

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Молекулярные функции распределения стабильных, метастабильных и аморфных классических моделей

Г.Н. Саркисов

Обзор посвящен описанию структуры стабильных, метастабильных и аморфных состояний в простых классических моделях с центральным характером взаимодействия между молекулами. В основе описания лежит единый для всех состояний подход, базирующийся на анализе молекулярных функций распределения, получаемых с помощью интегральных уравнений для функций распределения или в численных компьютерных экспериментах (метод Монте-Карло, метод молекулярной динамики). Обсуждается одна из трудных и спорных проблем теории — проблема описания метастабильных и аморфных состояний с помощью уравнений, полученных в термодинамическом пределе и предназначенных изначально для описания только строго равновесных состояний.

PACS numbers: 05.20.-y, 61.20.Ne, 64.70.Dv, 64.70.Pf

Содержание

1. Введение (647).
 2. Два подхода к исследованию структуры классических систем (649).
 - 2.1. Метод интегральных уравнений для функций распределения.
 - 2.2. Термодинамически согласованное приближенное уравнение Орнштейна – Цернике.
 - 2.3. Методы численных экспериментов.
 3. Равновесные состояния (653).
 - 3.1. Равновесные состояния жидкостей и газов.
 - 3.2. Равновесное состояние кристаллов.
 4. Равновесные фазовые переходы (655).
 - 4.1. Свободная энергия, химический потенциал и метод функционала плотности.
 - 4.2. Фазовые равновесия пар – жидкость.
 - 4.3. Фазовые переходы жидкость – кристалл.
 - 4.4. Жидкость вблизи границы раздела фаз.
 5. Метастабильные состояния (661).
 - 5.1. Связь метастабильных состояний с каноническим распределением.
 - 5.2. Спинодальный распад.
 6. Аморфные состояния (666).
 - 6.1. Неравновесный переход в аморфное состояние.
 - 6.2. Структура вещества в аморфном состоянии.
 7. Заключение (668).
- Список литературы (668).

1. Введение

Успехи, достигнутые в последнее время в изучении свойств равновесных классических, в первую очередь газообразных и жидких систем, являются результатом развития двух мощных подходов. Это аппарат l -частичных функций распределения и методы численных экспериментов. Цель этих подходов одна — реализовать открытое в 1902 г. распределение Гиббса, которое в общем виде определяет вероятностное расположение молекул в пространстве (т.е. микроструктуру вещества), а также все макроскопические характеристики, однозначно вытекающие из распределения Гиббса. В обоих подходах задача сводится к рассмотрению функций, зависящих от небольшого числа переменных. Так, в методе интегральных уравнений для функций распределения все структурные и термодинамические свойства определяются (при условии парной аддитивности полной энергии взаимодействия) лишь двумя низшими функциями распределения — одночастичной и двухчастичной. Более того, все высшие функции распределения могут быть однозначно (по крайней мере в виде некоторых разложений) выражены через эти две низшие функции.

В методах численных экспериментов расчет распределения Гиббса для большой системы ($N \sim 10^{23}$) сводится к расчету распределения Гиббса для системы с небольшим числом частиц ($N \sim 100-1000$), свойства которой при определенных граничных условиях (периодические граничные условия) однозначно отображают свойства системы с большим числом N .

Отметим, что метод интегральных уравнений не только сводит задачу к реализуемому числу переменных, но и открывает новые возможности анализа, связанные с выявлением локальных характеристик системы, изначально скрытых в полном распределении

Г.Н. Саркисов. Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН
142290 Пущино, Московская обл., ул. Институтская 3,
Российская Федерация
Тел. (095) 923-96-68
E-mail: sarkisov@venus.itb.serpukhov.su

Статья поступила 18 мая 2001 г.

Гиббса. Методы Монте-Карло позволяют генерировать микросостояния системы в фазовом пространстве и проводить непосредственное усреднение динамических величин, зависящих от координат фазового пространства, в соответствии с каноническим или большим каноническим распределением. Методы молекулярной динамики в свою очередь позволяют проводить необходимое усреднение непосредственно вдоль траекторий движения молекул в соответствии с уравнениями классической механики. Это позволяет исследовать неравновесные состояния, в частности позволяет проводить исследования аморфных состояний.

В последнее десятилетие аппарат метода интегральных уравнений значительно пополнился новыми приближенными уравнениями для корреляционных функций, что позволило существенно продвинуться в исследовании газообразных и жидких равновесных состояний простых систем с центральным характером взаимодействия между молекулами. Успех определяется высокой точностью найденных аппроксимаций бридж-функционалов уравнения Орнштейна–Зернике (ОЦ). Эти приближенные уравнения теории газов и жидкостей носят, за редким исключением, полуэмпирический характер, однако их достоверность полностью отвечает критериям термодинамической согласованности и подтверждается в численных экспериментах. Чисто теоретический, но один из основных в теории газов и жидкостей вопрос о построении бридж-функционалов исходя из аналитических свойств бесконечного ряда неприводимых диаграмм, входящих в этот бридж-функционал, все еще остается нерешенным.

Реальные проблемы возникают при описании состояний вблизи критической точки или вблизи линий фазовых равновесий. Оставаясь в рамках статистической теории, т.е. в рамках распределения Гиббса или в рамках функций распределения, необходимо предположить, что в области фазовых переходов как статистическая сумма, так и функции распределения должны содержать особенности, указывающие на наступление фазовых переходов. Однако найти эту особенность непосредственно не удается из-за невозможности прямого вычисления статистической суммы (за исключением некоторых специальных моделей, например модели Изинга) в аналитической форме. Более того, из-за общего характера распределения Гиббса не совсем ясно, как эта особенность может быть выявлена.

Особенность в корреляционных функциях могла бы быть связана, например, с исчезновением физических решений уравнения ОЦ на линиях испарения, конденсации или кристаллизации. Однако многочисленные результаты как аналитических, так и численных решений интегральных уравнений для широкого спектра потенциалов взаимодействия не выявили ни одного случая исчезновения решений на линиях фазовых равновесий. Более того, переход в область метастабильных состояний не приводит к решениям, существенно отличающимся от решений в стабильной области. Этот факт очень трудно объяснить с позиций строгой статистической механики. Действительно, метастабильные состояния могут существовать только в ограниченной системе с конечным числом частиц N , т.е. в неоднородной системе.

Уравнение ОЦ, лежащее в основе метода интегральных уравнений в теории жидкостей и газов, строго

справедливо только лишь в термодинамическом пределе

$$N \rightarrow \infty, \quad V \rightarrow \infty, \quad n = \frac{N}{V} = \text{const}$$

и описывает существенно однородные стабильные состояния.

Эквивалентом распределения Гиббса для неоднородных систем является уже, как будет показано ниже, не уравнение ОЦ для двухчастичных функций распределения, а совместная система для одночастичной и двухчастичной функций распределения, при этом плотность является уже функцией координат $n = n(\mathbf{r})$. Теперь решения совместной системы должны соответствовать не метастабильным однофазным однородным состояниям, а состояниям стабильной двухфазной системы. Строгого теоретического разрешения описанного выше противоречия не существует.

Общепринятой и широко используемой является концепция, допускающая описание метастабильных состояний на основе уравнения ОЦ. В данном обзоре будут сформулированы некоторые гипотезы, указывающие на реалистичность такого описания. Более того, именно возможность достижения метастабильных состояний позволяет уже в рамках термодинамики, но базируясь на едином статистическом подходе, описать и предсказать фазовые переходы первого рода исходя из условий термодинамического равновесия сосуществующих фаз

$$\mu_{\Gamma} = \mu_{\text{ж}}, \quad P_{\Gamma} = P_{\text{ж}}, \quad T_{\Gamma} = T_{\text{ж}},$$

где μ , P и T относятся соответственно к химическому потенциалу, давлению и температуре. Такая процедура легко реализуется в случае перехода пар–жидкость. Кроме того, из решений уравнения ОЦ в метастабильной области удастся определить и линии абсолютной устойчивости однородных фаз (спинодали).

Переход жидкость–кристалл, несмотря на внешнее сходство с переходом пар–жидкость, имеет совершенно другую природу и весьма труден для описания. Существуют принципиальные структурные различия, лежащие в физической картине этих переходов. В последнем случае фазовый переход определяется частью потенциала взаимодействия, ответственной за притяжение между молекулами (в моделях с чисто отталкивательными потенциалами взаимодействия, например, в модели твердых сфер, фазовый переход пар–жидкость отсутствует). Кроме того, любые два равновесных состояния, одно из которых лежит в газовой области фазовой диаграммы, а другое — на жидкой ветви, могут быть связаны кривой непрерывных преобразований в обход критической точки. Это означает, что между этими состояниями нет внутренних различий, предотвращающих непрерывное взаимопревращение структур. Теоретически это выражается в том, что оба состояния описываются одними и теми же уравнениями ОЦ. Свойства кристалла уже не могут быть описаны просто уравнением ОЦ. Для их описания необходимо опять обратиться к полной системе уравнений. Это является отражением того физического феномена, что термодинамически стабильное состояние в жидкой ветви фазовой диаграммы не может быть связано непрерывным образом с термодинамически стабильным состоянием кристалла, что отражает принципиальную несовместимость структур жидкости и кристалла и невозможность существования

критической точки на фазовой диаграмме перехода жидкость—кристалл. Фазовый переход здесь определяется исключительно силами отталкивания между молекулами — фактическими геометрическими особенностями плотной упаковки молекул.

Однородные решения уравнения ОЦ могут иметь продолжение в область кристаллических параметров, что приводит к новому типу метастабильных состояний, а именно метастабильных состояний однофазных параметров стабильного состояния.

При определенных условиях в кристаллической области параметров могут возникнуть совершенно новые состояния системы — аморфные состояния. Эти долгоживущие слаборавновесные состояния характеризуются смешанными свойствами. С одной стороны, плотность вещества в этих состояниях и ее флуктуации весьма близки к тем, которые наблюдаются в кристаллах, с другой стороны — корреляционные характеристики близки к тем, которые можно наблюдать в плотных жидких системах, с четко выраженным ближним порядком и отсутствием дальнего.

Переход в стеклообразное состояние происходит при соответствующем повышении плотности или понижении температуры системы, уже находящейся в метастабильном плотном состоянии. Этот переход не является термодинамическим, он не локализован ни по плотности, ни по температуре и существенно зависит от скорости изменения плотности и температуры, а также от других условий проведения эксперимента. Этот переход часто характеризуется как кинетический, в то же время, как будет видно ниже, здесь явно обнаруживаются структурные изменения. При некоторых приближениях и допущениях стеклообразное состояние можно считать квазистойчивым.

Важно выяснить, когда и при каких условиях аппарат равновесной статистической механики (в данном случае — аппарат интегральных уравнений) и термодинамики может быть применен для исследования аморфных состояний и какова адекватность и достоверность получаемых результатов.

Большое количество молекулярно-динамических расчетов было посвящено обнаружению аморфного перехода в простых моделях. Существующая в настоящее время картина весьма противоречива. Результаты расчетов сильно зависят от условий проведения численных экспериментов, в частности от числа частиц в расчетных схемах.

В данном обзоре дается структурное сравнение различных состояний простых моделей исходя из их единого описания, базирующегося на анализе функций распределения. Такое описание позволяет на микрокопическом уровне понять и особенности макроскопического поведения в различных условиях.

2. Два подхода к исследованию структуры классических систем

2.1. Метод интегральных уравнений для функций распределения

Пусть Гамильтониан системы имеет вид

$$H_N = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_i \sum_j \Phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i V(\mathbf{r}_i), \quad (1)$$

где \mathbf{p}_i есть импульс частицы i , $\Phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ — потенциальная энергия взаимодействия двух частиц, $V(\mathbf{r})$ — потенциал внешнего поля в точке \mathbf{r} .

В этом неоднородном случае плотность также является функцией \mathbf{r} и в каноническом ансамбле определяется первой функциональной производной от свободной энергии Гельмгольца по внешнему полю [1]:

$$-\beta^{-1} \frac{\delta \ln Z[V(\mathbf{r})]}{\delta V(\mathbf{r})} \Big|_{V \rightarrow 0} = n^{(1)}(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) = \langle n_m(\mathbf{r}) \rangle, \quad (2)$$

где $\beta = 1/(kT)$, k — постоянная Больцмана; Z — статистическая сумма; $n_m(\mathbf{r}) = \sum_i^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ — микроскопическая плотность; $\langle \rangle$ означает усреднение по ансамблю. Средняя плотность при этом будет

$$n = \frac{1}{V} \int_V n^{(1)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{N}{V}. \quad (3)$$

Эквивалентно, в большом каноническом ансамбле имеем [2]

$$-\frac{\delta \Omega}{\delta u(\mathbf{r})} = n(\mathbf{r}), \quad (4)$$

где потенциал $\Omega = F - G$; G — свободная энергия Гиббса; $u(\mathbf{r}) = \mu - V(\mathbf{r})$, а плотность теперь есть $n = \bar{N}/V$.

Аналогично, вторая функциональная производная

$$\beta^{-1} \frac{\delta n(\mathbf{r}_1)}{\delta u(\mathbf{r}_2)} = -\beta^{-1} \frac{\delta^2 \Omega}{\delta u(\mathbf{r}_2) \delta u(\mathbf{r}_1)} = K(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (5)$$

или

$$-\beta^{-1} \frac{\delta n(\mathbf{r}_1)}{\delta V(\mathbf{r}_2)} = \beta^{-2} \frac{\delta^2 \ln Z[V]}{\delta V(\mathbf{r}_1) \delta V(\mathbf{r}_2)} = K(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (5')$$

определяет корреляционную функцию плотности — плотность

$$K(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \langle (n_m(\mathbf{r}_1) - n(\mathbf{r}_1))(n_m(\mathbf{r}_2) - n(\mathbf{r}_2)) \rangle, \quad (6)$$

или

$$K(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = n^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2) + n(\mathbf{r}_1)\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2). \quad (7)$$

Последний член в правой части (7) соответствует корреляции частицы самой с собой и не имеет существенного значения. Первый член в правой части (7) представляет собой двухчастичную функцию распределения. Из корреляционной функции $K(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ можно выделить парную (total) корреляционную функцию $h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$:

$$n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2)h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = n^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2). \quad (8)$$

Более привычным является выражение

$$g_1(\mathbf{r}_1)g_2(\mathbf{r}_2)h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = g_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - g_1(\mathbf{r}_1)g_2(\mathbf{r}_2), \quad (9)$$

где

$$n_i(\mathbf{r}_i) = ng_i(\mathbf{r}_i), \quad n^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = n^2 g_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j). \quad (10)$$

Функцию $g_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ мы также будем называть *двухчастичной функцией* распределения, а $g_i(\mathbf{r}_i)$ — *одночастичной функцией*. Дальнейшее функциональное дифференцирование даст l -частичные функции распределения

любого порядка [3]. Отметим, что такое определение функций распределения полностью эквивалентно более традиционному их определению непосредственно из распределения Гиббса [4, 5].

Рассмотрим конфигурационную часть распределения

$$g_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = Q_N^{-1} \exp \left[-\beta \left(\sum_{i,j}^N \Phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i^N V(\mathbf{r}_i) \right) \right]. \quad (11)$$

Тогда одночастичная функция распределения получается интегрированием g_N по всем переменным, кроме первой,

$$\begin{aligned} g_1(\mathbf{r}_1) &= \exp(-\beta V(\mathbf{r}_1)) V \int \int \int_{V^{N-1}} Q_N^{-1} \times \\ &\times \exp \left[-\beta \left(\sum_{i,j}^N \Phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_{i=2}^N V(\mathbf{r}_i) \right) \right] d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N = \\ &= \exp(-\beta V(\mathbf{r}_1)) \exp(\omega(\mathbf{r}_1)) = \\ &= \exp(-\beta V(\mathbf{r}_1) + \omega(\mathbf{r}_1)). \end{aligned} \quad (12)$$

Одночастичный термический потенциал $\omega(\mathbf{r}_1)$ появляется как усредненное взаимодействие выделенной молекулы со всеми остальными. Объем V введен в определение (12) для того, чтобы распределение $g_1(\mathbf{r}_1)$ было безразмерным.

