

УДК 536.7;538.956;541.12

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПРЕДЕЛЬНО РАЗБАВЛЕННОЙ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ ТВЕРДЫХ СФЕР

Ю.В. Аграфонов, Т.В. Бирюлина, Ф.Е. Ушаков

CRYSTALLIZATION OF EXTREMELY-DILUTED TWO-COMPONENT SYSTEM OF HARD SPHERES

Yu.V. Agrafonov, T.V. Biryulina, F.E. Ushakov

С помощью метода частичных функций распределения рассматривается двухкомпонентная система твердых сфер с замыканием Мартынова–Саркисова в случае предельного разбавления ($\rho_\beta \rightarrow \rho$, $\rho_\alpha \rightarrow 0$). Плотность кристаллизации определяется по исчезновению действительных решений уравнения Орнштейна–Цернике. Решение для кристалла ищется разложением уравнения Орнштейна–Цернике по скачку плотности жидкости в точке кристаллизации. Приведен график первого приближения частичной функции распределения $\Omega(r)$ при соотношении диаметров частиц $\sigma_\alpha/\sigma_\beta=1/2$.

Hard-sphere binary mixture with Martynov–Sarkisov closure is studied with the help of distribution function method in the case of the limit diluted solution ($\rho_\beta \rightarrow \rho$, $\rho_\alpha \rightarrow 0$). Crystallization density is determined from the absence of Ornstein–Zernike equation real roots. Solution for a crystal is found by expansion of the Ornstein–Zernike equation from the liquid density jump in the crystallization point. The plot of the first approximation of particular distribution function $\Omega(r)$ is presented for particle diameters $\sigma_\alpha/\sigma_\beta=1/2$.

Введение

При фазовом переходе происходит изменение структуры вещества в результате потери устойчивости первой (материнской) фазы. Поэтому, с точки зрения распространенного в физике конденсированного состояния вещества однофазного подхода, для описания кристаллизации будет достаточно знать лишь параметры первой фазы. Этот подход основан на обобщенном уравнении Орнштейна–Цернике для одно- $G_1(\vec{r}_1)$ и двухчастичной $G_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ функций распределения:

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

$$h_{12} = C_{12} + n[G_3 C_{13} h_{23} d(3)], \quad (2)$$

где прямые корреляционные функции S_{ij} , C_{ij} выражаются явным образом через бесконечные ряды интегралов от произведений парных корреляционных функций h_{ij} , зависящих от потенциала межмолекулярного взаимодействия. 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. Последняя существует во всех веществах, за исключением идеального газа, и может быть напрямую определена из эксперимента по рассеянию рентгеновских лучей. С помощью функции $G_1(\vec{r}_1)$ достаточно легко найти на фазовой диаграмме точки, в которых структура вещества начинает меняться: в случае газов и жидкостей $G_1(\vec{r}_1) = \text{const}$, меняющаяся скачком при переходе от газовой к жидкой фазе; для кристалла $G_1(\vec{r}_1)$ является периодической функцией от \mathbf{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 ($N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, $\rho = \text{const}$), 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 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 . Известно, что действительное решение уравнения Орнштейна–Цернике (2) с замыканием Мартынова – Саркисова исчезает при плотности $\rho = n_0 \approx 1.01$ и значении $\Omega_{\min} = -1$ [1]. Далее мы используем этот критерий кристаллизации для нахождения максимальной плотности, при которой еще может существовать жидкая фаза. В нашем случае плотность получается равной $n_0 = 1.012$ [3].

При описании кристаллического состояния возникают большие трудности. Мы рассмотрим простейший случай для кристалла с короткодействующим сферически-симметричным потенциалом взаимодействия, находящегося в равновесии со своим расплавом. В этом случае за исходную точку можно взять жидкость, находящуюся при той же температуре, что и кристалл.

Кристаллизация однокомпонентной жидкости

При фазовом переходе расплав–кристалл плотность изменяется скачком на величину δn . Поэтому в качестве малого параметра ε можно взять скачок плотности жидкости в точке ее кристаллизации, так как он всегда много меньше плотности самой жидкости:

$$\varepsilon = \frac{\delta n}{n_0}, \quad n = n_0 + \delta n = n_0(1 + \varepsilon), \quad (3)$$

где n – плотность кристалла, n_0 – плотность жидкости в точке ее кристаллизации.

Разлагая все входящие в (1), (2) функции по ε , получим в нулевом приближении по скачку плотности систему уравнений, описывающих жидкость в точке ее кристаллизации:

$$\ln(a_0) = -n_0 \int S_{12}^{(0)} d(2), \quad (4)$$

$$\gamma_{12}^{(0)} = n_0 \int C_{13}^{(0)} h_{23}^{(0)} d(3). \quad (5)$$

Методы численного решения таких уравнений хорошо разработаны, что позволяет без труда найти функцию $\Omega_{12}^{(0)}$. Вся специфика кристалла заложена в неизвестных функциях $\omega_i^{(1)}(\vec{r}_i)$ и $\Omega_{12}^{(1)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, $i \geq 1$.

