12.03.2012 год. Лекция №5.

Теоретические подходы к описанию жидкостей.

$F = -kT \ln Z$

$F(T,N,V)$

? Как найти стат. сумму для описания жидкости?

$Z = \int\limits_{\Omega} \exp\left\{-\frac{H}{kT}\right\} d\Omega$, H – ф-ия Гамильтона.

$p = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$

$H = \sum\limits_{i=1}^{N} \frac{p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2}{2m} + \sum\limits_{i=1}^{N} W_i$

$\Omega = dp_x dp_y dp_z\, dxdydz$

$Z = \prod\limits_{i=1}^{N} \int \exp\left\{\frac{-p_{xi}^2}{2mkT}\right\} dp_{xi} \cdot \int \exp\left\{-\frac{p_{yi}^2}{2mkT}\right\} dp_{yi} \times$

$\times \int \exp\left\{-\frac{p_{zi}^2}{2mkT}\right\} dp_{zi} \cdot \prod\limits_{i=1}^{N} \int \exp\left\{-\frac{W}{kT}\right\} dV,$

$dV = dxdydz$

$\int \exp\left\{-\frac{p^2}{2mkT}\right\} dp = \sqrt{2\pi mkT}$

$Q = \int\limits_V \exp\left\{-\frac{W_i}{kT}\right\} dV$ – конфигурационный интеграл.

Нужно найти потенциальную энергию W_i i-ой частицы в поле всех других частиц.

Проблема: координаты частиц в пространстве меняются, W_i изменяется.

Нулевое приближение: $W_i = 0$.

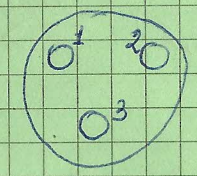
$Z = (2\pi mkT)^{\frac{3N}{2}} \cdot V^N$

$F = -kT\left[\ln (2\pi mkT)^{\frac{3N}{2}} + \ln(V^N)\right]$

$F = -kT \cdot \frac{3N}{2} \cdot \ln(2\pi mkT) - kT \cdot N \cdot \ln V$

$p = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{kTN}{V} \Rightarrow pV = \nu RT$

$W_i = -\frac{A}{r_{ij}^6} + \frac{B}{r_{ij}^{12}}$



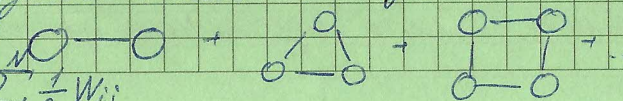
$W \neq W_{12} + W_{23} + W_{13}$

$Q = \int\limits_V \exp\left\{+\frac{A}{r_{ij}^6 kT}\right\} dV \cdot \int\limits_V \exp\left\{-\frac{B}{r_{ij}^{12} kT}\right\} dV$

Интеграл не берётся просто так, требует разложения в ряд выражения в первом интеграле. Второй интеграл попросту не сходится.

1) Метод вириальных разложений

Есть система. Записываем энергию попарных взаимодействий частиц:



$i \neq j$ $\quad \sum\limits_{i,j=1}^{N} \frac{1}{2} W_{ij}$

$$\exp\left\{-\frac{W_{ij}}{kT}\right\} = 1 + f_{ij}$$ представление функции.

$$Z = \int \exp\left\{-\frac{W}{kT}\right\} dV =$$

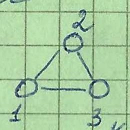
$$Z = Q_{ид.газ} \cdot \int \exp\left\{-\frac{W}{kT}\right\} dV = (2\pi mkT)^{\frac{3N}{2}} \left(V^N + \frac{N}{2!}(N-1)V^{(N-1)} \times\right.$$

$$\left. \times \int f_{12}\, dr_{12} + \frac{N}{3!}(N-2)V^{(N-2)} \int f_{12} f_{23} f_{31}\, dr_{12}\, dr_{23}\, dr_{31}\right.$$

$$pV = RT\left(1 + \frac{A(T)}{V} + \frac{B(T)}{V^2} + \dots\right)$$ ур-ие с вириальными коэффициентами

2) Метод Кирквуда - Грина - Боголюбова

Функция Грина $G_3(r_1, r_2, r_3, t)$



$$G_3 \cong G_2(r_1, r_2, t) \cdot G_2(r_1, r_3, t) \cdot G_2(r_2, r_3, t) \xRightarrow{\text{Кирквуд}}$$

$$\Rightarrow G(r_{12}, t) \cdot G(r_{13}, t) \cdot G(r_{23}, t)$$

$$|\vec{r}_{12}| = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$$

$$G(\Delta r, t) \sim \rho(r)\, \nu^2$$

корреляционная ф-ия

$$\frac{pV}{nkT} = 1 - \frac{2\pi}{3VkT} \int_r \frac{dW(r_{ij})}{dr} G(r_{ij}) \cdot r^3\, dr$$

3) Численные методы. Метод Монте-Карло.

1949 г., Дж. Нейман : метод случайных испытаний

$f(r_1, r_2, \dots, r_N)$ $\quad 10^3 - 10^4$ частиц

4) Динамические методы

Надо посмотреть, как система меняется во времени.

N частиц ; $\begin{cases} m_i \dfrac{d^2x}{dt^2} = f_i \\ \text{- - - - - - -} \end{cases}$

$$f_i = -\frac{\partial U_i}{\partial r} \; ; \quad U_i = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j = 1}^{N} U_{ij}$$

Структура твёрдых тел.

Типы связей в ТТ :

1) Ионная связь

LiF $\quad \begin{array}{cccc} - & + & - & + \\ + & - & + & - \\ - & + & - & + \end{array}$ схематическое представление структуры кристалла

$$W_{ij} = -\frac{C}{r_{ij}} + \frac{B}{r_{ij}^{n}}$$

$$W_{ij} = -\frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{B}{r_{ij}^{12}} = -\frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{\alpha_k}{r_{ij}^{12}}$$

α_k – константа Маделунга

$$\underset{He}{\overset{Li}{1s^2 2s^1}} \longrightarrow \underset{Ne}{\overset{F}{1s^2 2s^2 2p^5}}$$

2) Ковалентная связь

Si $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$

Ковалентные связи — симметричны, нет перетягивания эл. облаков.