Аналогичным образом получается двухчастичная функция распределения [5]

$$\begin{aligned} g_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= g_1(\mathbf{r}_1) g_2(\mathbf{r}_2) (1 + h_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)) = \\ &= g_1(\mathbf{r}_1) g_2(\mathbf{r}_2) \exp(-\beta \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \omega_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)), \end{aligned} \quad (13)$$

где двухчастичный термический потенциал, или непрямая часть потенциала средней силы ω_{12} , зависит как от температуры, так и от плотности. Корреляционные функции $g_i(\mathbf{r}_i)$ и $g_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ являются решениями фундаментальной совместной системы уравнений [5]

$$\omega_1(\mathbf{r}_1) = n \int g_2(\mathbf{r}_2) C_{12}^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 + \beta \mu^*, \quad (14)$$

$$\begin{aligned} h_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= C_{12}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \\ &+ n \int g_3(\mathbf{r}_3) C_{13}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) h_{23}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) d\mathbf{r}_3, \end{aligned} \quad (15)$$

в которой прямые двухчастичные функции распределения

$$C_{12}^{(1)} = (h_{12} - \omega_{12}) - \frac{1}{2} h_{12}(\omega_{12} + B_{12}^{(1)}), \quad (16)$$

$$C_{12}^{(2)} = h_{12} - \omega_{12} + B_{12}^{(2)} \quad (17)$$

содержат в себе бридж-функционалы $B_{12}^{(1)}$ и $B_{12}^{(2)}$, представляющие собой бесконечные ряды неприводимых диаграмм, построенных на искомым неизвестных функциях g_i и h_{ij} [5–7]. В случае пространственно однородных систем $\omega_i = 0$, $g_i = 1$.

Если считать, что

$$\Phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = \Phi(r_{ij}),$$

то уравнение (15) превращается в обычное уравнение Орнштейна – Цернике (ОЦ) [8]

$$\gamma(r_{12}) = h(r_{12}) - C^{(2)}(r_{12}) = n \int C^{(2)}(r_{13}) h(r_{23}) d\mathbf{r}_3, \quad (18)$$

а уравнение (14) вырождается в определение избыточного химического потенциала

$$\beta \mu^* = -n \int C^{(1)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (19)$$

Такой переход означает не что иное как переход к термодинамическому пределу. Это обстоятельство порождает, как будет показано ниже, сложные проблемы при использовании уравнения ОЦ для описания метастабильных состояний.

Зная функции распределения g_i и g_{ij} , можно рассчитать все термодинамические характеристики в приближении (1). Основной величиной, характеризующей стабильность однородных фаз, является изотермическая сжимаемость

$$\chi_T = n^{-1} \left(\frac{\partial n}{\partial P} \right)_T.$$

Известно [1, 3], что изотермическая сжимаемость в большом каноническом ансамбле пропорциональна флуктуациям числа частиц:

$$\chi = nkT\chi_T = \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle}, \quad (20)$$

и, учитывая условия нормировки

$$\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \langle N \rangle, \quad (21)$$

$$\int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 n^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \langle N(N-1) \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle, \quad (22)$$

мы получаем фундаментальное выражение, связывающее функции распределения с макроскопической величиной — сжимаемостью:

$$\begin{aligned} \chi &= nkT\chi_N = \\ &= 1 + \frac{1}{\langle N \rangle} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 [n^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2)]. \end{aligned} \quad (23)$$

В однородном случае формула (23) превращается в известное выражение для сжимаемости

$$nkT\chi_T = 1 + n \int (g_{12}(r) - 1) d\mathbf{r}. \quad (24)$$

В то же время в каноническом ансамбле

$$1 + \frac{1}{N} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 [n^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2)] = 0, \quad (25)$$

или

$$1 + n \int (g_{12}(r) - 1) d\mathbf{r} = 0, \quad (26)$$

что, казалось бы, приводит к абсурдному утверждению о том, что сжимаемость равна нулю.

Это можно объяснить [9], если учесть, что в большом каноническом ансамбле

$$n^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rightarrow n^2, \quad g^{\text{BK}}(r) \rightarrow 1, \quad r_{12} \rightarrow \infty, \quad (27)$$

в то время как в каноническом ансамбле

$$n^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rightarrow n^2(1 + O(N^{-1})), \quad g^K(r) \rightarrow 1 + O(N^{-1}), \quad r_{12} \rightarrow \infty. \quad (28)$$

Это объясняется следующим образом. В каноническом ансамбле структура, формирующаяся около некоторой выделенной молекулы, образована из $N - 1$ оставшихся молекул. В большом каноническом ансамбле этот дефицит покрывается за счет флуктуаций числа частиц, что приводит к равенству $g^{\text{BK}} = g^K$ в ближней области около выделенной частицы и $g^{\text{BK}} \neq g^K$, $r \rightarrow \infty$ в далекой области. Разобьем объем V в каноническом ансамбле на объем близких корреляций v_0 и объем далеких корреляций $V - v_0$ [10]. Тогда

$$\begin{aligned} nkT\chi_T &= 1 + n \int_{v_0} (g^{\text{BK}}(r) - 1) \mathbf{dr} = \\ &= 1 + n \int_{v_0} (g^K(r) - 1) \mathbf{dr}. \end{aligned} \quad (29)$$

С другой стороны, согласно (26) имеем

$$1 + n \int_{v_0} (g^K(r) - 1) \mathbf{dr} + n \int_{V-v_0} (g^K(r) - 1) \mathbf{dr} = 0, \quad (30)$$

или, учитывая (29), (30),

$$nkT\chi_T + n \int_{V-v_0} (g^K(r) - 1) \mathbf{dr} = 0. \quad (31)$$

И, наконец, допуская постоянство разницы $(g^K(r) - 1)$ в объеме $V - v_0$, из-за короткодействующего характера корреляций, например, как это имеет место в жидкостях, находим, что [10]

$$g^K(r) \rightarrow 1 - \frac{nkT\chi_T}{N} + O(N^{-2}). \quad (32)$$

Таким образом, корреляционная функция $g(r)$ асимптотически ведет себя по-разному в двух рассмотренных ансамблях. И только в термодинамическом пределе разница исчезает. В тех случаях, когда корреляции носят короткодействующий характер, корреляционные функции, найденные для обоих ансамблей, а также в термодинамическом пределе, эквивалентны. Это приводит к мысли, что по крайней мере по отношению к сжимаемости уравнения для функций распределения, изначально полученные в термодинамическом пределе, могут описывать и состояния, реализующиеся в конечных системах, например метастабильные состояния. Более того, поскольку аморфные состояния также характеризуются наличием ближнего порядка и отсутствием дальнего, возникает вопрос о применимости уравнений, предназначенных изначально для описания стабильных равновесных состояний, и для описания аморфных, в которых релаксационные процессы идут бесконечно медленно.

Отметим, что из уравнения ОЦ следует определение сжимаемости через прямую корреляционную

функцию $C^{(2)}(r)$

$$nkT\chi_T = \left[1 - n \int (C^{(2)}(r) - 1) \mathbf{dr} \right]^{-1}. \quad (33)$$

Благодаря особым короткодействующим характеристикам функции $C(r)$ формула (33) является эффективной, когда корреляционные радиусы функции $g(r)$ велики, например вблизи критической точки или вблизи линий спинодали.

2.2. Термодинамически согласованное приближенное уравнение Орштейна – Цернике

Бесконечные ряды неприводимых диаграмм, составляющие бридж-функционалы $B^{(1)}[g_i, g_{ij}]$, $B^{(2)}[g_i, g_{ij}]$, не могут быть просуммированы в окончательной форме, поэтому на самом деле формально точные уравнения (14), (15) или (18) являются незамкнутыми, например, одно уравнение (18) связывает две неизвестные функции, $h(r)$ и $C(r)$. Поиск замыканий $C = f[h]$ является одной из центральных теоретических проблем теории. Для простых систем с центрально-симметричными и короткодействующими потенциалами взаимодействия между молекулами (потенциал твердых сфер, потенциал ямы, степенные потенциалы отталкивания, потенциал Леннарда – Джонса, потенциал Юкавы и т.д.) к настоящему времени найдены весьма точные приближенные замыкания, составляющие аппарат приближенных уравнений теории жидкостей и растворов, обзор которых дан, например, в [11].

Здесь мы будем опираться на новое, недавно разработанное уравнение ОЦ [12, 13], в основе которого лежит попытка аппроксимации бридж-функционалов исходя из некоторых аналитических свойств диаграмм, составляющих бридж-функционалы. В данной работе это новое уравнение несколько модифицировано для продолжения решений в область плотностей и температур, соответствующих кристаллическим состояниям фазовой диаграммы.

Типичная и наиболее простая диаграмма в разложении бридж-функционалов имеет вид [5]

$$B_1^{(2)}(r_{12}) = n^2 \int h(r_{13}) h(r_{14}) h(r_{23}) h(r_{24}) h(r_{34}) \mathbf{dr}_3 \mathbf{dr}_4. \quad (34)$$

Поиск замыкания уравнения ОЦ связан с заменой нелокального бридж-функционала $B = B[h(r)]$ локальным приближением $B(r) = B(h(r))$ или $B(r) = B(\gamma(r))$ или $B(r) = B(\omega(r))$. Строгого теоретического обоснования перехода к локальному описанию не существует, тем не менее весь современный аппарат приближенных уравнений теории построен на этой гипотезе. Классическим и до сих пор используемым является, например, уравнение Перкуса – Йевица

$$\begin{aligned} B^{(2)} &= -[\exp(\omega) - 1 - \omega] = \ln(1 + \gamma) - \gamma, \\ \gamma &= \exp(\omega) - 1, \end{aligned} \quad (35)$$

$$g = \exp(-\beta\Phi)(\gamma + 1). \quad (36)$$

Новые идеи возникли после работ [14, 15], в которых было показано, что наилучшие приближения в локальном описании могут быть получены лишь при явном учете в бридж-функциях парного потенциала $\Phi(r)$. Впервые такая идея была реализована в работах [16, 17], в

которых было сконструировано полуэмпирическое замыкание уравнения ОЦ, весьма точно описывающее флюид Леннарда–Джонса. Нами эта идея была использована в работах [12, 13], в которых получено

$$B^{(2)} = -\frac{1}{2} \Omega^2 = [1 + 2(\gamma - n\beta\Phi_2)]^{1/2} + n\beta\Phi_2 - \gamma - 1, \quad (37)$$

$$g = \exp \left[-\beta\Phi + [1 + 2(\gamma - n\beta\Phi_2)]^{1/2} + n\beta\Phi_2 - 1 \right], \quad (38)$$

где

$$\Omega(r) = \omega(r) - n\beta\Phi_2 = -1 + [1 + 2(\gamma - \Phi_2)]^{1/2}; \quad (39)$$

$\Phi_2(r)$ соответствует части потенциала, ответственной за притяжение $\Phi(r) = \Phi_1(r)_{\text{отт}} + \Phi_2(r)_{\text{пр}}$ в соответствии с разбиением потенциала на референтную часть и на возмущение [18].

Отличительной чертой данного замыкания является то, что оно не содержит эмпирические или самосогласующие параметры. Отметим также, что для флюида твердых сфер $\Phi_2 = 0$, и замыкание (37) переходит в более простое [19]

$$B^{(2)} = -\frac{1}{2} \omega^2 = (1 + 2\gamma)^{1/2} - \gamma - 1. \quad (40)$$

Кроме того, согласно (39) минимальными предельными значениями являются

$$\Gamma = \gamma - \Phi_2 = -\frac{1}{2}, \quad \Omega = -1 \quad (41)$$

(второе решение со знаком минус в (39) не удовлетворяет условию ослабления корреляций $\Omega \rightarrow 0$, $\gamma \rightarrow 0$, $r \rightarrow \infty$ и должно быть опущено).

Этими решениями ограничивается вся область существования газообразных и жидких фаз. На этом основании была выдвинута гипотеза о том, что эти предельные значения могут быть связаны с линией плавления кристалла, что позволило сформулировать эмпирический критерий плавления (см. ниже). Для продолжения решений в область кристаллических значений параметров замыкание (37) модифицируется в соответствии с приемом, использованным в работах [20, 21], в которых использовалась аппроксимация

$$\omega = [1 + s\gamma]^{1/s} - 1, \quad (42)$$

являющаяся обобщением замыкания (40). Если $s = 1$, мы приходим к другому классическому гиперцепному приближению $\omega = \gamma$, $B = 0$. В [20, 21] s выбиралось из сравнения с некоторыми данными численных экспериментов и из самосогласующих процедур, причем всегда $s \cong 2$. Для продолжения решений в область кристаллических параметров плотности и температур необходимо положить $s = 2A/B$, где A , $B \rightarrow \infty$ нечетным образом, что приводит к модифицированному замыканию

$$B^{(2)} = \text{sign} \left[[1 + 2(\gamma - n\beta\Phi_2)] \right]^{1/2} + n\beta\Phi_2 - \gamma - 1, \quad (43)$$

где sign означает знак выражения $1 + 2(\gamma - n\beta\Phi_2)$.

2.3. Методы численных экспериментов

В данном разделе эти методы будут рассмотрены в самом общем и кратком виде, так как существует

исчерпывающая литература, содержащая описание их самых современных вариантов [22, 23]. Как отмечалось, основная идея численных методов заключается в использовании специальных граничных периодических условий для того, чтобы поведение систем с малым числом переменных отображало поведение большой системы. Формально методы численного эксперимента являются наиболее строгой реализацией распределения Гиббса или уравнений классической механики. Методы Монте-Карло позволяют провести макроскопическое усреднение динамических величин в точном соответствии с распределением Гиббса за счет того, что оказывается возможным генерировать цепочку конфигураций в фазовом пространстве микросостояний, причем вероятность появления этих конфигураций, например, в каноническом ансамбле, пропорциональна больцмановскому фактору. С помощью метода Монте-Карло можно определить все термодинамические характеристики.

Нас здесь будет интересовать аналог радиальной функции распределения

$$g(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = g(r) = \frac{V}{N4\pi r^2} \frac{dN(r)}{dr}, \quad (44)$$

где $N(r) = (1/N) \cdot \langle \sum_{1 \leq i \leq N} N_i(r) \rangle$ — среднее число частиц, разделенное расстоянием r . Энергию можно определить так:

$$E = \frac{3}{2} NkT + \langle u_k \rangle, \quad (45)$$

где u_k — энергия микросостояния k .

Не все макроскопические величины имеют соответствующие микроскопические аналоги, например свободная энергия Гельмгольца F . Однако если ввести некоторый параметр λ , то

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial \lambda} &= -\beta^{-1} \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln \iiint_{V^N} \exp[-\beta u(X)] dX = \\ &= \frac{\iiint (\partial u / \partial \lambda) \exp[-\beta u] dX}{\iiint \exp[-\beta u] dX} = \left\langle \frac{\partial u(\lambda, X)}{\partial \lambda} \right\rangle, \end{aligned} \quad (46)$$

где $X = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$, или

$$F(\lambda) - F(\lambda_0) = \int_{\lambda_0}^{\lambda} \left\langle \frac{\partial u(\lambda, X)}{\partial \lambda} \right\rangle d\lambda. \quad (47)$$

Если $\lambda = V$, то

$$F(V) - F(V_0) = - \int_{V_0}^V P dV, \quad (48)$$

и если $\lambda = T$, то

$$\frac{F(T)}{T} - \frac{F(T_0)}{T_0} = - \int_{T_0}^T \langle u \rangle \frac{dT}{T^2}. \quad (49)$$

Формулы (47), (48) будут далее рассмотрены специально в связи с методом функционала плотности.