В первом порядке разложения по ε получаем для коэффициента активности:

$$\ln\left(\frac{a_1}{a_0}\right) = \frac{1}{V} \int \omega_1^{(1)} d(1) - \frac{n_0}{V} \iint [(\omega_1^{(1)} + \omega_2^{(1)}) S_{12}^{(0)} + S_{12}^{(1)} \Omega_{12}^{(1)}] d(1) d(2). \quad (6)$$

Входящие сюда неизвестные функции $\omega_i^{(1)}$ и $\Omega_{12}^{(1)}$ определяются системой уравнений:

$$\omega_1^{(1)} - n_0 \int \omega_{21}^{(1)} S_{12}^{(0)} d(2) = n_0 \int S_{12}^{(1)} \Omega_{12}^{(1)} d(2) - \ln(a_0 / a_1), \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \gamma_{12}^{(1)} \Omega_{12}^{(1)} - n_0 \int [C_{13}^{(0)} h_{23}^{(0)} \Omega_{13}^{(1)} + C_{13}^{(0)} G_{23}^{(0)} \Omega_{23}^{(1)}] d(3) = \\ = \gamma_{12}^{(0)} + n_0 \int \omega_3^{(1)} C_{13}^{(0)} h_{23}^{(0)} d(3). \end{aligned} \quad (8)$$

Подобные выражения получаются и для последующих членов разложения.

Поскольку кристалл обладает периодической структурой, это означает, что для кристаллического состояния функции распределения будут иметь периодический вид. Поэтому для членов первого порядка разложения по ε и выше будем искать периодические решения уравнений в виде:

$$\omega_1 = \sum_{\vec{k}} \omega_{\vec{k}} \exp(i\vec{k}\vec{r}_1) = \sum_{m_1 m_2 m_3} \omega_{m_1 m_2 m_3} \exp(i\vec{k}\vec{r}_1), \quad (9)$$

$$\Omega_{12} = \sum_{\vec{k}} \Omega_{\vec{k}}(\vec{r}_2) \exp(i\vec{k}\vec{r}_1) = \sum_{m_1 m_2 m_3} \Omega_{m_1 m_2 m_3}(\vec{r}_2) \exp(i\vec{k}\vec{r}_1), \quad (10)$$

где $\vec{r}_1 = x\vec{i}_x + y\vec{i}_y + z\vec{i}_z$, $\vec{k} = m_1 k_{x_0} \vec{i}_x + m_2 k_{y_0} \vec{i}_y + m_3 k_{z_0} \vec{i}_z$, $k_{x_0}, k_{y_0}, k_{z_0}$ — основные периоды обратной решетки, m_1, m_2, m_3 — любые целые положительные или отрицательные числа,

Подставляя эти выражения в уравнения (7), (8) для первого приближения, приравнявая члены при $m_1 = m_2 = m_3$ и полагая $\Omega_{000}^{(1)} = \tilde{\Omega}_{000}^{(1)} (1 + \omega_{000}^{(1)})$ получим следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} \gamma_{12}^{(1)} \tilde{\Omega}_{000}^{(1)}(\vec{r}_{12}) - n_0 \int [C_{13}^{(0)} G_{23}^{(0)} \tilde{\Omega}_{000}^{(1)}(r_{23}) + \\ + C_{13}^{(0)} h_{23}^{(0)} \tilde{\Omega}_{000}^{(1)}(r_{13})] d(3) = \gamma_{12}^{(0)}, \end{aligned} \quad (11)$$

$$\omega_{000}^{(1)} = \frac{n_0 \int S_{12}^{(1)}(r) \tilde{\Omega}_{000}^{(1)}(r) d^3 r - \ln(a_0 / a_1)}{1 + \ln(a_0) - n_0 \int S_{12}^{(1)}(r) \tilde{\Omega}_{000}^{(1)}(r) d^3 r}. \quad (12)$$

Здесь первое уравнение однозначно определяет функцию $\tilde{\Omega}_{000}^{(1)}$. Константа $\ln(a_0/a_1)$ зависит от функций $\omega_k^{(1)}$ и $\Omega_k^{(1)}$, которые также могут быть найдены

из уравнений первого приближения. Подставляя в них разложения (9), (10) и приравнявая члены при одинаковых комбинациях m_1, m_2, m_3 перейдем к новой функции $\Omega_{\vec{k}}^{(1)}(\vec{r}_{12}) = \omega_{\vec{k}}^{(1)} \tilde{\Omega}_{\vec{k}}^{(1)}(\vec{r}_{12})$. Тогда получим:

$$l = \frac{n_0 \int S_{12}^{(1)} \tilde{\Omega}_{\vec{k}}^{(1)}(\vec{r}) d(2)}{1 - n_0 \int S_{12}^{(0)} \exp(i\vec{k}\vec{r}) d(2)}, \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \gamma_{12}^{(1)} \tilde{\Omega}_{\vec{k}}^{(1)}(\vec{r}_{12}) - n_0 \int [C_{13}^{(0)} G_{23}^{(0)} \tilde{\Omega}_{\vec{k}}^{(1)}(\vec{r}_{32}) + \\ + C_{13}^{(0)} h_{23}^{(0)} \tilde{\Omega}_{\vec{k}}^{(1)}(\vec{r}_{31})] \exp(i\vec{k}\vec{r}_{13}) d^3 r_{13} = \\ = n_0 \int C_{13}^{(0)} h_{23}^{(0)} \exp(i\vec{k}\vec{r}_{13}) d^3 r_{13}. \end{aligned} \quad (14)$$

