496–9505.
9. Аграфонов Ю.В., Бирюлина Т.В. Фазовый переход расплав–кристалл в двухкомпонентной системе // Известия вузов. 2000. № 2. С. 54–61.
10. Yuste B., Santos A. Radial distribution function for hard spheres // Phys. Rev. A. 1991. V. 43, N 10. P. 5418–5423
11. Barker J.A., Henderson D. Theories of liquids // Annu. Rev. Phys. Chem. 1972. V. 23. P. 439–484.
12. Аграфонов Ю. В., Мартынов Г. А. Статистическая теория кристаллического состояния. // ТМФ. 1992. Т. 90, № 1. С. 113–127.
13. Yuste S.B., de Haro M.L., Santos A. Structure of hard-sphere metastable fluids // Phys. Rev. E. 1996. V. 53, N 5. P. 4820–4826.

*Иркутский государственный университет, Иркутск*