Методы молекулярной динамики разработаны для непосредственного интегрирования уравнений движения и усреднения динамических величин вдоль полученных траекторий. Траектории каждой частицы рассматриваются как последовательности линейных шагов, длина которых пропорциональна отрезкам времени Δt . В

тельные, так и комплексные значения. Полный набор λ_m в (53) фактически описывает функцию $h(r)$, если положить $\Phi(r) = 0$ при некотором большом значении $r = R_c$. Тогда с ростом r остаются лишь компоненты с наименьшим α_m , при этом в зависимости от термодинамического состояния может реализоваться либо чисто мнимое решение $\lambda_m = i\alpha_m$ с монотонно убывающей асимптотикой, либо сопряженная пара комплексных решений с осциллирующим убыванием $\lambda_m = \beta_m + i\alpha_m$. При малых и средних плотностях преобладают монотонно убывающие компоненты, реализуемые кооперативными эффектами потенциала притяжения; с ростом плотности упаковочные эффекты, определяемые твердым ядром частиц, приводят к преобладанию осцилляционного убывания. При некоторой плотности n_{FW} на заданной изотерме α_m монотонного убывания становится равным α_m осцилляционного убывания, при этом происходит смена одного режима убывания другим. На плоскости (n, T) смена решений описывается линией Фишера – Уидома [26].

Для системы твердых сфер чисто мнимые решения $\lambda_m = i\alpha_m$ отсутствуют даже для малых плотностей, что означает отсутствие в этой системе асимптотик типа

$$h(r) \rightarrow \frac{A \exp(-\alpha r)}{r}, \quad r \rightarrow \infty, \quad (54)$$

и отсутствие критической точки и линий спинодалей [24, 25], и, таким образом, в системе твердых сфер отсутствуют фазовые переходы типа испарение – конденсация.

Асимптотика (54) еще в начале века была предложена Орнштейном и Цернике для объяснения критических явлений: при приближении к критической точке $\alpha \rightarrow 0$, а корреляционный радиус $R_k = 1/\alpha \rightarrow \infty$, что и должно объяснять экспериментально наблюдаемый рост рассеяния вперед. С тех пор наши представления о поведении вещества в критической точке существенно расширились, однако структурный признак критической точки, а именно стремление радиуса корреляции к бесконечности, остается основным.

Это свойство корреляционной функции однозначно связано с нулевым значением обратной приведенной сжимаемости $1/\chi \rightarrow 0$. Вместе с тем как аналитические, так и численные решения уравнения ОЦ, а также данные численных экспериментов [13, 27, 28] показывают, что существует и другой, однозначно указывающий на критическую точку структурный признак, а именно минимум парной корреляционной функции $h(r)$ (кривая 2 на рис. 2). Эта особенность парной корреляционной функции оставалась вне внимания исследователей из-за того, что трудно найти связь между этим свойством и поведением вещества вблизи критической точки. Однако существование самого признака не вызывает сомнений.

Таким образом, на критической изотерме имеем:

$$\begin{aligned} h_{\min}(r) &> 0, \quad \frac{1}{\chi} > 0, \quad n < n_{cr}; \\ h_{\min}(r) &= 0, \quad \frac{1}{\chi} = 0, \quad n = n_{cr}; \\ h_{\min}(r) &< 0, \quad \frac{1}{\chi} > 0, \quad n > n_{cr}. \end{aligned} \quad (55)$$

Из рисунка 1 можно видеть, что на фазовой диаграмме существует некоторая линия, берущая начало в критической точке. На этой линии везде

$$h_{\min}(r) = 0, \quad g_{\min}(r) = 1.$$

Кроме того, из этой же критической точки выходит линия, очень близкая к первой кривой и на которой обратная сжимаемость $1/\chi$ на соответствующей изотерме имеет минимум. Была выдвинута гипотеза, что обе линии должны совпадать. Однако ограниченность точности численных решений, приближенность самих используемых уравнений, а также отсутствие физической интерпретации свойств минимальности $h(r)$ не позволяют доказать предложенную гипотезу.

Таким образом, вся однофазная область стабильных однородных ($n = \text{const}$) состояний в структурном отношении на самом деле содержит в себе три однородных домена. Первый газовый домен фактически отличается почти полным отсутствием любого порядка. Второй домен включает только состояния, лежащие выше критической точки (флюид) и характеризуется ближним порядком, содержащим несколько близких осцилляций (кривая 3 на рис. 2). И наконец, третий домен — жидкость, характеризуется как ближним порядком, так и убывающим дальним осциллирующим порядком (кривая 4 на рис. 2).

3.2. Равновесное состояние кристаллов

Равновесное состояние кристаллов не является ни однородным, ни изотропным, поэтому для описания структуры кристалла необходимо решать совместную систему уравнений (14), (15) для двух функций низшего порядка. Решить такую задачу в настоящее время не представляется возможным. И проблема носит не технический характер, а состоит в том, каким образом строить решение.

Пояснить проблему можно на простом примере анализа упаковки системы твердых сфер. Разместить одинаковые твердые сферы в пространстве так, чтобы объем, остающийся между ними, был минимальным, можно двумя способами. Один способ приводит к структуре, обладающей кубической симметрией, а именно к гранецентрированной кубической структуре, другой приводит к структуре, обладающей гексагональной симметрией [29] (на самом деле существует и третья кристаллическая структура с чередующейся упаковкой). Часть общего объема, занятая твердыми сферами, составляет 0,74 для всех структур, более того, первые координационные числа также одинаковы для всех структур. Тонкие различия возникают лишь в последующих координационных числах, т.е. различия носят слабый энтропийный характер. Становится совершенно неясным, каким образом решения могут различать эти состояния.

Аналогичная картина возникает и в системе Леннарда – Джонса. Принято считать, что стабильной является кубическая гранецентрированная структура. Исходя из этих соображений для системы твердых сфер методом Монте-Карло [30, 31] были получены усредненные по ориентациям корреляционные функции распределения

$$\tilde{g}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi V n^2} \int d\mathbf{r}_1 \int d\Omega n^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}), \quad (56)$$

которые могут сопоставляться решениям уравнения ОЦ, продолженным в область кристаллических параметров.

Ниже будет показано, что решения уравнения ОЦ, найденные в последнем случае, не являются усреднен-

ными функциями распределения для кристалла. Как видно из рис. 3, усредненная кристаллическая корреляционная функция для системы твердых сфер характеризуется и ближним, и дальним неубывающим поведением. В точных выражениях (12), (13) дальний неубывающий порядок заключен в функции $\omega_1(\mathbf{r}_1)$. Он возникает не за счет непосредственного взаимодействия между молекулами, а за счет взаимодействия с внешним полем $V(\mathbf{r})$. Для однородного бесконечного кристалла это внешнее поле формально отсутствует. Однако оно фактически введено фиксацией начала отсчета. Ближний и убывающий дальний порядок, как и раньше, заключен в свойствах функции $\omega(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. Характерным для кристалла является стремление с понижением температуры или увеличением плотности к нулевым значениям функции $g(r)$ везде, за исключением небольшой окрестности отдельных значений r . Характерным также является появление нового максимума в $g(r)$ между первыми двумя максимумами, присущими жидкому состоянию (рис. 3 и рис. 4).

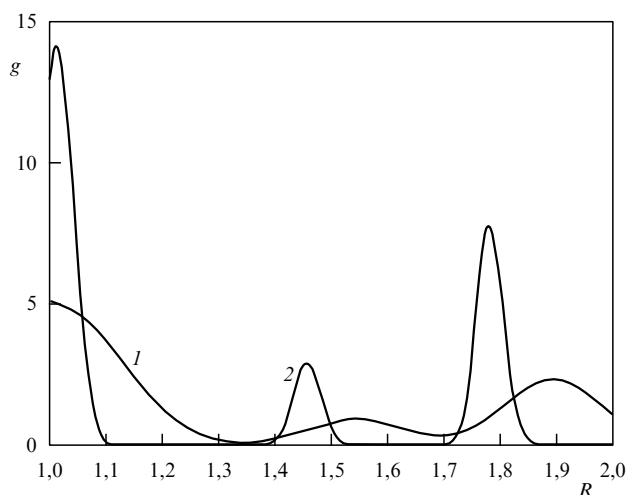


Рис. 3. Корреляционные функции кристалла твердых сфер [31]: кривая 1 — $\rho = 1,0794$; кривая 2 — $\rho = 1,2987$.

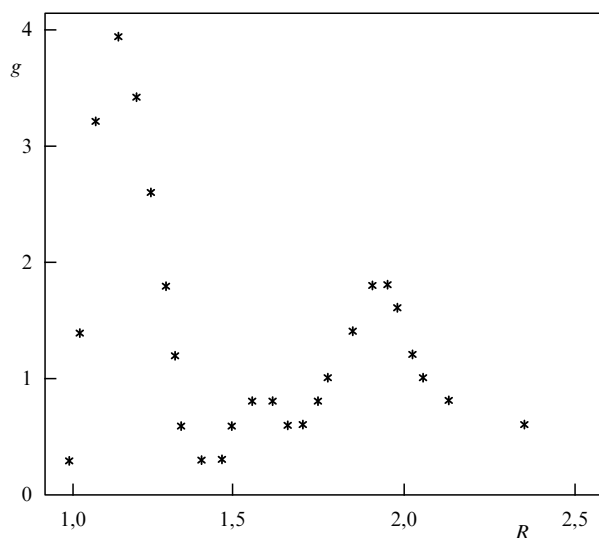


Рис. 4. Корреляционная функция кристалла системы Леннарда–Джонса вблизи линии плавления [30]: $T^* = 0,75$, $\rho = 1,0$.

4. Равновесные фазовые переходы

4.1. Свободная энергия, химический потенциал и метод функционала плотности

Избыточная (неидеальная) часть плотности свободной энергии Гельмгольца в произвольной точке жидкостно-газовой области фазовой диаграммы может быть получена на основе формул (49), (50):

$$\frac{f_{\text{ex}}(n, T)}{kT} = \int_0^n \left(\frac{\beta P(n', T)}{n'} - 1 \right) \frac{dn'}{n'}, \quad (57)$$

$$\frac{f_{\text{ex}}(n, T)}{kT} = \frac{f_{\text{ex}}(n, T_0)}{kT_0} - \int_{T_0}^T \frac{u(n, T')}{kT'} \frac{dT'}{T'}. \quad (58)$$

Если задача нахождения корреляционных функций решена, то тогда, чередуя интегрирование в (57), (58) вдоль изотерм и изохор, можно непрерывным образом связать две точки, например, X_1 и X_2 (см. рис. 1). Необходимые термодинамические параметры определяются как

$$u = \frac{n}{2} \int_0^\infty \Phi(r) g(r; n, \beta) dr, \quad (59)$$

$$\frac{\beta P}{n} - 1 = -\frac{n}{6kT} \int_0^\infty r \frac{d\Phi(r)}{dr} g(r; n, \beta) dr. \quad (60)$$

Теперь, поскольку химический потенциал $\mu = f + P$, можно построить термодинамическую процедуру сравнения двух фаз и определить линии фазового равновесия [32]. Такой способ, изначально строгий, на самом деле таит в себе большое количество плохо контролируемых источников ошибок, среди них ошибки численного интегрирования вдоль изохор и изотерм при огромном объеме вычислительной работы, ошибки, связанные с решением самого уравнения ОЦ, и самый главный и принципиальный источник, связанный с так называемой термодинамической несогласованностью приближенных уравнений ОЦ. Под этим понимается следующее. Полный набор термодинамических параметров системы может быть получен исходя из любого из выражений (24), (59) или (60). Если бы корреляционные функции были определены из точного уравнения ОЦ, то все три набора термодинамических параметров были бы эквивалентны. Использование решений приближенных уравнений ОЦ делает выражения (59), (60) термодинамически рассогласованными, что может привести при попеременном интегрировании к смещенным значениям химического потенциала.

Другой возможностью является непосредственное использование формулы Кирквуда [33]

$$\beta\mu^* = n \int_0^1 d\lambda \int_0^\infty \frac{\partial \beta \Phi(r, \lambda)}{\partial \lambda} g(r, \lambda) dr, \quad (61)$$

где $\beta\mu^*$ — избыточный химический потенциал, $\beta\mu = \beta\mu^* + \ln(n\Lambda^3)$, $\Lambda = h/(2\pi mkT)^{1/2}$ — термическая длина волны. Формула Кирквуда также требует многократного решения уравнения ОЦ в зависимости от параметра включения взаимодействия λ .

Ни один из описанных подходов не может быть реализован для исследования фазового перехода жидкость–кристалл. В первом случае не существует непрерывной линии состояний, связывающей жидкость

и кристалл, во втором — возможные решения уравнения ОЦ уже не соответствуют равновесной структуре кристалла.

Для описания фазового перехода жидкость–кристалл в настоящее время развит метод функционала плотности, предназначенный для единообразного описания состояний по обе стороны линий фазового равновесия [2, 3, 34]. Идеология метода функционала плотности основана на теореме [35], согласно которой существует однозначная связь между локальной плотностью $n(\mathbf{r})$ и внешним полем $V(\mathbf{r})$, которое фиксирует физическую систему в пространстве (например, фиксация границ в жидкости или фиксация системы отсчета в кристалле). Это означает, что термодинамические потенциалы F (свободная энергия Гельмгольца), G (свободная энергия Гиббса) или потенциал $\Omega = F - G$, будучи функциями термодинамических переменных, являются в то же время функционалами внешнего поля $V(\mathbf{r})$, или, учитывая теорему [35],

$$F = F[n(\mathbf{r})], \quad G = G[n(\mathbf{r})], \quad \Omega = \Omega[n(\mathbf{r})],$$

или

$$f[n] = \frac{F[n]}{V}, \quad \frac{\Omega[n]}{V} = -P[n], \quad \frac{G[n]}{V} = n\mu[n]. \quad (62)$$

Можно определить, как обычно, идеальную и избыточную компоненты этих функций, например,

$$F[n(\mathbf{r})] = F_{\text{id}}[n(\mathbf{r})] + F_{\text{ex}}[n(\mathbf{r})], \quad (63)$$

где

$$F_{\text{id}}[n] = \int f_{\text{id}}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (64)$$

$$f_{\text{id}}(n) = kTn(\ln A^3 n - 1). \quad (65)$$

Наряду с иерархией функций g_i , g_{ij} , g_{ijk} и т.д. можно ввести и иерархию прямых корреляционных функций C_i , C_{ij} , C_{ijk} и т.д.:

$$C_{(1)}(\mathbf{r}) = -\frac{\delta(\beta F_{\text{ex}}[n])}{\delta n(\mathbf{r})}, \quad (66)$$

$$C_{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\frac{\delta^2(\beta F_{\text{ex}}[n])}{\delta n(\mathbf{r}_1) \delta n(\mathbf{r}_2)} \quad (67)$$

и т.д. Мы, следуя [2], рассмотрим здесь два разработанных применительно к фазовым переходам способа построения свободной энергии как функционала плотности. Один способ исходит из связи

$$\frac{\delta F[n]}{\delta \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)} = \frac{1}{2} n^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (68)$$

Мы теперь рассмотрим систему, в которой потенциал взаимодействия состоит из главной части — отталкивания и притяжения, играющего роль возмущения:

$$\Phi_\lambda(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Phi_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \lambda \Phi_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad 0 \leq \lambda \leq 1. \quad (69)$$

Интегрируя выражение (68), мы найдем приращение свободной энергии к свободной энергии референтной системы, возникающее за счет включения потенциала

возмущения:

$$F[n] - F_1[n] = \frac{1}{2} \int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 n^{(2)}(\Phi_\lambda; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \Phi_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (70)$$

Роль внешнего поля в данной конструкции играет потенциал притяжения $\lambda \Phi_2$.

Отметим, что данное построение весьма похоже на метод Кирквуда. Оно применимо для описания жидкостно-газовой системы, но для реализации в описании фазовых переходов требует дополнительных допущений, связанных с необходимостью независимого определения свойств референтной системы, как правило, на основе численных экспериментов, что делает весь подход, вопреки его внешней красоте, в определенной степени полуэмпирическим. Более того, как будет показано, полученные результаты существенно уступают результатам, полученным из прямого расчета по формуле (19).