Компоненты вектора \vec{k} являются корнями уравнения (13). Эта система уравнений сопоставляет каждому набору чисел m_1, m_2, m_3 свою функцию $\tilde{\Omega}_{\vec{k}}^{(1)}$, которую удобно искать в виде рядов по полиномам Лежандра:

$$\begin{aligned} \tilde{\Omega}_{\vec{k}}^{(l)} = \tilde{\Omega}_{m_1 m_2 m_3}^{(l)}(\vec{r}_{12}) = \\ = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \tilde{\Omega}_{m_1 m_2 m_3}^{(l,l)}(\vec{r}_{12}) P_l(\vec{k}^{(0)} \vec{r}_{12}^{(0)}), \end{aligned} \quad (15)$$

где $P_l(\cos \theta)$ — полином Лежандра порядка l , $\cos \theta = \vec{k}^{(0)} \vec{r}_{12}^{(0)}$, $\vec{k}^{(0)}, \vec{r}_{12}^{(0)}$ — единичные вектора, направленные вдоль \vec{k} и \vec{r}_{12} . Подставляя (15) в (14) и приравнявая члены при одинаковых P_l , можно преобразовать последнее в систему уравнений для $\tilde{\Omega}_{m_1 m_2 m_3}^{(l,l)}$, каждая из которых зависит от модулей векторов \vec{k} и \vec{r}_{12} .

Рассмотрим полученные уравнения в трех простейших случаях:

$$\begin{cases} m_1 = \pm 1, m_2 = m_3 = 0, & \begin{cases} m_1 = m_3 = 0, m_2 = \pm 1, \\ \vec{k} = m_1 k_{x_0} \vec{i}_x, & \vec{k} = m_2 k_{y_0} \vec{i}_y, \end{cases} \\ \\ m_1 = m_2 = 0, m_3 = \pm 1, & \vec{k} = m_3 k_{z_0} \vec{i}_z. \end{cases} \quad (16)$$

Так как модуль $k = \sqrt{m_1^2 k_{x_0}^2 + m_2^2 k_{y_0}^2 + m_3^2 k_{z_0}^2}$ в данном случае равен одному из значений $m_1 k_{x_0}, m_2 k_{y_0}, m_3 k_{z_0}$, то уравнения для функции $\tilde{\Omega}_{m_1 m_2 m_3}^{(l,l)}$ распадаются на систему трех одинаковых уравнений. Поскольку $P_l(1)=1$, то в соответствии с (15) мы имеем три одинаковые функции $\tilde{\Omega}_{m_1 m_2 m_3}^{(1)}$. Трансцендентное уравнение (13) также распадается на три одинаковых уравнения для определения компонент $k_{x_0} = k_{y_0} = k_{z_0} = k_0$.

Таким образом, из уравнений (13)–(15) мы имеем:

$$\tilde{\Omega}_{\pm 1,0,0}^{(1)}(\vec{r}_{12}) = \tilde{\Omega}_{0,\pm 1,0}^{(1)}(\vec{r}_{12}) = \tilde{\Omega}_{0,0,\pm 1}^{(1)}(\vec{r}_{12}) = \tilde{\Omega}_{(1)}^{(1)}(\vec{r}_{12}), \quad (17)$$

$$l = \frac{n_0 \int S_{12}^{(1)} \tilde{\Omega}_{(1)}^{(1)}(\vec{r}) d(2)}{1 - n_0 \int S_{12}^{(0)} \frac{\sin k_0 r}{k_0 r} d(2)}. \quad (18)$$

Поскольку компоненты вектора \vec{k} связаны с пе-

риодами решетки кристалла $l_{x_0}, l_{y_0}, l_{z_0}$ соотношениями $l_{x_0} = 2\pi/k_{x_0}, l_{y_0} = 2\pi/k_{y_0}, l_{z_0} = 2\pi/k_{z_0}$, то получаем равенство $l_{x_0} = l_{y_0} = l_{z_0} = l_0$. Это равенство означает, что в данном случае решетки кристалла имеют кубическую симметрию, что, в свою очередь, обусловлено сферической симметрией рассматриваемого нами потенциала $\Phi(r)$. Таким образом, функции $\Omega_{12}^{(1)}$ считаются найденными.

После некоторых преобразований несложно найти и функции второго порядка разложения по ε $\Omega_{12}^{(2)}$ и $\omega_{12}^{(2)}$. Оставшаяся неизвестная константа $\omega_{12}^{(1)}$ находится из уравнений второго порядка разложения по ε и из условия нормировки G_1 на единицу.

Значение $\varepsilon = \varepsilon_0$ в точке плавления кристалла находится из условия равенства химических потенциалов жидкости $\mu^{(lq)}$ и кристалла $\mu^{(cr)}$. Производя соответствующие разложения, получим

$$\varepsilon_0 = 2 \frac{1 + \ln(a_1)}{1 - 2 \ln(a_2)}, \quad (19)$$

что полностью решает поставленную задачу [2].

Кристаллизация двухкомпонентной жидкости

Обобщим уравнение ОЦ (1)–(2) на двухкомпонентную жидкость, состоящую из частиц двух сортов α и β , с плотностями соответственно n_α и n_β (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 (2) преобразуется в систему трех уравнений:

$$h_{12}^{\beta\beta} = C_{12}^{\beta\beta} + n_\alpha \int C_{13}^{\beta\alpha} h_{23}^{\beta\alpha} d(3^\alpha) + n_\beta \int C_{13}^{\beta\beta} h_{23}^{\beta\beta} d(3^\beta), \quad (20)$$

$$h_{12}^{\alpha\beta} = C_{12}^{\alpha\beta} + n_\alpha \int C_{13}^{\alpha\alpha} h_{23}^{\alpha\alpha} d(3^\alpha) + n_\beta \int C_{13}^{\alpha\beta} h_{23}^{\beta\beta} d(3^\beta), \quad (21)$$

$$h_{12}^{\alpha\alpha} = C_{12}^{\alpha\alpha} + n_\alpha \int C_{13}^{\alpha\alpha} h_{23}^{\alpha\alpha} d(3^\alpha) + n_\beta \int C_{13}^{\alpha\beta} h_{23}^{\alpha\beta} d(3^\beta). \quad (22)$$

Совместное решение этой системы уравнений при заданных значениях парциальных плотностей n_α, n_β 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:

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

$$h_{12}^{\alpha\beta} = C_{12}^{\alpha\beta} + n \int C_{13}^{\alpha\beta} h_{23}^{\beta\beta} d(3^\beta), \quad (24)$$

$$h_{12}^{\alpha\alpha} = C_{12}^{\alpha\alpha} + n \int C_{13}^{\alpha\beta} h_{23}^{\alpha\beta} d(3^\beta). \quad (25)$$

Как видно, в системе (23)–(25) первое уравнение совпадает с уравнением для однокомпонентной системы и решается независимо от двух других. Поэтому исходные функции можно считать известными. Подставляя это решение во второе уравнение можно найти

решение последнего. Также и решение третьего уравнения находится через два предыдущих.

Для нахождения решения для кристалла будем так же, как и в вышеописанном однокомпонентном случае, разлагать все функции в ряды по степеням малого параметра ε , связанного со скачком плотности $\varepsilon = \frac{\delta n}{n_0}$.

Тогда, для простоты восприятия, опустив индексы α и β (как и в некоторых формулах для обоих сортов частиц ниже), получаем в нулевом приближении:

$$\gamma_{12}^{(\alpha\beta,0)} = n_0 \int C_{13}^{(\alpha\beta,0)} h_{23}^{(\beta\beta,0)} d(3^\beta), \quad (26)$$

$$\gamma_{12}^{(\alpha\alpha,0)} = n_0 \int C_{13}^{(\alpha\beta,0)} h_{23}^{(\alpha\beta,0)} d(3^\beta). \quad (27)$$

Из полученных уравнений численным счетом можно найти $\Omega_{12}^{(\alpha\alpha,0)}$ и $\Omega_{12}^{(\alpha\beta,0)}$, описывающие состояние жидкости с плотностью n_0 , и тем самым функции $S_{12}^{(i)}, C_{12}^{(i)}$ и $\gamma_{12}^{(i)}$, $i > 0$. С их помощью можно описать полностью жидкость в точке кристаллизации.

Для описания кристаллического состояния необходимо рассмотреть следующие порядки в разложении по ε . Мы ограничимся первым порядком. Аналогично однокомпонентному случаю, будем искать периодические решения полученных уравнений в виде (9)–(10).

Рассмотрим первый случай, когда $m_1 = m_2 = m_3 = 0$. Тогда, для удобства полагая функцию Ω_{000} для всех сортов частиц $\Omega_{000} = \tilde{\Omega}_{000} (1 + \omega_{000}^{(\beta,1)})$, имеем выражения для последовательного определения $\tilde{\Omega}_{000}^{(\alpha\beta,1)}, \omega_{000}^{(\alpha,1)}$ и $\tilde{\Omega}_{000}^{(\alpha\alpha,1)}$, описывающие кристалл на линии плавления:

$$\begin{aligned} \gamma_{12}^{(\alpha\beta,1)} \tilde{\Omega}_{000}^{(\alpha\beta,1)}(r_{12}^{\alpha\beta}) - n_0 \int C_{13}^{(\alpha\beta,1)} h_{23}^{(\beta\beta,0)} \tilde{\Omega}_{000}^{(\alpha\beta,1)}(r_{13}^{\alpha\beta}) d(3^\beta) = \\ = \gamma_{12}^{(\alpha\beta,0)} + n_0 \int C_{13}^{(\alpha\beta,0)} G_{23}^{(\beta\beta,0)} \tilde{\Omega}_{000}^{(\beta\beta,1)}(r_{23}^{\beta\beta}) d(3^\beta), \end{aligned} \quad (28)$$