Другое построение специально приспособлено для описания перехода жидкость–кристалл. Для этого выбирается некоторое начальное состояние опять с известными свойствами и с заранее найденной плотностью $n_0(\mathbf{r})$. Пусть при той же температуре T конечное состояние имеет плотность

$$n_\lambda = n(\mathbf{r}; \lambda) = n_0(\mathbf{r}) + \lambda(n(\mathbf{r}) - n_0(\mathbf{r})) = n_0(\mathbf{r}) + \lambda \Delta n(\mathbf{r}), \quad 0 \leq \lambda \leq 1. \quad (71)$$

Интегрируя выражения (66) и (67), получим окончательно [2, 34]

$$\begin{aligned} \beta F_{\text{ex}}[n] &= \beta F_{\text{ex}}[n_0] - \int \Delta n(\mathbf{r}) C_{(1)}([n_0]; \mathbf{r}) d\mathbf{r} + \\ &+ \int_0^1 d\lambda (\lambda - 1) \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \Delta n(\mathbf{r}_1) \Delta n(\mathbf{r}_2) C_{(2)}([n_\lambda]; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \end{aligned} \quad (72)$$

Зная $F_{\text{ex}}[n_0]$, $C_{(1)}([n_0]; \mathbf{r}) = \delta F_{\text{ex}} / \delta n_0(\mathbf{r})$ и прямую корреляционную функцию $C_{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; [n(\mathbf{r})])$ как функционал локальной плотности, можно в принципе реконструировать потенциал F :

$$\begin{aligned} F[n] &= kT \int n(\mathbf{r}) \left\{ \ln [A^3 n(\mathbf{r}) - 1] \right\} d\mathbf{r} + \\ &+ \int n(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{\text{ex}}[n]. \end{aligned} \quad (73)$$

Эта задача является весьма трудной и требует на самом деле внесения радикальных упрощений, теоретическое оправдание которых не всегда возможно. В отсутствие поля плотность свободной энергии будет

$$f(n) = f_{\text{id}}(n) + kTn^2 \int_0^1 d\lambda (\lambda - 1) \int d\mathbf{r} C_{(2)}(\lambda n; \mathbf{r}). \quad (74)$$

4.2. Фазовые равновесия пар–жидкость

Выражение (70) можно использовать для определения линий фазовых равновесий следующим образом [36]. Основное приближение состоит в том, что

$$n^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \Phi_2) \approx n(\mathbf{r}_1) n(\mathbf{r}_2); \quad (75)$$

это означает пренебрежение корреляциями $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. Это приближение, носящее название *приближение случайных*

фаз (RPA — random phase approximation), по существу является суперпозиционным приближением Кирквуда, но не для тройной корреляционной функции, а для парной. В качестве референтной системы можно выбрать систему твердых сфер с эффективным диаметром, зависящим от температуры и соответствующим разбиению потенциала Леннарда–Джонса на части притяжения и отталкивания, как это предложено в работе [18],

$$\begin{aligned}\Phi_1(r) &= \begin{cases} \Phi_{LJ}(r) + \varepsilon, & r \leq r_{\min}, \\ 0, & r \geq r_{\min}, \end{cases} \\ \Phi_2(r) &= \begin{cases} -\varepsilon, & r \leq r_{\min}, \\ \Phi_{LJ}(r), & r \geq r_{\min}. \end{cases}\end{aligned}\quad (76)$$

В однородном пределе из (70), (75), (76) получим

$$f(n) = f_{h.s.}(n) - \frac{1}{2} \alpha n^2, \quad (77)$$

где

$$\alpha = - \int \Phi_2(r) dr. \quad (78)$$

Тогда, учитывая, что

$$\mu = \mu_{h.s.}[n(r)] + \int \Phi_2(|r - r'|) n(r') dr', \quad (79)$$

окончательно получим

$$P = P_{h.s.} - \frac{1}{2} \alpha n^2, \quad (80)$$

$$\mu = \mu_{h.s.} - \alpha n. \quad (81)$$

Для системы твердых сфер можно использовать классические результаты Карнахана–Старлинга [37]

$$P_{h.s.}(\eta) = \frac{kT(1 + \eta + \eta^2 - \eta^3)}{(1 - \eta)^3}, \quad (82)$$

где $\eta = (\pi/6) n \sigma^3$ — плотность упаковки твердых сфер

$$\beta \mu_{h.s.}^* = \frac{8\eta - 9\eta^2 + 3\eta^3}{(1 - \eta)^3}. \quad (83)$$

На рисунке 5а приведена фазовая диаграмма сосуществования пар–жидкость, полученная в этом приближении методом функционала плотности. На рисунке 5б изображена фазовая диаграмма пар–жидкость, полученная интегрированием выражений (57), (58), а на рис. 5в приведены результаты, полученные из выражений для химических потенциалов [42, 43], в которых интегрирование по параметру включения взаимодействия удается провести непосредственно так, что окончательные выражения зависят от параметров только одного конечного состояния.

Отметим, что исходное выражение является точным аналогом формулы Кирквуда

$$\begin{aligned}\beta \mu^* &= n \int_0^\infty 4\pi r^2 dr \cdot \left[\left(\frac{1}{2} h^2 - \frac{1}{2} h C^{(2)} - C^{(2)} \right) + \right. \\ &\quad \left. + B^{(2)} + \int_0^1 h(r, \lambda) \frac{\partial B^{(2)}(r, \lambda)}{\partial \lambda} d\lambda \right],\end{aligned}\quad (84)$$

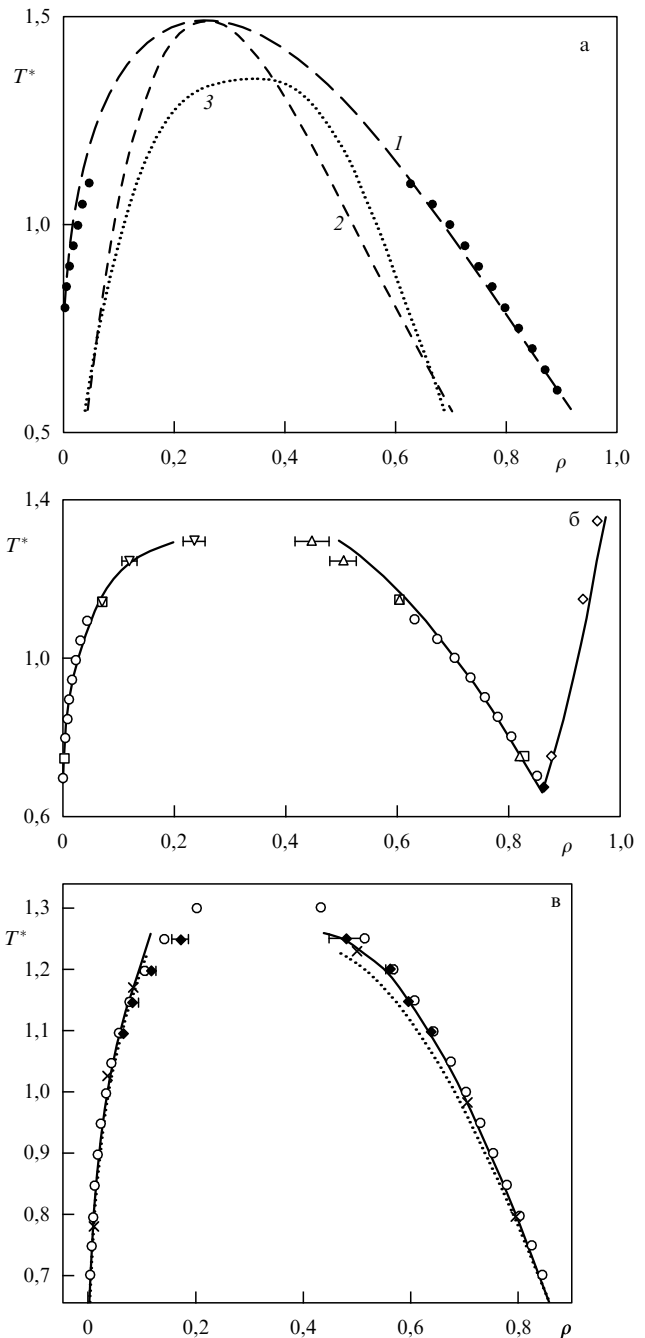


Рис. 5. Фазовое равновесие пар–жидкость: (а) в методе функционала плотности (кривая 1 — бинодаль; точками указаны данные метода Монте-Карло [38]; кривая 2 — спинодаль; кривая 3 — спинодаль, соответствующая уравнению состояния метода Монте-Карло [28]; критическая температура здесь $T^* = 1,488$); (б) полученное интегрированием в соответствии с формулами (57), (58) [32] (кружочками и квадратиками отмечены данные Монте-Карло [38], треугольниками — расчеты Монте-Карло [39]); (в) полученное по формуле (84) с замыканием [17] (сплошная линия) и по формуле (88) с замыканием (43) (крестики; кружочками отмечены данные численных экспериментов [40], черными квадратиками — данные Монте-Карло [41]).

где λ опять играет роль параметра взаимодействия, как и в формуле Кирквуда (61). Разница состоит в том, что теперь при некоторых предположениях о свойствах бридж-функционалов выражение (84) можно проинтегрировать по параметру взаимодействия. Обратим внимание на следующее. Согласно точным выраже-

ниям (16), (19)

$$\beta\mu^* = - \int_0^\infty \left\{ h - \omega - \frac{1}{2} h(\omega + B^{(1)}[r]) \right\} 4\pi r^2 dr; \quad (85)$$

это означает, что

$$B^{(1)}(r) = \frac{2}{h(r)} \int_0^1 h(r, \lambda) \frac{\partial B^{(2)}(r, \lambda)}{\partial \lambda} d\lambda - B^{(2)}(r). \quad (86)$$

Поскольку $\Phi(r, \lambda) = \lambda\Phi(r)$, то можно выбрать линейно однородное приближение также и для величин

$$h(r, \lambda) = \lambda h(r), \quad C(r, \lambda) = \lambda C(r)$$

и

$$\Omega(r, \lambda) = \omega - n\beta\Phi_2 = \lambda\Omega(r),$$

и после некоторых преобразований получим [13]

$$\int_0^1 h(r, \lambda) \frac{\partial B^{(2)}(r, \lambda)}{\partial \lambda} d\lambda = \frac{h(r)}{\Omega(r)} \int_0^\Omega \Omega \frac{\partial B^{(2)}(\Omega)}{\partial \Omega} d\Omega. \quad (87)$$

Подставляя замыкание (36), имеем

$$B^{(1)} = -\frac{1}{6} \Omega^2 = \frac{1}{3} B^{(2)} \quad (88)$$

— результат, который можно получить и из анализа строгих разложений $B^{(1)}$ и $B^{(2)}$ [44].

На рисунке 6 представлена зависимость $\beta\mu^*$ от приведенной плотности $\rho = n\sigma^3$ на изотермах $T^* = kT/\varepsilon$. Здесь указаны результаты, полученные по уравнению состояния Бенедикта–Вебба–Рубина (MBWR), аппроксимирующего многочисленные результаты компьютерных экспериментов [45]. Видно хорошее согласие теории с численными экспериментами, небольшие расхождения наблюдаются лишь в окрестности критической точки $T^* \approx 1,31$, $\rho \approx 0,31$, в которой получение очень точных результатов затруднительно, как в численных экспериментах, так и с помощью теории.

Отметим, что значение температуры критической точки, полученное методом функционала плотности $T^* \approx 1,5$, не согласуется ни с данными численных экспериментов, ни с результатами приближенных уравнений теории жидкостей.

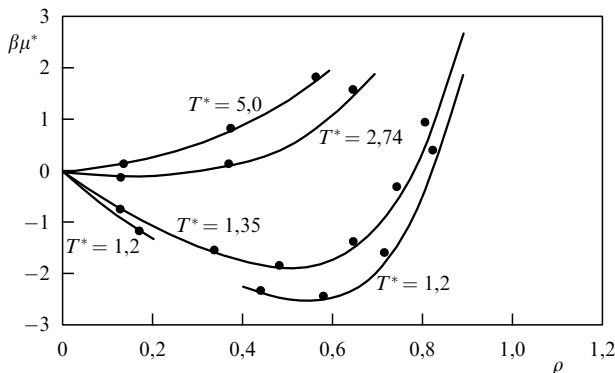


Рис. 6. Зависимость химического потенциала от температуры T^* и плотности ρ . Точками указаны данные MBWR [45].

4.3. Фазовые переходы жидкость – кристалл

Метод функционала плотности интенсивно используется для описания и предсказания кристаллизации жидкостей [2, 34]. Основным здесь является выражение (72). Сделаем несколько замечаний.

Как мы уже видели, нахождение локальной плотности $n(\mathbf{r})$ сосуществующих фаз и рассмотрение реальной двухфазной системы заменяется рассмотрением свойств отдельных однородных объемных систем, при этом пренебрегается свойствами межфазной границы. Химический потенциал μ и свободная энергия $F(n)$ рассчитываются для объемных однородных систем, после чего и производится сравнение. Проблема, как и в других подходах, связана с доказательством того, что функционал плотности $F(n)$, построенный описанным выше образом, единообразен как для стабильной, так и для метастабильной области [34]. С другой стороны, переход к термодинамическому пределу, например, для жидкости, означает пренебрежение внешним полем (границы с кристаллом), что означает замену $g(\mathbf{r})$ жидкости в контакте с кристаллом на g однородной жидкости (отметим, что условие $n_0(\mathbf{r}) = n_0$ лежит в основе всех существующих приближений метода функционала плотности).

Другое принципиальное упрощение связано с аппроксимацией прямой корреляционной функции кристалла $C(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; [n_0 + \lambda\Delta n])$. Идея поиска заключается в разложении этого функционала около $\lambda = 0$. Тогда в первом приближении (см. (72))

$$\begin{aligned} \int_0^1 (1 - \lambda) C(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; [n_0 + \lambda\Delta n]) d\lambda &= \\ &= \int_0^1 (1 - \lambda) \left\{ C(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; [n_0]) \right\} d\lambda + O(\lambda) = \\ &= \frac{1}{2} C(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; [n_0]) + \dots \end{aligned} \quad (89)$$

Поскольку n_0 есть плотность референтной жидкости в однородном приближении, то $C(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; [n_0]) = C(r; n_0)$ может быть найдена из того или иного приближенного интегрального уравнения. Учет следующих членов разложения также приводит к поправкам, найденным из свойств жидкостей. Наконец, существует еще одна проблема, связанная с определением $n(\mathbf{r})$ кристалла. Заранее не известно, в какую структуру (симметрию) кристаллизуется жидкость. По сути дела $n(\mathbf{r})$ постулируется исходя из дополнительных соображений. Для преодоления этой трудности часто твердое тело рассматривается как жидкость с эффективной плотностью n_{eff} , определяемой из условий самосогласований с действительной плотностью кристалла $n(\mathbf{r})$.

Условием выбора эффективного диаметра может служить, например,

$$F_{\text{ex}}^{\text{cr}}[n(\mathbf{r})] = F_{\text{ex}}^{\text{liq}}(n_{\text{eff}}),$$

где n_{eff} связано с $n(\mathbf{r})$ кристалла весовым фактором

$$n_{\text{eff}} = n_{\text{eff}}[n] = \int n(\mathbf{r}) W(\mathbf{r}; [n]) d\mathbf{r}, \quad (90)$$

где W — специальным образом подобранная весовая функция [34].

Из всего сказанного следует, что все теории, основанные на методе функционала плотности, являются по сути жидкостными теориями кристаллизации. Формально метод функционала плотности позволяет сконструировать свободную энергию и жидкости, и кристалла исходя из единых теоретических предпосылок, в основе которых по существу лежат уравнения теории жидкостей. В настоящее время, однако, более последовательной теории кристаллизации не существует, хотя, как мы видели, реализация подхода неизбежно связана с многочисленными, часто интуитивными приближениями.