$$\begin{aligned} \omega_{000}^{(\alpha,1)} = n_0 \int S_{12}^{(\alpha\beta,1)} \Omega_{000}^{(\alpha\beta,1)}(r_{12}^{\alpha\beta}) d(2^\beta) - \\ - \ln a_0^{(\alpha)} (1 + \omega_{000}^{(\beta,1)}) + \ln a_1^{(\alpha)}, \end{aligned} \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \gamma_{12}^{(\alpha\alpha,1)} \tilde{\Omega}_{000}^{(\alpha\alpha,1)}(r_{12}^{\alpha\alpha}) = \gamma_{12}^{(\alpha\alpha,0)} + n_0 \int \left(C_{13}^{(\alpha\beta,0)} G_{23}^{(\beta\beta,0)} \tilde{\Omega}_{000}^{(\alpha\beta,1)}(r_{23}^{\alpha\beta}) + \right. \\ \left. + C_{13}^{(\alpha\beta,1)} h_{23}^{(\alpha\beta,0)} \tilde{\Omega}_{000}^{(\alpha\beta,1)}(r_{13}^{\alpha\beta}) \right) d(3^\beta). \end{aligned} \quad (30)$$

Эти уравнения могут быть найдены численно, так как функции однокомпонентной системы считаются известными.

Для второго случая приравняем члены при одинаковых комбинациях m_1, m_2, m_3 и получим следующее выражение для определения $\omega_k^{(\alpha,1)}$:

$$\begin{aligned} \omega_k^{(\alpha,1)} = n_0 \int S_{12}^{(\alpha\beta,1)} \Omega_k^{(\alpha\beta,1)}(\vec{r}_{12}^{\alpha\beta}) d(2^\beta) + \\ + n_0 \omega_k^{(\beta,1)} \int S_{12}^{(\alpha\beta,0)} \exp(i\vec{k}\vec{r}_{13}^{\alpha\beta}) + d(2^\beta). \end{aligned} \quad (31)$$

В этом выражении функция $\Omega_k^{(\alpha\beta,1)}$ может быть найдена с помощью замены $\Omega_k = \omega_k^{(\beta,1)} \tilde{\Omega}_k$. Компоненты вектора \vec{k} находятся из уравнения для однокомпонентной системы (13). Сама функция $\tilde{\Omega}_k$ ищется в виде рядов по полиномам Лежандра (15).

Тогда, для функции $\tilde{\Omega}_k^{(\alpha\beta,1)}$ в случае $l=0$ мы получим:

$$\begin{aligned} \gamma_{12}^{(\alpha\beta,1)} \tilde{\Omega}_{m_1 m_2 m_3}^{(\alpha\beta,1)(0)}(r_{12}^{\alpha\beta}) - 2\pi n_0 A_0^{\alpha\beta}(r_{12}^{\alpha\beta}) = \\ = 2\pi n_0 (B_0^{\alpha\beta}(r_{12}^{\alpha\beta}) + C_0^{\alpha\beta}(r_{12}^{\alpha\beta})), \end{aligned} \quad (32)$$

где

$$\begin{aligned} A_0^{\alpha\beta}(r_{12}^{\alpha\beta}) = \\ = \int_0^\infty (r_{13}^{\alpha\beta})^2 dr_{13}^{\alpha\beta} C_{13}^{(\alpha\beta,1)} \tilde{\Omega}_{m_1 m_2 m_3}^{(\alpha\beta,1)(0)}(r_{13}^{\alpha\beta}) \int_0^\pi \sin \theta_{13}^{\alpha\beta} d\theta_{13}^{\alpha\beta} h_{23}^{(\beta\beta,0)}, \end{aligned} \quad (33)$$

$$\begin{aligned} B_0^{\alpha\beta}(r_{12}^{\alpha\beta}) = \int_0^\infty (r_{13}^{\alpha\beta})^2 dr_{13}^{\alpha\beta} C_{13}^{(\alpha\beta,0)} \tilde{a}_0(kr_{13}^{\alpha\beta}) \int_0^\pi \sin \theta_{13}^{\alpha\beta} d\theta_{13}^{\alpha\beta} h_{23}^{(\beta\beta,0)}, \end{aligned} \quad (34)$$

$$\begin{aligned} C_0^{\alpha\beta}(r_{12}^{\alpha\beta}) = \int_0^\infty (r_{13}^{\alpha\beta})^2 dr_{13}^{\alpha\beta} C_{13}^{(\alpha\beta,0)} \int_0^\pi \sin \theta_{13}^{\alpha\beta} d\theta_{13}^{\alpha\beta} G_{23}^{(\beta\beta,0)} \times \\ \times \left(\tilde{a}_0(kr_{12}^{\alpha\beta}) \tilde{\Omega}_{m_1 m_2 m_3}^{(\beta\beta,1)(0)}(r_{23}^{\beta\beta}) + 3\tilde{a}_1(kr_{12}^{\alpha\beta}) \tilde{\Omega}_{m_1 m_2 m_3}^{(\beta\beta,1)(1)}(r_{23}^{\beta\beta}) \cos \theta_{23}^{\beta\beta} \right), \end{aligned} \quad (35)$$