Существуют, однако, фундаментальные проблемы, ставящие под сомнение саму возможность построения последовательной теории, единым образом описывающую как жидкие, так и кристаллические состояния. Дело заключается в том, что в отличие от двух состояний — одного газового, другого жидкого, структурные различия между которыми не носят несовместимого характера, — структурные различия между жидкостью и кристаллом принципиальны и состоят в существовании элементов симметрии в жидком состоянии, которые несовместимы с элементами симметрии, образующими кристаллическую структуру. Структура жидкости не может быть переведена в структуру кристалла путем ее непрерывных изменений. Переход может быть только скачкообразным при всех условиях (именно с этим связано отсутствие соответствующей критической точки). Поэтому жидкостные модели кристаллического состояния, хотя и предоставляют разумные численные оценки, не могут быть подкреплены обоснованным физическим содержанием. На самом деле метод функционала плотности скорее связывает устойчивые жидкие состояния и метастабильные или даже аморфные состояния, по крайней мере в структурном отношении.

Еще в 60-е годы Берналом были проведены натурные эксперименты с системой натуральных твердых шаров [46], из которых могло следовать, что даже в жидких системах с центральным типом взаимодействий могут возникать элементы симметрии пятого порядка. В отличие от ранних структурных теорий, в которых жидкость рассматривалась как система, обладающая, с одной стороны, элементами газового беспорядка, а с другой — элементами кристалличности, в настоящее время общепринято, что жидкость обладает своей собственной уникальной, не сводимой к другим структурой [47]. Это было показано в [48], когда выяснилось, что многие, даже простые жидкости могут быть переохлаждены ниже их точек замерзания без кристаллизации. Это возможно, если действительно структура жидкости фундаментальным образом отличается от структуры кристалла. С другой стороны, кристаллы в свою очередь могут быть перегреты или растянуты в метастабильные состояния с сохранением кристаллической структуры, причем область переохлажденной или пережатой жидкости перекрывается с областью метастабильного кристалла. То есть одним и тем же значениям макроскопических параметров соответствуют два разных типа метастабильных состояний (этот феномен отсутствует при фазовом переходе пар–жидкость). Это подтверждает фундаментальный структурный разрыв, существующий между жидким состоянием и кристаллическим.

Возникает любопытная ситуация. Согласно нашим представлениям о термодинамическом сравнении двух однородных фаз в сравнении должна участвовать имен-

но метастабильная составляющая кристаллической фазы, отличающаяся свойствами функций распределения именно кристаллического метастабильного состояния (см. рис. 10 ниже). Жидкостное приближение в построении функционала плотности такими свойствами не обладает.

Наряду с термодинамической процедурой сравнения двух однородных фаз имеются многочисленные попытки предсказания фазового перехода исходя из концепции структурных изменений при приближении к линиям фазового равновесия независимо от того, находится фаза в контакте с другими фазами или нет. Таким образом, задача состоит в поиске так называемых однофазных критериев [34], макроскопического или микроскопического, указывающих на эти структурные изменения. Несколько таких критериев хорошо известны, например, критерий Линдемана, в соответствии с которым кристалл теряет устойчивость и плавится тогда, когда среднеквадратичное отклонение атомов от их равновесных положений в решетке достигает определенного значения (примерно 15 %).

Один из однофазных критериев кристаллизации [32] основан на анализе тонкой структуры энтропии в терминах многочастичных корреляций

$$S_{ex} = \sum_{n=2}^{\infty} S_n. \quad (91)$$

Например, вклад двухчастичных корреляций есть

$$S_2 = -\frac{n}{2} \int [g(r) \ln(g(r)) - g(r) + 1] dr. \quad (92)$$

Величина $\Delta S = (S_{ex} - S_2)$ является весьма чувствительной к структурным изменениям, которые возникают в системе с ростом плотности. В частности, было показано, что изменение знака величины ΔS точно соответствует точке кристаллизации, и это действительно указывает на некоторый механизм потери термодинамической устойчивости.

Прямой, но только лишь качественный структурный критерий приведен в работе [49], где на основе численных экспериментов делается вывод о том, что структурным признаком, указывающим на приближение кристаллизации, является возникновение "плеча" во втором максимуме корреляционной функции. Этот вывод находится, однако, в противоречии с другими данными (см. ниже). Наиболее информативными являются те структурные критерии, которые могут быть охарактеризованы численными значениями, связанными с функциями распределения. Один из них — критерий Хансена–Верле [50] — связывает наступление кристаллизации с достижением структурным фактором

$$S(k) = 1 + nh(k) \quad (93)$$

значения 2,85 при некотором значении k_0 волнового числа в фурье-трансформанте парной корреляционной функции $h(r)$. Как оказалось, этот критерий находится в хорошем согласии с данными численных экспериментов и с данными, полученными с помощью интегральных уравнений [13]. Существование однофазных критериев однозначно отражает структурные изменения, происходящие в системе, однако все они носят эмпирический и приближенный характер.

Одной из задач теории является поиск теоретических обоснований тех или иных критериев. Существующие критерии кристаллизации, как было видно, могут быть количественно связаны с корреляционными функциями.

Аналогичный количественный критерий плавления был сформулирован исходя из предельного выражения (41). Этот критерий не является эмпирическим и вытекает из приближенной теории. Он оправдан теми свойствами бридж-функционалов, которые привели к аппроксимации (37), (38). Но расширение (43) замыкания (37) уже является феноменологическим и оправданным характером термодинамической согласованности результатов.

Отметим, что условие

$$h(r_{\min}) = 0 \quad \text{при} \quad T = T_{\text{cr}}, \quad n = n_{\text{cr}}$$

также можно рассматривать как структурный критерий критической точки. В таблицах 1 и 2 даны исчерпывающие и наиболее достоверные результаты расчетов точек кристаллизации и плавления, выполненные как в численных экспериментах, так и с помощью различных приближений.

Таблица 1. Термодинамические параметры фазового перехода кристаллизация — плавление в системе твердых сфер

Плотность жидкости $\rho_{\text{ж}}$	Плотность кристалла $\rho_{\text{кр}}$	Давление $P^* = n_0 k T^*$	k_0	Примечание
0,911 $S(k_0) = 2,85$	1,032 $\gamma = -1/2$	6,17	6,95	ПЙ [13]
0,928 $S(k_0) = 2,85$	1,018 $\gamma = -1/2$	7,58	6,95	$B = -1/2 \cdot \omega^2$ [13]
0,943	1,041	8,27		М-К [50]
*) n_0 — плотность плотной упаковки.				

4.4. Жидкость вблизи границы раздела фаз

Профиль плотности жидкости вблизи модельной границы раздела фаз можно определить исходя из нескольких приближений: с помощью уравнений, вытекающих

из свободной энергии как функционала плотности, на основе первых уравнений иерархии для функций распределения или прямых корреляционных функций, используя фундаментальную систему уравнений (14), (15), и, наконец, методом "раздувающихся шаров", основанным на уравнениях ОЦ для бинарной смеси.

Исходным уравнением в методе функционала плотности является точное уравнение (72). Будем считать n_0 плотностью однородной (объемной) жидкой системы, имеющей то же значение химического потенциала, что и наша система $\Delta n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) - n_0$. Тогда потенциал Ω_V есть [2]

$$\begin{aligned} \Omega_V[n(\mathbf{r})] = & \Omega_V[n_0] + \int V(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \\ & + \beta^{-1} \int \left[n(\mathbf{r}) \ln \frac{n(\mathbf{r})}{n_0} - \Delta n \right] d\mathbf{r} + \\ & + \beta^{-1} \int d\lambda (\lambda - 1) \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 C^{(2)}([n_\lambda]; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \Delta n(\mathbf{r}_1) \Delta n(\mathbf{r}_2). \end{aligned} \quad (94)$$

Используя синглетное приближение

$$C^{(2)}([n_\lambda]; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = C^{(2)}(n_0; |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \quad (95)$$

и линеаризуя функционал $\Omega_V[n(\mathbf{r})]$, мы приходим к интегральному уравнению для профиля плотности во внешнем поле $V(\mathbf{r})$

$$n(\mathbf{r}_1) = n_0 \exp \left[-\beta V(\mathbf{r}_1) + \int C^{(2)}(n_0; r_{12}) (n(\mathbf{r}_2) - n_0) d\mathbf{r}_2 \right]. \quad (96)$$

Смысл синглетных приближений заключается в замене в уравнениях для одночастичных функций распределения, или, что то же самое, в уравнениях для профиля плотности, двухчастичных функций $C(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ их объемными значениями $C(r_{12})$, $g(r_{12})$. Синг-

Таблица 2. Параметры фазового перехода кристаллизации плавление для системы Леннарда – Джонса

T^* *)	Плотность жидкости $\rho_{\text{ж}}, S(k_0) = 2,85$	Плотность кристалла $\rho_{\text{кр}}, \Omega = -1$	Давление $P^* = P\sigma^3/\varepsilon$	k_0	Примечания
2,74	1,061 1,080 1,113	1,208 1,208 1,179	23,29 27,10 32,2	7,26 7,26	ПЙ [13] $B = -1/2 \cdot \Omega^2$ [13] М-К [50]
1,35	0,963 0,955 0,964	1,085 1,055 1,053	8,54 7,73 9,00	7,16 7,00	ПЙ [13] $B = -1/2 \cdot \Omega^2$ [13] М-К [50]
1,15	0,947 0,930 0,936 0,960 $\Delta S = 0$	1,060 1,021 1,024	6,57 5,37 5,68	7,10 6,95	ПЙ [13] $B = -1/2 \cdot \Omega^2$ [13] М-К [50] [51]
0,75	0,910 0,871 0,875 0,856 $\Delta S = 0$	0,998 0,938 0,973	3,23 1,07 0,67	7,05 6,85	ПЙ [13] $B = -1/2 \cdot \Omega^2$ [13] М-К [50] [51]
0,67	0,857 0,86	0,912	0,39	6,80	$B = -1/2 \cdot \Omega^2$ [13] МК [32]
) Приведенная температура $T^ = 0,67$ соответствует тройной точке.					

летное приближение позволяет независимым образом выделить уравнения для профиля плотности.

Из (96) имеем

$$\omega_1(\mathbf{r}_1) = n \int C^{(2)}(r_{12}) (g_2(\mathbf{r}_2) - 1) d\mathbf{r}_2, \quad (97)$$

что точно по форме совпадает с уравнением (14) также в синглетном приближении с условием (19). Таким образом, в синглетном приближении метод функционала плотности для одночастичной функции распределения эквивалентен первому уравнению фундаментальной системы (14), (15). При этом функция $C^{(2)}(r_{12})$ находится независимым образом из уравнения ОЦ. Небольшая, но принципиальная разница состоит в том, что в уравнении (14) фигурирует функция $C^{(1)}(r_{12})$. В гиперцепном приближении $B^{(1)} = B^{(2)} = 0$ оба подхода эквивалентны.

Из приведенного сравнения видно, что метод функционала плотности является принципиально нестрогим, так как не соответствует полной фундаментальной системе уравнений.

В качестве основного уравнения можно взять непосредственно первое уравнение из иерархии ББГКИ (Боголюбов, Борн, Грин, Кирквуд, Ивон)

$$\beta^{-1} \frac{\partial \omega_1(\mathbf{r}_1)}{\partial \mathbf{r}_1} = n \int_V g_2(\mathbf{r}_2) \exp[-\beta \Phi_{12}(r_{12}) + \omega_{12}(r_{12})] \times \\ \times \frac{\partial \Phi_{12}(r_{12})}{\partial \mathbf{r}_1} d\mathbf{r}_2 \quad (98)$$

или уравнение LMBW (Lovett, Mou, Buff, Wertheim) [52]

$$\frac{\partial \omega_1(\mathbf{r}_1)}{\partial \mathbf{r}_1} = n \int_V C_{12}^{(2)}(r_{12}) \frac{\partial g_2(\mathbf{r}_2)}{\partial \mathbf{r}_2} d\mathbf{r}_2. \quad (99)$$

Уравнения (98), (99) можно использовать для решения конкретных задач, однако не во всех случаях. Проблема состоит в том, что неизвестные функции $\omega_1(\mathbf{r}_1)$ или $g_1(\mathbf{r}_1)$ могут зависеть от трех компонент вектора \mathbf{r} (например, на границе кристалл–жидкость). Поэтому одно векторное уравнение эквивалентно трем координатным. Не выписывая их подробно, подчеркнем, что они могут не иметь однозначного решения [53]. В случае одномерных задач все ограничения отпадают, например в случае жидкости у идеальной стенки. В таком приближении уравнения (98), (99) можно проинтегрировать [53, 54]. В результате получим

$$\omega_1(Z_1) = n \int_V g_2(Z_2) K(r_{12}, Z_1, Z_2) d\mathbf{r}_2 + \beta \mu^*, \quad (100)$$

где Z — направление нормали к плоскости идеальной стенки (X, Y).

Для уравнения (98) имеем

$$K = h(r_{12}) + \int_{Z_1}^{\infty} \exp[-\beta \Phi_{12} + \omega_{12}] \frac{d\omega_{12}(r'_{12})}{dZ'_1} dZ'_1, \quad (101)$$

$$\beta \mu^* = \lim_{Z_1 Z_2 \rightarrow \infty} \int_V K(r_{12}, Z_1, Z_2) d\mathbf{r}_2; \quad Z_{12} = \text{const}. \quad (102)$$

Для уравнения (99) имеем

$$K = C^{(2)}(r_{12}) = h(r_{12}) - \omega_{12}(r_{12}) + B^{(2)}(r_{12}), \quad (103)$$

$$\beta \mu^* = -n \int C^{(2)}(r_{12}) d\mathbf{r}_2. \quad (104)$$

Последний, физически более прозрачный способ состоит в прямом применении уравнения ОЦ для бинарной смеси. В этой модели концентрация одной из компонент $n_a = N_a/V$ исчезающе мала. Тогда в системе трех уравнений ОЦ для бинарной смеси можно опустить все члены, пропорциональные n_a , что дает [55]

$$\omega_{as}(r_{12}) = B_{as}^{(2)}(r_{12}) + n_s \int_V C_{ss}^{(2)}(r_{13}) h_{as}(r_{23}) d\mathbf{r}_3, \quad (105)$$

$$\omega_{ss}(r_{12}) = B_{ss}^{(2)}(r_{12}) + n_s \int_V C_{ss}^{(2)}(r_{13}) h_{ss}(r_{23}) d\mathbf{r}_3. \quad (106)$$

Здесь первое уравнение определяет корреляционную функцию g_{as} , описывающую изменение плотности системы s около молекулы a , а второе уравнение — структуру чистой жидкости s . Чтобы молекула a походила на плоскую поверхность, ее диаметр σ устремляют к ∞ . Поэтому в (105) расстояние между центрами молекул a и s полагают равным $r_{12} = \sigma + Z_{12}$, после чего и совершается предельный переход $\sigma \rightarrow \infty$, $Z_{12} = \text{const}$. Решение полученного таким образом уравнения $\omega_{as}(\sigma + Z_{12})$, $Z_{12} = Z$ отождествляется с потенциалом $\omega_1(Z)$. Уравнение (105) преобразуется в уравнение

$$\omega_1(Z_1) - B^{(2)}(Z_1) = n \int g_2(\mathbf{r}_2) C^{(2)}(r_{12}) d\mathbf{r}_2 + \beta \mu^*. \quad (107)$$

Правая часть этого уравнения в точности совпадает с уравнением (100), тогда как в левой части появляется дополнительный член $B^{(2)}$.

Мы видим, что все приближения первого порядка приводят к одному и тому же уравнению для профиля плотности, но с разными ядрами K и разными константами интегрирования $\beta \mu^*$. Другими словами, в синглетном приближении возникает множество вариантов, зависящих от выбора двух приближений. Первое — это выбор функции $C^{(1)}$ в уравнении для профиля плотности, второе — это выбор объемных значений $C^{(2)}$ или выбор $\omega(r)$, т.е. выбор замыкания. Например, HNC/PY означает гиперцепное приближение в синглетном уравнении, в котором использованы объемные функции, полученные в приближении Перкуса – Йевики.

На рисунке 7 приведены некоторые профили плотности для системы твердых сфер вблизи гладкой поверхности, полученные в разных приближениях. Для сравнения приведены данные численных экспериментов.

5. Метастабильные состояния

Вернемся к рис. 1 фазовой диаграммы вещества. На ней присутствуют метастабильные состояния совершенно разной природы. Газовая ветвь метастабильных состояний в области FCF_1 соответствует переохлажденному или пережатому пару, жидкая ветвь BCB_1 содержит состояния перегретой или растянутой жидкости. Спинодаль F_1CB_1 ограничивает область существования однородных жидкой или газовой фаз. Область, ограниченная линией плавления MM_1 и спинодалью KK_1 , — это область метастабильных перегретых и растянутых кристаллов, а область правее линии кристаллизации LL_1 содержит метастабильные состояния переохлажденной или пережатой жидкости. Согласно всем имеющимся к настоящему времени как теоретическим, так и экспери-

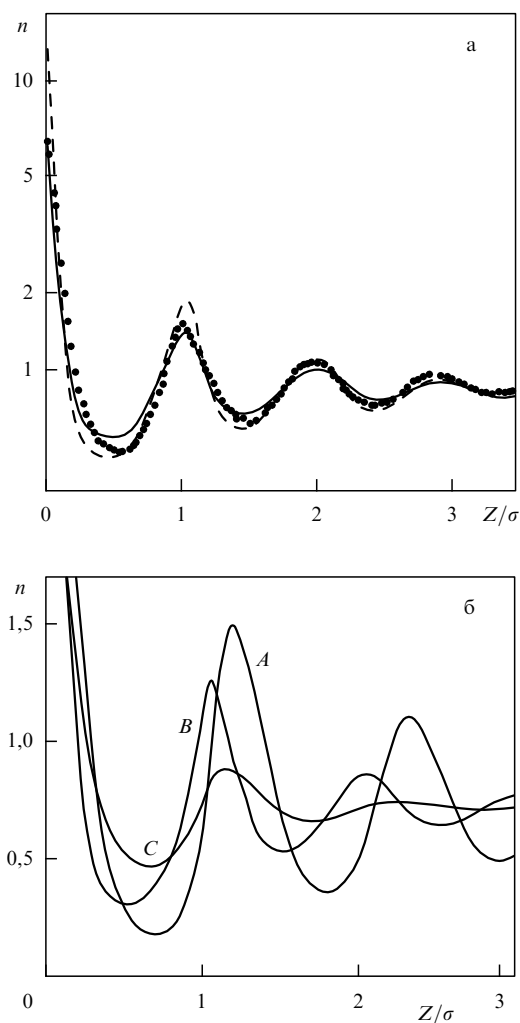


Рис. 7. Профили плотности в системе твердых сфер: (а) около идеальной поверхности [56] (сплошная линия — HNC/PU, штриховая линия — HNC/MSA (MSA — среднесферическая модель замыкания уравнения ОЦ (mean spherical approximation)); точками обозначены данные Монте-Карло [57]; $\rho = 0,81$); (б) около идеальной поверхности [53] (A — фундаментальная система уравнений (14), (19); B — формулы (101), (102); C — формулы (103), (104)).

ментальным данным, эта сторона не имеет спинодали и покрывает значительную область кристаллических параметров, переходя размытым образом в область аморфных состояний. Нетривиальная ситуация существует в области KK_1MM_1 . При этих условиях могут существовать два метастабильных состояния — жидкое и кристаллическое. Означает ли это, что между этими двумя метастабильными состояниями возможен переход, напоминающий фазовый переход, как это было предложено для описания свойств переохлажденной воды [58], в которой могут существовать жидкие метастабильные состояния низкой плотности и метастабильные состояния высокой плотности?

5.1. Связь метастабильных состояний с каноническим распределением

Рассмотрим более подробно аргументы, выдвигаемые в пользу тезиса о неприменимости уравнения ОЦ для описания метастабильных состояний. Так, в обзоре [59] разрабатываются представления о том, что границы

фазовых равновесий могут быть определены по исчезновении решений уравнения ОЦ для однородных систем. Эти представления связываются с теоремой ван Хова [60, 61], из которой следует, что метастабильные состояния являются неустойчиво равновесными и поэтому не соответствуют строгим уравнениям статистической механики, полученным в термодинамическом пределе для описания устойчивых равновесных состояний.

Другой аргумент состоит в том, что согласно теореме Гиббса для конечных систем, в которых и могут возникать метастабильные состояния, статистическое распределение не единственно [62, 63], и поэтому не может соответствовать уравнениям для функций распределения, полученным из распределения Гиббса в термодинамическом пределе, в котором статистическое распределение единственно. Идея исчезновения решений уравнения ОЦ обсуждалась ранее [64, 65]. Однако, как отмечалось выше, весь опыт использования как теоретических приближений, так и компьютерных расчетов не обнаруживает исчезновения решений на границе стабильной и метастабильной областей. Например, при проведении расчетов методом Монте-Карло для областей фазовых переходов получены точки, которые ложатся на продолжение ветвей уравнения состояния соответствующих фаз. Эти точки связываются с переохлажденной или пережатой жидкостью или переохлажденным паром [22].

Можно было бы предположить, что продолжение решений приближенных уравнений в метастабильную область обусловлено тем, что сами уравнения являются приближенными, не соответствующими точной статистической сумме и, как следствие, не соответствующими распределению Гиббса. Аналогично, и в численных экспериментах из-за малости числа частиц не учитываются крупномасштабные флуктуации, что также приводит к искажению статистической суммы.

Действительно, "полностью плоская часть давления является следствием предельного перехода. Отсутствие петли на кривой $P(n)$ отражает тот факт, что полный и точный конфигурационный интеграл Z содержит в себе всевозможные конфигурации, включая конфигурации, связанные с одновременным существованием в объеме V двух фаз. Приближенное вычисление Z , как и другие аппроксимации, неизменно приводит при подсчете состояний к неявному ограничению случаем однородной макроскопической плотности в объеме V . При этом две фазы не могут существовать вместе. Математически это обстоятельство выражается в том, что на кривой $P(n)$ появляется "петля" [66].

В точном понимании метастабильные состояния не являются равновесными. С другой стороны, истинно неравновесные состояния описываются функциями распределения и уравнениями, явно зависящими от времени, например неравновесной цепочкой уравнений ББГКИ. Однако функции распределения в метастабильном состоянии от времени не зависят. Они остаются постоянными до тех пор, пока в системе случайным образом не возникает зародыш новой фазы определенных размеров, таких, при которых начинается рост новой фазы.

Возникает парадоксальная ситуация. Если метастабильные состояния не описываются ни равновесной, ни неравновесной системой ББГКИ, то какими уравнениями они могут быть описаны вообще? Или, другими словами, каким образом (если вообще возможно) сле-

дует ввести в систему ББГКИ случайное время появления зародыша? С другой стороны, если мы интересуемся функциями распределения, остающимися постоянными некоторое время, не естественно ли рассмотреть применимость равновесной цепочки ББГКИ к метастабильным состояниям и те условия, при которых это возможно?

Такая гипотеза была сформулирована в работе [13], в которой предполагалось, что метастабильные состояния могут быть сопоставлены некоторым эквивалентным стабильным состояниям. Рассмотрим для этого систему A , состоящую из большого, но конечного числа частиц N , находящихся в объеме V при температуре T .

Каноническое распределение такой системы хорошо известно:

$$f_N(X, T) = \frac{1}{Z_N(T)} \exp(-\beta H(X)), \quad (108)$$

где $H(X)$ есть функция Гамильтона нашей системы; $Z_N(T)$ — классический статистический интеграл,

$$Z_N(T) = \frac{1}{N!} \int_X \exp(-\beta H(X)) dX, \quad (109)$$

где X объединяет координаты и импульсы всех частиц.

Для конечных систем помимо канонического распределения существует также и другое неканоническое распределение $f_N^*(X, T)$ [62, 63] при условиях

$$\int f_N^*(X) dX = \int f_N(X) dX = 1, \quad (110)$$

$$E = \int H(X) f_N^*(X) dX = \int H(X) f_N(X) dX. \quad (111)$$

Согласно теореме Гиббса [62, 63] для энтропий двух распределений

$$S^* = -k \int f_N^* \ln f_N^* dX, \quad S = -k \int f_N \ln f_N dX \quad (112)$$

имеет место $S \geq S^*$, т.е. энтропия, отвечающая каноническому распределению Гиббса, максимальна. Вероятности канонического и неканонического распределений связаны следующим образом:

$$\frac{P_N^*}{P_N} = \exp\left(-V \frac{S_n - S_n^*}{k}\right) \rightarrow 0 \text{ при } V \rightarrow \infty, \quad (113)$$

где $S_N^* = V S_n^*$, $S_N = V S_n$, т.е. вероятность реализации неканонического распределения в термодинамическом пределе стремится к нулю. В конечном случае могут реализоваться оба распределения, причем определить, какое из них возникает в конкретном случае, невозможно, так как это зависит от конкретных условий и конфигурации частиц, которая случайным образом возникла в системе. Здесь надо различать два случая.

Как показано в [62], неканоническое распределение в однородной однофазной системе можно трактовать как условие $f_N^* = f_N(t)$, соответствующее неравновесному состоянию в микроканоническом ансамбле с постоянной энергией E . В другом случае для тех значений термодинамических параметров, при которых система может находиться в двухфазном состоянии, показано [67], что если в конечной системе возникает петля, то это

означает бимодальность статистического распределения. Но петля характеризует именно метастабильные состояния.

Из всего сказанного следует, что каноническое распределение Гиббса соответствует двухфазному стабильному состоянию системы, в то время как неканоническое распределение соответствует метастабильному однофазному состоянию.

Неканоническое распределение имеет вид [62]

$$f_N^*(X) = \frac{1}{Z_N^*} \exp[-\beta(H(X) + U(X))], \quad (114)$$

где $U(X)$ — некоторая произвольная функция, определяемая видом функции $f_N^*(X)$,

$$Z_N^*(T) = \frac{1}{N!} \int \exp[-\beta(H(X) + U(X))] dX. \quad (115)$$

Если теперь рассматривать величину $H(X) + U(X) = H^{\text{eff}}(X)$ как новый эффективный гамильтониан, то это будет означать, что термодинамические свойства метастабильного однофазного состояния с гамильтонианом $H(X)$ эквивалентны термодинамическим свойствам стабильного однофазного состояния с гамильтонианом $H^{\text{eff}}(X)$. Таким образом, метастабильная область может быть отражена на область стабильных однофазных состояний, причем линией отражения является линия бинодали. Вопрос состоит в том, каким образом это можно сделать.

Рассмотрим теперь каноническое распределение (108) и статистический интеграл (109). Если мы хотим непосредственно описать с их помощью двухфазную систему, то в (108) и (109) мы не сможем обнаружить какого-либо признака того, что система действительно двухфазная. Такой глобальный подход позволяет решить задачу о расслоении системы на две фазы только окольным путем, рассчитав термодинамические параметры и далее привлекая дополнительную термодинамическую процедуру сравнения. Локализация и структура переходного слоя также явно в распределении Гиббса не содержатся.

Как отмечено в книге [61], "кажется сомнительным, можно ли вообще объяснить свойства конденсации, исходя из основной формулы для интеграла состояний. С математической точки зрения трудно представить себе, каким образом из невинного на вид соотношения (108) можно получить выражение для свободной энергии $F = -kT \ln Z_N$, соответствующее не гладкой функции".

Непосредственный переход к термодинамическому пределу не спасает положения. Хотя и можно доказать, что существует предельная функция [61]

$$\varphi(n, T) = \lim \frac{1}{N} F\left(\frac{N}{n}, T, N\right), \quad N \rightarrow \infty, \quad (116)$$

совсем не ясно, будет ли это выражение иметь разрывы своих производных и как такое построение теории может быть осуществлено.

Однако от глобального описания системы в целом можно перейти к локальному описанию системы путем перехода к S -частичным функциям распределения. Это позволяет продвинуться гораздо дальше в понимании как объемных свойств, так и свойств микроскопического структурного характера. Как мы видели, такой переход

приводит к фундаментальной системе уравнений (14), (15), являющейся точным эквивалентом распределения Гиббса. В однофазном стабильном состоянии с

$$g_1 = \text{const} = 1$$

распределение Гиббса эквивалентно уравнению ОЦ. В области стабильных двухфазных состояний распределению Гиббса уже соответствует полная система уравнений (14), (15). Метастабильному однофазному состоянию, существующему при значениях параметров двухфазного стабильного состояния, должно соответствовать другое неканоническое распределение, но из вышесказанного следует, что оно может быть сведено к некоторому каноническому. Единственной возможностью остается лишь уравнение ОЦ, но рассмотренное при параметрах двухфазной системы.

Отметим, что здесь нет никакого противоречия с теоремой ван Хофа, доказавшего существование предельной функции (116). Это также не противоречит доказанному ван Ховом условию, что давление

$$P = - \frac{\partial \phi}{\partial (1/n)}$$

является невозрастающей функцией, так как это условие выполняется и в метастабильной области.

Подчеркнем еще раз результат сказанного. Неканоническое статистическое распределение метастабильных состояний оказалось эквивалентным каноническому распределению отраженных на линии фазовых равновесий стабильных однофазных состояний, и поэтому уравнение Орнштейна–Цернике не обладает свойством исчезновения его решений при переходе из стабильной области в метастабильную. На вопрос о том, являются ли решения уравнения ОЦ в метастабильной области аналитическим продолжением решений уравнения ОЦ в стабильной области, ответа пока не существует.

На рисунке 8 приведены корреляционные функции, полученные в непосредственной близости от линий спинодали в метастабильной области фазового пере-

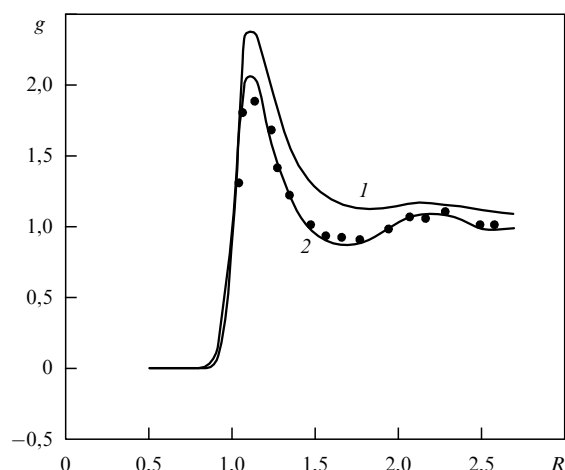


Рис. 8. Корреляционные функции в метастабильной области перехода пар–жидкость вблизи линий спинодали, $T^* = 1,2$. Кривая 1 — газовая область, $\rho = 0,14$; $P/(nkT) = 0,5069$ (0,5277), $\beta\mu^* = -1,0069$ (−0,9767). Кривая 2 — жидкая область, $\rho = 0,45$; $P/(nkT) = 0,0351$ (0,0516), $\beta\mu^* = -2,405$ (−2,297). В скобках указаны данные MWBR [45]. Сплошные линии — метод интегральных уравнений [13], точки — метод Монте-Карло [28].

хода пар–жидкость. Точками отмечены результаты расчетов методом Монте-Карло [28]. Отметим здесь несколько неустойчивый, хотя и небольшой разброс результатов численного эксперимента, что, по-видимому, объясняется тем, что получение надежных результатов в метастабильной области даже в численных экспериментах является непростой задачей.

Рассмотрим метастабильные состояния в области перехода жидкость–кристалл и в кристаллической области параметров.

Из рисунка 9 видно, что однофазные метастабильные состояния могут существовать при тех же термодинамических параметрах, что и стабильные однофазные состояния кристалла. Подчеркнем, что в области пар–жидкость метастабильные состояния могли существовать только лишь в области параметров двухфазного состояния. Объяснение легко вытекает из полной системы уравнений (14), (15). Однородные метастабильные состояния могут возникать тогда и только тогда, когда равновесные состояния являются неоднородными и описываются полной системой (14), (15). Стабильные однофазные состояния кристалла как раз являются неоднородными и описываются именно полной системой (14), (15). Значит, и здесь неполное описание, только лишь на основе уравнения ОЦ будет соответствовать описанию жидких метастабильных состояний в кристаллической области.

На рисунке 9 представлены радиальные корреляционные функции, полученные методом Монте-Карло [28] и с помощью теории. Одна точка при $T^* = 1$ и $\rho = n\sigma^3 = 0,95$ отвечает области между кристаллизацией $\rho \approx 0,94$ и плавлением $\rho \approx 0,99$ [13], другая находится в кристаллической части фазовой диаграммы $\rho = 1,2$.