Для случая $l=1$ имеем следующие выражения для $\tilde{\Omega}_k^{(\alpha\beta,1)}$:

$$\begin{aligned} \gamma_{12}^{(\alpha\beta,1)} \tilde{\Omega}_{m_1 m_2 m_3}^{(\alpha\beta,1)(1)}(r_{12}^{\alpha\beta}) - 2\pi n_0 A_1^{\alpha\beta}(r_{12}^{\alpha\beta}) = \\ = 2\pi n_0 (B_1^{\alpha\beta}(r_{12}^{\alpha\beta}) + C_1^{\alpha\beta}(r_{12}^{\alpha\beta})), \end{aligned} \quad (36)$$

где

$$\begin{aligned} A_1^{\alpha\beta}(r_{12}^{\alpha\beta}) = \\ = \int_0^\infty (r_{13}^{\alpha\beta})^2 dr_{13}^{\alpha\beta} C_{13}^{(\alpha\beta,1)} \tilde{\Omega}_{m_1 m_2 m_3}^{(\alpha\beta,1)(1)}(r_{13}^{\alpha\beta}) \int_0^\pi \sin \theta_{13}^{\alpha\beta} \cos \theta_{13}^{\alpha\beta} d\theta_{13}^{\alpha\beta} h_{23}^{(\beta\beta,0)}, \end{aligned} \quad (37)$$

$$\begin{aligned} B_1^{\alpha\beta}(r_{12}^{\alpha\beta}) = \\ = \int_0^\infty (r_{13}^{\alpha\beta})^2 dr_{13}^{\alpha\beta} C_{13}^{(\alpha\beta,0)} \tilde{a}_1(kr_{13}^{\alpha\beta}) \int_0^\pi \sin \theta_{13}^{\alpha\beta} \cos \theta_{13}^{\alpha\beta} d\theta_{13}^{\alpha\beta} h_{23}^{(\beta\beta,0)}, \end{aligned} \quad (38)$$

$$\begin{aligned} C_1^{\alpha\beta}(r_{12}^{\alpha\beta}) = \int_0^\infty (r_{13}^{\alpha\beta})^2 dr_{13}^{\alpha\beta} C_{13}^{(\alpha\beta,0)} \int_0^\pi \sin \theta_{13}^{\alpha\beta} d\theta_{13}^{\alpha\beta} G_{23}^{(\beta\beta,0)} \times \\ \times \left(\tilde{a}_1(kr_{12}^{\alpha\beta}) \tilde{\Omega}_{m_1 m_2 m_3}^{(\beta\beta,1)(0)}(r_{23}^{\beta\beta}) + \tilde{a}_0(kr_{12}^{\alpha\beta}) \tilde{\Omega}_{m_1 m_2 m_3}^{(\beta\beta,1)(1)}(r_{23}^{\beta\beta}) \cos \theta_{23}^{\beta\beta} \right). \end{aligned} \quad (39)$$

Для функции $\tilde{\Omega}_k^{(\alpha\alpha,1)}$ имеем в случае $l=0$ следующие выражения:

$$\begin{aligned} \gamma_{12}^{(\alpha\alpha,1)} \tilde{\Omega}_{m_1 m_2 m_3}^{(\alpha\alpha,1)(0)}(r_{12}^{\alpha\alpha}) = \\ = 2\pi n_0 (A_0^{\alpha\alpha}(r_{12}^{\alpha\alpha}) + B_0^{\alpha\alpha}(r_{12}^{\alpha\alpha}) + C_0^{\alpha\alpha}(r_{12}^{\alpha\alpha})), \end{aligned} \quad (40)$$

где

$$\begin{aligned} A_0^{\alpha\alpha}(r_{12}^{\alpha\alpha}) = \\ = \int_0^\infty (r_{13}^{\alpha\beta})^2 dr_{13}^{\alpha\beta} C_{13}^{(\alpha\beta,1)} \tilde{\Omega}_{m_1 m_2 m_3}^{(\alpha\beta,1)(0)}(r_{13}^{\alpha\beta}) \int_0^\pi \sin \theta_{13}^{\alpha\beta} d\theta_{13}^{\alpha\beta} h_{23}^{(\alpha\beta,0)}, \end{aligned} \quad (41)$$

$$\begin{aligned} B_0^{\alpha\alpha}(r_{12}^{\alpha\alpha}) = \int_0^\infty (r_{13}^{\alpha\beta})^2 dr_{13}^{\alpha\beta} C_{13}^{(\alpha\beta,0)} \tilde{a}_0(kr_{13}^{\alpha\beta}) \int_0^\pi \sin \theta_{13}^{\alpha\beta} d\theta_{13}^{\alpha\beta} h_{23}^{(\alpha\beta,0)}, \end{aligned} \quad (42)$$

$$\begin{aligned} C_0^{\alpha\alpha}(r_{12}^{\alpha\alpha}) = \int_0^\infty (r_{13}^{\alpha\beta})^2 dr_{13}^{\alpha\beta} C_{13}^{(\alpha\beta,0)} \int_0^\pi \sin \theta_{13}^{\alpha\beta} d\theta_{13}^{\alpha\beta} G_{23}^{(\alpha\beta,0)} \times \\ \times \left(\tilde{a}_0(kr_{12}^{\alpha\alpha}) \tilde{\Omega}_{m_1 m_2 m_3}^{(\alpha\beta,1)(0)}(r_{23}^{\alpha\beta}) + 3\tilde{a}_1(kr_{12}^{\alpha\alpha}) \tilde{\Omega}_{m_1 m_2 m_3}^{(\alpha\beta,1)(1)}(r_{23}^{\alpha\beta}) \cos \theta_{23}^{\alpha\beta} \right). \end{aligned} \quad (43)$$

Для значений $l=1$ имеем для функции $\tilde{\Omega}_k^{(\alpha\alpha,1)}$ следующие выражения:

$$\begin{aligned} \gamma_{12}^{(\alpha\alpha,1)} \tilde{\Omega}_{m_1 m_2 m_3}^{(\alpha\alpha,1)(1)}(r_{12}^{\alpha\alpha}) = \\ = 2\pi n_0 (A_1^{\alpha\alpha}(r_{12}^{\alpha\alpha}) + B_1^{\alpha\alpha}(r_{12}^{\alpha\alpha}) + C_1^{\alpha\alpha}(r_{12}^{\alpha\alpha})), \end{aligned} \quad (44)$$

где

$$\begin{aligned} A_1^{\alpha\alpha}(r_{12}^{\alpha\alpha}) = \int_0^\infty (r_{13}^{\alpha\beta})^2 dr_{13}^{\alpha\beta} C_{13}^{(\alpha\beta,1)} \tilde{\Omega}_{m_1 m_2 m_3}^{(\alpha\beta,1)(1)}(r_{13}^{\alpha\beta}) \times \\ \times \int_0^\pi \sin \theta_{13}^{\alpha\beta} \cos \theta_{13}^{\alpha\beta} d\theta_{13}^{\alpha\beta} h_{23}^{(\alpha\beta,0)} \end{aligned} \quad (45)$$

$$\begin{aligned} B_1^{\alpha\alpha}(r_{12}^{\alpha\alpha}) = \int_0^\infty (r_{13}^{\alpha\beta})^2 dr_{13}^{\alpha\beta} C_{13}^{(\alpha\beta,0)} \tilde{a}_1(kr_{13}^{\alpha\beta}) \times \\ \times \int_0^\pi \sin \theta_{13}^{\alpha\beta} \cos \theta_{13}^{\alpha\beta} d\theta_{13}^{\alpha\beta} h_{23}^{(\alpha\beta,0)} \end{aligned} \quad (46)$$

$$\begin{aligned} C_0^{\alpha\alpha}(r_{12}^{\alpha\alpha}) = \int_0^\infty (r_{13}^{\alpha\beta})^2 dr_{13}^{\alpha\beta} C_{13}^{(\alpha\beta,0)} \int_0^\pi \sin \theta_{13}^{\alpha\beta} d\theta_{13}^{\alpha\beta} G_{23}^{(\alpha\beta,0)} \times \\ \times \left(\tilde{a}_1(kr_{12}^{\alpha\alpha}) \tilde{\Omega}_{m_1 m_2 m_3}^{(\alpha\beta,1)(0)}(r_{23}^{\alpha\beta}) + \tilde{a}_0(kr_{12}^{\alpha\alpha}) \tilde{\Omega}_{m_1 m_2 m_3}^{(\alpha\beta,1)(1)}(r_{23}^{\alpha\beta}) \cos \theta_{23}^{\alpha\beta} \right). \end{aligned} \quad (47)$$

Для более полного и точного описания можно вычислить выражения для полиномов Лежандра и более высоких порядков.

Таким образом, мы получили выражения, описывающие кристаллическое состояние двухкомпонентной системы вблизи линии плавления. Их можно решить последовательно численными методами. Это позволит определить функции $\omega_1^{(\beta,1)}$, $\omega_1^{(\alpha,1)}$, $\Omega_{12}^{(\beta\beta,1)}$, $\Omega_{12}^{(\alpha\beta,1)}$, $\Omega_{12}^{(\alpha\alpha,1)}$ которых достаточно, чтобы описать все параметры двухкомпонентного кристалла.

Численное решение на линии плавления

Нулевое приближение по скачку плотности ε (4)–(5) для однокомпонентной системы и (26)–(27) для предельно разбавленной двухкомпонентной системы описывает жидкость в точке кристаллизации. Методы численного решения таких уравнений хорошо разработаны, что позволяет без труда найти функцию $\Omega_{12}^{(0)}$ для всех сортов частиц. Для численного расчета полученных уравнений мы использовали модель твердых сфер. Численные значения жидкости в точки кристаллизации приведены в [3].

Непосредственно кристаллическое состояние, как было уже отмечено выше, можно описать при помощи последующих членов в разложении по ε .

Решение рассматриваемой системы будет параметрически зависеть от соотношения диаметров частиц $\sigma_\alpha/\sigma_\beta$ сорта α и β . Ниже приведено решение для случая, когда частицы растворенного вещества α в два раза меньше частиц растворителя

($\sigma_\alpha/\sigma_\beta=1/2$). Расстояние между центрами частиц измеряется в единицах диаметра частиц растворителя β .

График функций $\tilde{\Omega}_{000}^{(1)}$ для первого приближения в случае $k=0$ приведен на рис. 1.