На рисунке 10 представлены два разных типа метастабильных состояний для системы твердых сфер, которые могут существовать при одной и той же плотности.

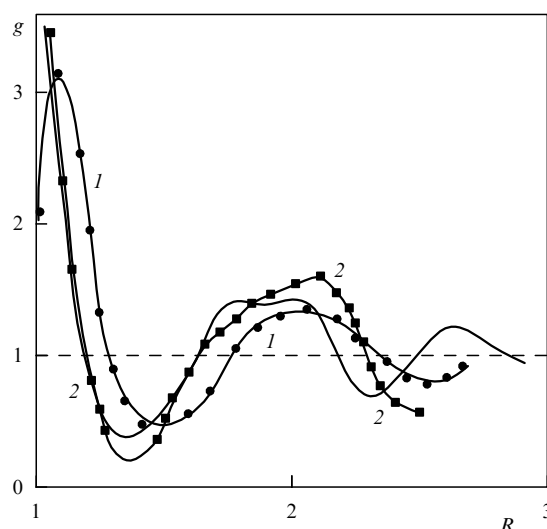


Рис. 9. Радиальные корреляционные функции метастабильных состояний системы Леннарда–Джонса за линией кристаллизации. Сплошные линии — метод Монте-Карло [28], линии со значками — интегральное уравнение с замыканием (88), $T^* = 1,0$; $\rho = 0,95$ (линия 1); $\rho = 1,2$ (линия 2). При меньшей плотности теоретические и компьютерные результаты близки друг к другу, при высокой плотности заметны расхождения, однако уширение второго пика указывает на признаки метастабильного состояния.

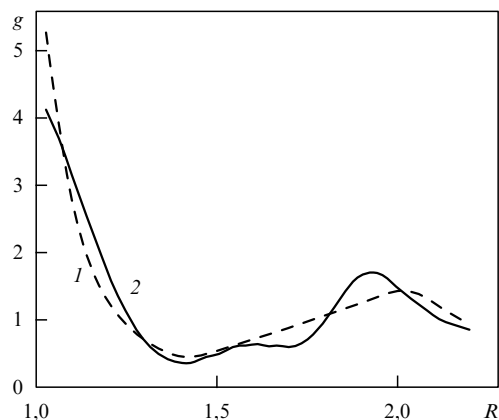


Рис. 10. Два типа метастабильных состояний в системе твердых сфер при одной и той же плотности $\rho = 0,9931$. Кривая 1 — жидкое метастабильное состояние — замыкание (88); кривая 2 — кристаллическое метастабильное состояние — метод Монте-Карло [31]. Плотность в точке кристаллизации $\rho = 0,943$, в точке плавления $\rho = 1,041$.

5.2. Спинодальный распад

Уравнение ОЦ (18) может быть записано в фурье-переменных

$$\hat{h}(k) = \frac{\hat{C}(k)}{1 - n\hat{C}(k)}, \quad (117)$$

где, например,

$$\hat{h}(k) = \frac{4\pi}{k} \int_0^\infty h(r) \sin(kr) r dr, \quad (118)$$

$$h(r) = \frac{1}{2\pi^2 r} \int_0^\infty \frac{\hat{C}(k)}{1 - n\hat{C}(k)} \sin(kr) k dk. \quad (119)$$

Это означает, что решения уравнения ОЦ не будут иметь никаких особенностей до тех пор, пока знаменатель $1 - n\hat{C}(k)$ нигде не равен нулю. Но согласно (33) изотермическая сжимаемость

$$\chi_T \sim [1 - n\hat{C}(0)]^{-1};$$

это означает, что величина $1 - n\hat{C}(k)$ везде положительна и нигде не равна нулю. Единственным исключением является точка $k = 0$, для которой $1 - n\hat{C}(0)$ может быть равно нулю, что означает равенство бесконечности изотермической сжимаемости. На фазовой диаграмме (см. рис. 1) точки, где сжимаемость стремится к бесконечности, составляют линию спинодали. Хорошо известно, что условие $\chi_T \rightarrow \infty$ вытекает из общих принципов устойчивости однородной фазы [68–70]. Здесь это условие является следствием самого уравнения ОЦ, и никаких других особенностей уравнение ОЦ не имеет, а это означает, что и на линии фазовых равновесий решение уравнения ОЦ особенностей не имеет.

Особенность, имеющая место в точке фазового равновесия, должна содержаться в решениях полной системы уравнений (14), (15), однако, как она может быть выявлена и как вообще система (14), (15) может быть реализована для описания двухфазной системы, пока не ясно.

При анализе метастабильных состояний мы отметили, что эти состояния при определенных условиях

являются устойчивыми. Чтобы вывести их из равновесия, необходима флуктуация значительных размеров, преодолевающая барьер, связанный с выходом из относительного минимума свободной энергии. Чем глубже заход в область метастабильных состояний, т.е. чем ближе к точкам спинодали, тем ниже устойчивость метастабильных состояний. В этом случае даже небольшие флуктуации не успевают рассасываться по системе, и она не восстанавливается.

В лабильной области за спинодалью любые сколь угодно малые флуктуации немедленно приводят к развалу системы на две компоненты. Эта стадия носит название *спинодального распада*. Изотермическая сжимаемость χ_T при этом меняет знак на отрицательный.

В работе [27] была рассмотрена система, в которой взаимодействие между молекулами описывалось потенциалом Юкавы, а замыканием служило так называемое среднесферическое приближение. Были найдены аналитические решения для этой модели как в стабильной, так и в метастабильной и лабильной областях, при этом в первых двух случаях решения были действительными, в последнем аналитическое решение оказалось комплексным. Были найдены для сравнения численные решения этой же модели, совпадающие с аналитическими в стабильной и метастабильных областях. В лабильной области были найдены численные решения, неустойчиво зависящие от условий итерационных процедур. Конечно, физическая неустойчивость системы при спинодальном распаде никак не может быть описана математически неустойчивыми решениями уравнения ОЦ, тем не менее такая корреляция существует.

На рисунке 11 приведены радиальные корреляционные функции, найденные для системы Леннарда–Джонса в лабильной области с помощью уравнения ОЦ. К таким решениям необходимо относиться с большой осторожностью; удивительным, однако, является то, что они качественно отражают наши представления о возможной структуре мгновенно распадающейся системы, например, присутствие в корреляционных

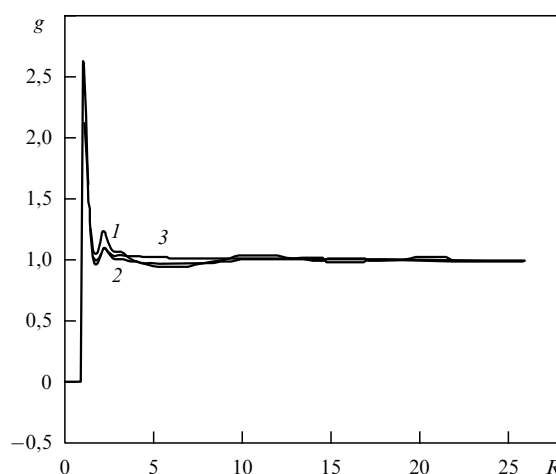


Рис. 11. Корреляционные функции в лабильной области пар-жидкость. Кривая 1 — $T^* = 1,0$; $\rho = 0,31$; $P/(nkT) = -0,186 (-0,137)$; $u/(NkT) = -2,666 (-2,597)$; $\beta\mu^* = -2,694 (-2,566)$. Кривая 2 — $T^* = 1,2$; $\rho = 0,31$; $P/(nkT) = 0,163 (0,181)$; $u/(NkT) = -1,920 (-1,958)$; $\beta\mu^* = -1,898 (-1,836)$. Кривая 3 — $T^* = 1,32$; $\rho = 0,31$; $P/(nkT) = 0,302 (0,327)$; $u/(NkT) = -1,726 (-1,710)$; $\beta\mu^* = -1,577 (-1,516)$.

функциях длинноволновых компонент, возможно, связанных с кооперативными явлениями. При приближении к критической точке из лабильной области корреляционная функция вырождается в характерную для критической точки функцию распределения.

В таблице 3 представлены линии спинодали перехода пар–жидкость. Их определение не требует никакой специальной процедуры сравнения [16, 17, 71].

Таблица 3. Точки спинодали системы Леннарда–Джонса фазового перехода пар–жидкость

T^*	Плотность пара ρ_n	Плотность жидкости ρ_j	Литература
0,7 1,0 1,2	0,028 0,086 0,161	0,666 0,552 0,446	[16]
0,7 1,0 1,2	0,028 0,077 0,141	0,676 0,567 0,470	[17]
0,7 1,0 1,2	0,029 0,086 0,158	0,675 0,550 0,435	[13, 71]

6. Аморфные состояния

6.1. Неравновесный переход в аморфное состояние

Обратимся еще раз к фазовой диаграмме (см. рис. 1), на которой изображены линии Стекло 1 и Стекло 2. Эти линии начинаются как одна из жидкой области, равновесно достигая точки E при температуре T_m , в которой может произойти равновесный фазовый переход кристаллизации. Из точки E линия продолжается до точек g_1 или g_2 и включает в себя уже метастабильные жидкие состояния. В точках g_1 или g_2 при температурах T_{g_1} или T_{g_2} может произойти неравновесный переход в аморфное (стеклообразное) состояние. Переход переохлажденной или пережатой метастабильной жидкости в аморфное состояние при дальнейшем переохлаждении не локализован и зависит от условий проведения эксперимента, у перехода нет четкой границы.

Аморфное состояние является определенно неравновесным. Термодинамически его можно охарактеризовать как состояние, которое не находится в локальном минимуме свободной энергии и которое, в отличие от переохлажденной системы, постоянно релаксирует. Однако времена релаксации, в отличие от неаморфных неравновесных систем, могут быть очень большими, практически бесконечными.

Процесс аморфизации можно представить себе следующим образом. При дальнейшем охлаждении переохлажденной жидкости ее вязкость стремительно увеличивается, молекулы, образующие систему, движутся все медленнее и медленнее. При некоторой температуре они движутся настолько медленно, что не успевают перестроиться при определенной скорости понижения температуры и, таким образом, случайная на данный момент структура оказывается "замороженной". Мгновенная структура такой замороженной жидкости абсолютно идентична некоторой случайной мгновенной структуре жидкости при обычных условиях за тем лишь исключе-

нием, что структура аморфного состояния зажата настолько, что лишена возможности диффузионного движения.

Важно подчеркнуть, что переход в аморфное состояние не является фазовым переходом какого-либо рода. Это явление в значительной степени кинетическое, возникающее на пересечении скорости проведения эксперимента и времени структурной перестройки. Аморфное состояние, с другой стороны, не является кристаллическим, в нем не существует дальнего порядка, хотя некоторые термодинамические параметры весьма похожи на характеристики кристалла. Так, например, коэффициент термического расширения стекла

$$\alpha = \left[\frac{d(\ln V)}{dT} \right]_P$$

существенно ниже, чем у жидких и переохлажденных систем, но близок к α_{cr} .

Не останавливаясь на многих важных характеристиках и свойствах аморфных систем [69, 72], рассмотрим их функции распределения и их возможную связь с некоторыми решениями уравнения ОЦ.

6.2. Структура вещества в аморфном состоянии

Сама постановка вопроса о возможной связи неравновесной функции распределения аморфного тела с равновесными решениями уравнения ОЦ выглядит недопустимо нефизичной. Уже попытка описания метастабильных состояний с помощью уравнения ОЦ представляется если и не запрещенной, то по крайней мере проблематичной, с которой невозможно не считаться под давлением огромного и достоверного теоретического и экспериментального материала.

Как это ни выглядит парадоксально, для случая аморфных состояний существуют некоторые аргументы, уместные для обсуждения. Сравнительно недавно Малиевским с соавторами [73] были опубликованы радиальные корреляционные функции в системе твердых сфер, полученные с помощью уравнения ОЦ при плотностях кристаллического состояния. Полуэмпирическое замыкание $B^{(2)}$ было построено специальным

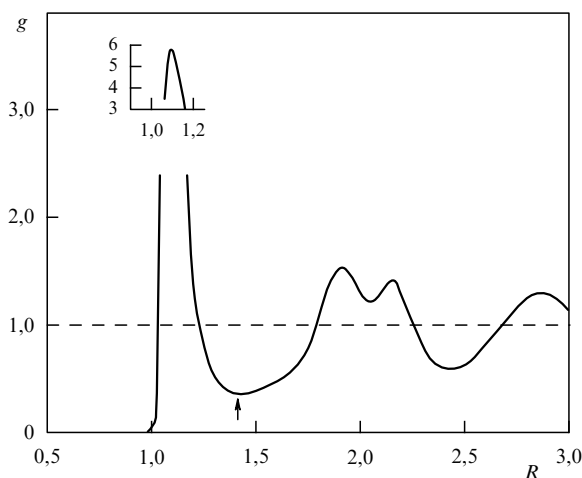


Рис. 12. Радиальная корреляционная функция аморфного состояния в системе Леннарда–Джонса, полученная методом молекулярной динамики [77]; $T^* = 0,108$; $\rho = 0,95$.

образом так, чтобы с высокой термодинамической согласованностью воспроизводить во всей области существования газов и жидкостей наиболее точные из известных результаты [74]. По мнению авторов, полученные ими корреляционные функции соответствуют аморфному состоянию, так как содержат расщепление второго максимума в радиальной функции на два острых пика. Действительно, расщепление второго максимума считается признаком аморфного состояния [75, 76], как это следует из натурных экспериментов по нейтронному и рентгеновскому рассеянию. Кроме того, молекулярно-динамические расчеты аморфного состояния в системе Леннарда – Джонса [77] также показывают такое расщепление (рис. 12).

Отметим, что ни одно из других известных приближенных уравнений теории жидкостей не предсказывает расщепление второго пика [78]. Авторы работы [73] заметили, что признаки расщепления содержатся и в

корреляционных функциях, соответствующих стабильному жидкому состоянию при приведенной плотности $\rho = 0,94$ непосредственно перед точкой кристаллизации ($\rho_{cr} = 0,943$), как небольшой изгиб во втором максимуме $g(r)$. С ростом плотности изгиб развивается в расщепление. На рисунке 13 показана эволюция второго максимума. Таким образом, вывод работы [73] сводится к утверждению о возможности предсказания аморфной структуры исходя из уравнения ОЦ.

Дальнейшие усилия Гацилло и Делла-Валле [79] показали, что уравнение ОЦ приводит к расщеплению второго пика и в системе Леннарда – Джонса, если использовать модифицированное гиперцепное приближение (MHNC) (рис. 14). При этом делается вывод о том, что метастабильные состояния также характеризуются изменением структуры второго пика, а именно его уширением, которое в дальнейшем и трансформируется в расщепление при переходе в аморфное состояние.