Для определения значения волнового вектора \bar{k} найдем корни уравнения (13). Для этого перепишем его в виде

$$x = 1 - \frac{n_0 \int S_{12}^{(1)} \tilde{\Omega}_{\bar{k}}^{(1)}(\vec{r}) d(2)}{1 - n_0 \int S_{12}^{(0)} \exp(i\vec{k}\vec{r}) d(2)}. \quad (48)$$

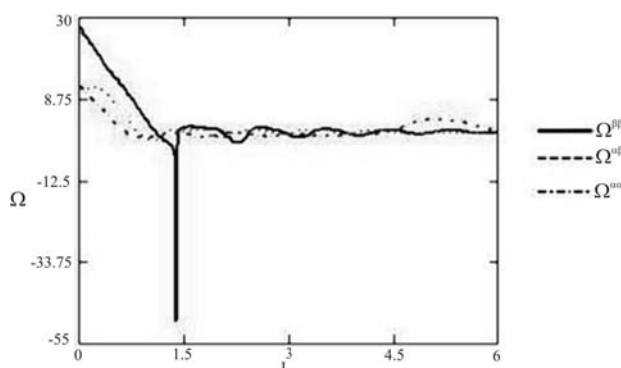


Рис. 1.

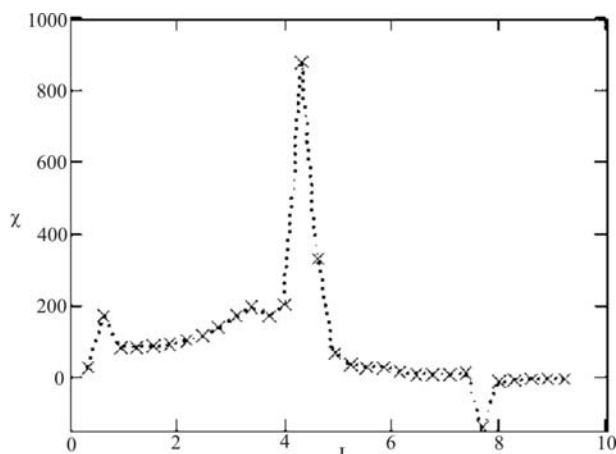


Рис. 2.

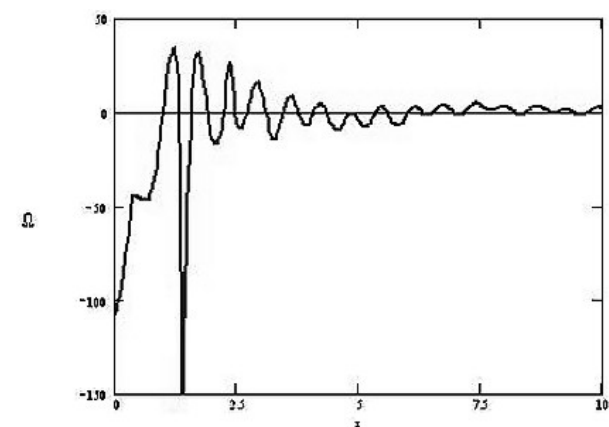


Рис. 3.

Наименьшее по модулю значение x и будет соответствовать искомому значению k . График полученных значений x приведен на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что решением уравнения (13) будет значение вектора $k=7.67$, соответствующее кристаллу на линии плавления. Для этого значения k суммируем члены с $l = 0, 1, 2$ в разложении по полиномам Лежандра (15) и получим $\tilde{\Omega}_{\bar{k}}^{(1)}$. График $\tilde{\Omega}_{\bar{k}}^{(1)}$ с точностью до ω соответствующий функции Ω первого порядка в разложении по ε для однокомпонентной системы приведен на рис. 3.

Заключение

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.

В работе показано, что исходную систему уравнений ОЦ (1)–(2) можно применить для описания фазового перехода расплав–кристалл. В этом случае ее можно преобразовать в системы линейных интегральных уравнений с известной правой частью. Решая их одну за другой, можно определить все параметры кристалла: его симметрию, период решетки и т. д., а также найти скачок плотности при кристаллизации жидкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мартынов Г.А., Саркисов Г.Н. Статистическая теория фазовых переходов первого рода. I. Постановка задачи // Кристаллография. 1989. Т. 34, № 3. С. 541–544.
2. Аграфонов Ю.В., Мартынов Г.А. Статистическая теория кристаллического состояния // ТМФ. 1992. Т. 90, № 1. С. 113–127.
3. Аграфонов Ю.В., Бирюлина Т.В. Фазовый переход расплав–кристалл в двухкомпонентной системе // Известия ВУЗов. Физика. 2000. № 2. С. 54–61.
4. Саркисов Г.Н. Молекулярные функции распределения стабильных, метастабильных и аморфных классических моделей // УФН. 2002. Т. 172, № 6. С. 647–669.
5. Аграфонов Ю.В., Бирюлина Т.В. Фазовый переход расплав–кристалл в двухкомпонентной системе твердых сфер // Байкальская международная школа по фундаментальной физике. Труды VIII конференции молодых ученых «Астрофизика и физика околоземного космического пространства». 2005. С. 185–188.

Иркутский государственный университет, Иркутск