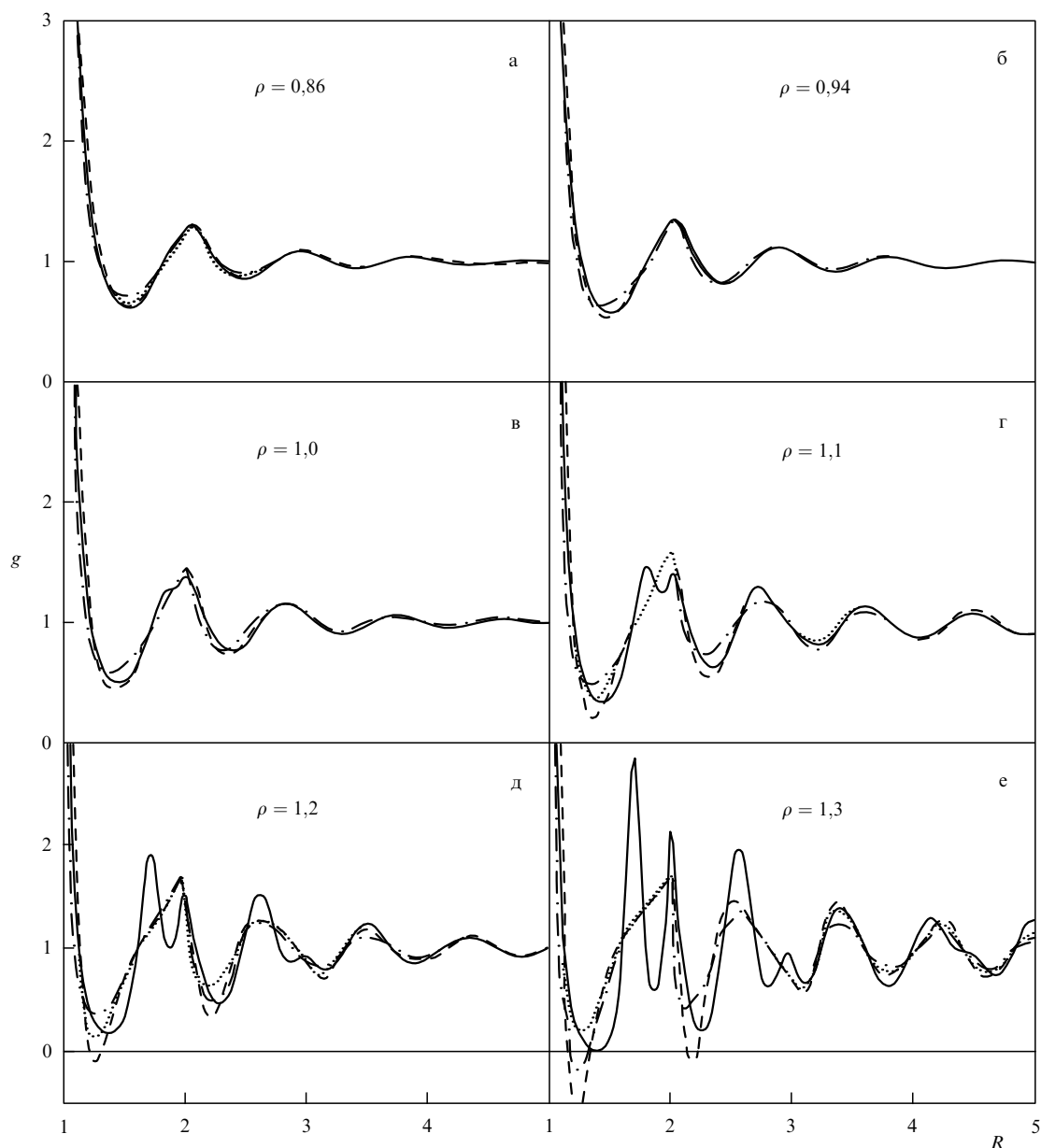


Рис. 13. Эволюция функции распределения с ростом плотности в системе твердых сфер [73]: сплошные линии — результаты работы [73]; штриховые линии — уравнение ПЙ, штрихпунктирные линии — ГПЦ; точечные линии — результаты работы [78].

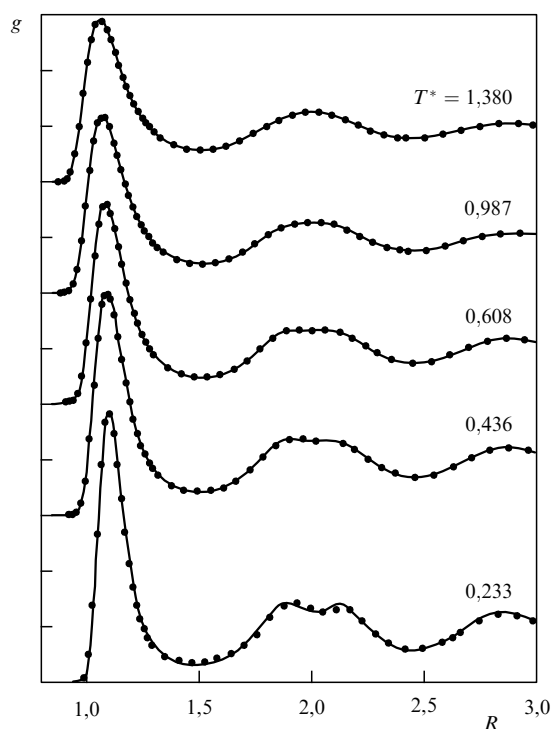


Рис. 14. Эволюция функции распределения с понижением температуры в системе Леннарда – Джонса на изохоре $\rho = 0,95$ [79]. Сплошные линии — модифицированное гиперцепное уравнение (МННС), точки — молекулярная динамика. Кривые с $T^* > 0,233$ сдвинуты по вертикали.

Таким образом, структурным признаком аморфного перехода может являться расщепление второго максимума радиальной функции распределения.

Некоторое объяснение результатов, полученных с помощью уравнения ОЦ, может состоять в следующем. Поскольку времена релаксации в аморфных системах практически бесконечны, это означает, что корреляционные функции фактически от времени не зависят. С другой стороны, в структурном отношении аморфное состояние есть просто замороженная структура жидкости. Не означает ли это, что в указанных ограничениях решение уравнения ОЦ для плотных систем может хотя бы качественно соответствовать аморфному состоянию? Такая гипотеза, однако, встречает и возражение [49]. В этой работе метод молекулярной динамики был применен для исследования структурных особенностей в системе твердых дисков и твердых сфер в переходной области кристаллизация – плавление и было показано с помощью тщательного кристаллографического анализа, что, возможно, расщепление второго максимума связано со структурным признаком, указывающим на гексагональную упаковку.

Отметим, что многочисленные работы на эту тему не дают пока ясной картины и во многом противоречат друг другу.

7. Заключение

В данном обзоре с единой структурной позиции были рассмотрены всевозможные состояния классических систем, причем их весьма узкий класс, описываемый простыми центральными силами взаимодействия. Но

этого уже оказалось достаточно, чтобы проследить однозначную связь различных состояний с присущими им структурными тонкостями корреляционных функций. Это позволяет говорить о структурной систематике различных состояний.

Мы почти не касались здесь других сторон в поведении систем, например термодинамики. Огромное разнообразие реальных и теоретических модельных потенциалов взаимодействия между сложными молекулами приводит к большому разнообразию корреляционных функций, в частности, при рассмотрении многоатомных молекул, когда вводятся, например, представления об атом-атомных функциях распределения, или при описании дипольных систем, в которых функции распределения зависят от ориентаций.

Обычно функции распределения рассматриваются как необходимый базис для определения и анализа макропараметров, при этом важная структурная информация оказывается скрытой. Например, понимание возможных причин отсутствия критической точки на фазовой диаграмме кристаллизация – плавление стало возможным только тогда, когда выяснились принципиальные структурные различия между жидкостью и кристаллом.

Другим замечательным примером является линия Фишера – Уидома, на которой происходит смена режима асимптотического убывания функций распределения и которая никак не может быть обнаружена чисто термодинамически.

Еще одним примером может служить характер функции распределения в лабильной области, раскрывающий возможный механизм спиноподобного распада.

Особое место занимают структурные однофазные признаки фазовых переходов, хотя и носящие феноменологический характер, но непосредственно связанные с функциями распределения. Задача их теоретического осмысления все еще стоит перед исследователями. Удивительным оказывается то, что даже такие простые системы, которые были рассмотрены нами и о которых, казалось бы, уже все сказано, оказываются столь богатыми в структурном отношении.

Список литературы

1. Balescu R *Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics* (New York: Wiley, 1975) [Русск. перевод: Балеску Р *Равновесная и неравновесная статистическая механика* (М.: Мир, 1978)]
2. Evans R, in *Fundamentals of Inhomogeneous Fluids* (Ed. D Henderson) (New York: M. Dekker, 1992) p. 85
3. Hansen J P, McDonald I R *Theory of Simple Liquids* 2nd ed. (London: Academic Press, 1986)
4. Фишер И З *Статистическая теория жидкостей* (М.: Физматгиз, 1961)
5. Martynov G A *Fundamental Theory of Liquids: Method of Distribution Functions* (Bristol: A. Hilger, 1992)
6. Morita T, Hiroike K *Prog. Theor. Phys.* **25** 537 (1961)
7. Stell G, in *The Equilibrium Theory of Classical Fluids* (Eds H L Frisch, J L Lebowitz) (New York: W.A. Benjamin, 1964) p. II–171
8. Ornstein L S, Zernike F *Proc. Acad. Sci. Amsterdam* **17** 793 (1914)
9. Münster A *Statistical Thermodynamics* (Berlin: Springer, 1969–1974)
10. Rascón C, Mederos L, Navascués G *J. Chem. Phys.* **105** 10527 (1996)
11. Саркисов Г Н *УФН* **169** 625 (1999)
12. Martynov G A, Sarkisov G N, Vompe A G *J. Chem. Phys.* **110** 3961 (1999)

13. Sarkisov G J. *Chem. Phys.* **114** 9496 (2001)
14. Llano-Restrepo M, Chapman W G J. *Chem. Phys.* **97** 2046 (1992)
15. Llano-Restrepo M, Chapman W G J. *Chem. Phys.* **100** 5139 (1994)
16. Duh D-M, Haymet A D J J. *Chem. Phys.* **103** 2625 (1995)
17. Duh D-M, Henderson D J. *Chem. Phys.* **104** 6742 (1996)
18. Weeks J D, Chandler D, Andersen H C J. *Chem. Phys.* **54** 5237 (1971)
19. Martynov G A, Sarkisov G N *Mol. Phys.* **49** 1495 (1983)
20. Gazzillo D J. *Chem. Phys.* **95** 4565 (1991)
21. Gazzillo D *Mol. Phys.* **84** 303 (1995)
22. Замалин В М, Норман Г Э, Филинов В С *Метод Монте-Карло в статистической термодинамике* (М.: Наука, 1977)
23. *Метод молекулярной динамики в физической химии* (Отв. ред. Ю К Товбин) (М.: Наука, 1996)
24. Leote de Carvalho R J F et al. *J. Phys.: Condens. Mat.* **6** 9275 (1994)
25. Саркисов Г Н *ДАН* **359** 326 (1998)
26. Fisher M E, Widom B J. *Chem. Phys.* **50** 3756 (1969)
27. Cummings P T, Monson P A J. *Chem. Phys.* **82** 4303 (1985)
28. Nicolas J J et al. *Mol. Phys.* **37** 1429 (1979)
29. Киттель Ч *Введение в физику твердого тела* (М.: Наука, 1978) [Kittel C *Introduction to Solid State Physics* (New York: Wiley, 1976)]
30. Weis J J *Mol. Phys.* **28** 187 (1974)
31. Kincaid J M, Weis J J *Mol. Phys.* **34** 931 (1977)
32. Caccamo C, Giaquinta P V, Giunta G J. *Phys.: Condens. Mat.* **5** B75 (1993)
33. Kirkwood J G J. *Chem. Phys.* **3** 300 (1935)
34. Baus M J. *Stat. Phys.* **48** 1129 (1987)
35. Mermin N D *Phys. Rev.* **137** A1441 (1965)
36. Zeng X C, Oxtoby D W J. *Chem. Phys.* **94** 4472 (1991)
37. Carnahan N F, Starling K E J. *Chem. Phys.* **51** 635 (1969)
38. Adams D J *Mol. Phys.* **32** 647 (1976)
39. Panagiotopoulos A Z *Mol. Phys.* **61** 813 (1987)
40. Lotfi A, Vrabec J, Fischer J *Mol. Phys.* **76** 1319 (1992)
41. Panagiotopoulos A Z *Int. J. Thermophys.* **15** 1057 (1994)
42. Kjellander R, Sarman S J. *Chem. Phys.* **90** 2768 (1989)
43. Lee L L J. *Chem. Phys.* **97** 8606 (1992)
44. Kiselyov O E, Martynov G A J. *Chem. Phys.* **93** 1942 (1990)
45. Johnson J K, Zollweg J A, Gubbins K E *Mol. Phys.* **78** 591 (1993)
46. Bernal J D *Proc. R. Soc. London Ser. A* **280** 299 (1964)
47. Spaepen F *Nature* **408** 781 (2000)
48. Turnbull D J. *Chem. Phys.* **20** 411 (1952)
49. Truskett T M et al. *Phys. Rev. E* **58** 3083 (1998)
50. Hansen J-P, Verlet L *Phys. Rev.* **184** 151 (1969)
51. Giaquinta P V, Giunta G, Giarritta S P *Phys. Rev. A* **45** R6966 (1992)
52. Lovett R, Mou C Y, Buff F P J. *Chem. Phys.* **65** 570 (1976)
53. Тихонов Д А и др. *Коллоид. журн.* **53** 911 (1991)
54. Tikhonov D A et al. *J. Mol. Liq.* **82** 3 (1999)
55. Henderson D, Abraham F F, Barker J A *Mol. Phys.* **31** 1291 (1976)
56. Quintana J, Henderson D, Plischke M J. *Phys. Chem.* **93** 4304 (1989)
57. Snook I K, Henderson D J. *Chem. Phys.* **68** 2134 (1978)
58. Mishima O, Stanley H E *Nature* **396** 329 (1998)
59. Мартынов Г А *УФН* **169** 595 (1999)
60. Van Hove L *Physica* **15** 951 (1949)
61. Uhlenbeck G T, Ford G W, in *Proc. of the 2nd Summer Seminar on Applied Mathematics, Boulder, Colorado, 1960* (Lectures in Applied Mathematics, Vol. 1, Ed. M Kac) (Providence: Am. Math. Soc., 1963)
62. Климонтович Ю Л *Статистическая физика* (М.: Наука, 1982)
63. Martynov G A *Classical Statistical Mechanics* (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1997)
64. Martynov G A, Sarkisov G N *Phys. Rev. B* **42** 2504 (1990)
65. Мартынов Г А, Саркисов Г Н *Кристаллография* **34** 541 (1989)
66. Hill T L *Statistical Mechanics: Principles and Selected Applications* (New York: McGraw-Hill, 1956)
67. Wales D J, Doye J P K J. *Chem. Phys.* **103** 3061 (1995)
68. Семенченко В К *Избранные главы теоретической физики* (М.: Учпедгиз, 1960)
69. Debenedetti P G *Metastable Liquids: Concepts and Principles* (Princeton, N.J.: Princeton Univ. Press, 1996)
70. Скрипов В П *Метастабильная жидкость* (М.: Наука, 1972)
71. Саркисов Г Н *Журн. физ. хим.* **75** 1185 (2001)
72. Ediger M D, Angell C A, Nagel S R J. *Phys. Chem.* **100** 13200 (1996)
73. Malijevský A, Labik S, Smith W R *Mol. Phys.* **72** 193 (1991)
74. Malijevský A, Labik S *Mol. Phys.* **60** 663 (1987)
75. Cheng Y-T, Johnson W L *Science* **235** 997 (1987)
76. Cargill G S *Solid State Phys.* **30** 227 (1975)
77. Rahman A, Mandell M J, McTague J P J. *Chem. Phys.* **64** 1564 (1976)
78. Rogers F J, Young D A *Phys. Rev. A* **30** 999 (1984)
79. Gazzillo D, Della Valle R G J. *Chem. Phys.* **99** 6915 (1993)

Molecular distribution functions in stable, metastable and amorphous classical models

G.N. Sarkisov

*Institute of Theoretical and Experimental Biophysics, Russian Academy of Sciences,
ul. Institutskaya 3, 142290 Pushchino, Moscow Region, Russian Federation
Tel. (7-095) 923-96 68
E-mail: sarkisov@venus.iteb.serpukhov.su*

The review describes the structure of stable, metastable or amorphous states in simple classical models with central interaction forces between particles. All the states are treated within a single framework based on the analysis of molecular distribution functions obtained either from integral equations or from computer simulation (Monte-Carlo, molecular dynamics). There is a discussion of one of the difficult and controversial aspects of the theory, the description of metastable and amorphous states in terms of equations obtained in the thermodynamic limit and originally intended for strictly equilibrium states only.

PACS numbers: **05.20** – y, **61.20**.Ne, **64.70**.Dv, **64.70**.Pf

Bibliography — 79 references

Received 18 May 2001