

УДК 536.75

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ ЖИДКОСТИ**В. П. Маслов, О. П. Николаева***(кафедра квантовой статистики и теории поля)*

E-mail: nikolaev@phys.msu.ru

Разработан новый метод вычисления термодинамических свойств жидкого состояния. Для этого использована термодинамическая теория возмущений с регуляризирующим параметром. Найденное выражение для свободной энергии позволило построить количественную теорию жидкости. Проведенные расчеты для жидкого аргона показали высокую эффективность предлагаемого метода.

Введение

Качественная теория жидкости восходит к работам Ван-дер-Ваальса. Что касается построения количественной теории жидкого состояния, то это стало возможным лишь после создания эффективного аппарата термодинамической теории возмущений [1]. Как известно, основной проблемой при проведении вычислений является выбор базовой системы [2]. Однако вместе с тем полученный ряд теории возмущений должен обладать целым набором свойств, среди которых на первый план выходит высокая скорость сходимости. Это обусловлено наличием ограниченного числа членов ряда, доступных вычислению. С другой стороны, найденное решение должно удовлетворять целому ряду асимптотических свойств. Известно, что современный вариант уравнения Ван-дер-Ваальса отличается от оригинального трехпараметрического варианта именно по этой причине. В то же время данное требование сильно ограничивает как выбор базовой модели, так и тип теории возмущений. В ряде случаев это приводит к результату, который содержит нефизические особенности на фазовой диаграмме, а их трудно устранить с помощью дополнительных предположений, например, типа правила Максвелла. Для решения данной задачи необходимо ввести регуляризирующую процедуру при построении ряда теории возмущений [3, 4].

В настоящей работе нашей задачей является построение количественной теории жидкости. Мы ограничимся той частью фазовой диаграммы, которая соответствует плотностям от тройной до критической точек и температурам выше тройной. Это не значит, что все требования на асимптотическое поведение при малых плотностях не учитываются. Просто учет будет осуществляться на минимально необходимом и принятом на настоящий момент уровне, т.е. не выше второго вириального коэффициента. Но это позволит, как будет показано ниже, решить основные проблемы описания жидкости. Аналогичный подход, основанный на выборе базовой модели и постулировании рассматриваемой структуры, привел, как известно, к успеху в описании кристаллического состояния вещества [5, 6].

Для реализации данной программы нам придется, во-первых, предложить новый способ выбора эффективного диаметра взаимодействия для системы многих частиц. Во-вторых, ряд теории возмущений будет содержать дополнительный параметр для обеспечения регуляризации сходимости. Только такой подход и позволяет построить количественную теорию жидкого состояния, где, с одной стороны, имеет место равномерное распределение плотности, а с другой — небольшое, порядка долей процента, изменение плотности приводит к существенному изменению термодинамических свойств системы [7].

Базовая система

Эффективный выбор базовой системы во многом определяет дальнейший успех при построении теории жидкого состояния. Мы остановимся на многочастичных системах с бинарным взаимодействием типа Ленарда-Джонса [8]. Как известно, выбор базовой модели не однозначен. Во-первых, можно выбрать, следуя Мак-Кюри, Кацу и ряду других авторов, в качестве базовой модели систему с потенциалом мягких сфер. Но в этом случае при приближении к температуре тройной точки эффективность метода будет значительно понижаться.

Другой способ выбора базовой модели предложили Баркер и Хендерсон [8], определив потенциал взаимодействия как положительную часть потенциала Ленард-Джонса для $r \leq \sigma$ (σ — параметр потенциала Ленард-Джонса) и нуль для $r > \sigma$. При таком подходе не учитывается тот факт, что в жидкости каждая частица движется в некотором эффективном поле. Это приводит к тому, что столкновения частиц происходят при отрицательных энергиях. В результате мы изначально имеем заниженное значение для эффективного диаметра частиц.

И наконец, в теории Вика-Чандлера-Андерсона точкой разбиения потенциала выбирается $r_0 = \sqrt[6]{2} \sigma$. При $r \leq r_0$ в качестве потенциала взаимодействия выбран $\Phi + \epsilon$, где ϵ — глубина потенциальной ямы, а при $r > r_0$ потенциал считаем равным нулю. В результате на малых расстояниях мы имеем плавно меняющийся потенциал. Результаты расчетов пока-

зывают увеличение скорости сходимости групповых разложений.

Вместе с тем результаты анализа поведения системы в рамках ячеечной теории жидкости [7], эффективной при больших плотностях, показывают, что при таком подходе, по существу, учитываются взаимодействия лишь ближайших соседей. Учет влияния частиц на всех координационных сферах приводит к необходимости в качестве r_0 выбрать точку $r_0 = \sqrt[6]{\frac{2A_{12}}{A_6}} \sigma$, где A_n — решеточная сумма. В данной работе мы будем использовать этот подход. Таким образом, в качестве базовой системы выбираем систему с потенциалом взаимодействия

$$\Phi_0(r) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_0}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 + \left(\frac{\sigma}{r_0}\right)^6 \right], & r \leq r_0, \\ 0, & r > r_0. \end{cases} \quad (1)$$

Для однозначного определения r_0 необходимо выбрать тип структуры и найти A_n . Естественно его выбрать таким образом, чтобы он соответствовал структуре твердого тела, примыкающего к фазовой диаграмме жидкости. Для аргона это ГЦК структура и $r_0 \approx 1.090\sigma$.

Свободная энергия системы

Для вычисления свободной энергии системы представим парный потенциал взаимодействия двух частиц в виде

$$\Phi(r) = \Phi_0(r) + \Delta\Phi(r), \quad (2)$$

где $\Delta\Phi(r) = \Phi(r) - \Phi_0(r)$, а $\Phi_0(r)$ определяется соотношением (1). Для потенциала $\Phi(r)$ образуем соответствующий гамильтониан

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|q_i - q_j|) = H_0 + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Delta\Phi(|q_i - q_j|) \quad (3)$$

и свободную энергию

$$F = -\theta \ln Z, \quad (4)$$

где

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \exp(-H/\theta) dp_1 \cdots dp_N dq_1 \cdots dq_N. \quad (5)$$

Осуществляя групповое разложение F , используем в качестве функции Майера

$$f(|q_i - q_j|) = \exp(-\Delta\Phi(|q_i - q_j|)/\theta) - 1. \quad (6)$$

Используя (2)–(6), найдем разложение свободной энергии в ряд

$$F = F_0 + 2\pi\rho \int_0^\infty f(r)g_2^0(r)r^2 dr + \dots, \quad (7)$$

где F_0 и $g_2^0(r)$ — свободная энергия и двухчастичная функция распределения базовой системы соответственно. Реальное вычисление членов ряда (7) сопряжено со значительными сложностями, которые зачастую преодолеваются с помощью дополнительных предположений. Поэтому для эффективного учета тех членов ряда теории возмущений, которые не поддаются точному вычислению, заменяем их полиномом вида

$$\Delta F = \sum_{i=k}^p \frac{a_i}{(v+c)^i}, \quad (8)$$

где k , p , a_i , c определяются числом экспериментальных точек и дополнительными термодинамическими соотношениями, которые мы точно воспроизводим. Такая аппроксимация (8) соответствует приближению Ван-дер-Ваальса–Клаузиуса в статистической термодинамике.

Для любого вещества достаточно точно известно положение критической и тройной точек. Их мы и воспроизведем точно с помощью введенных параметров. Любой другой подход к построению количественной теории жидкости, свойства которой сильно меняются при незначительном изменении плотности, в настоящее время невозможен. По существу, аналогичная ситуация имеет место в теории твердого тела, где вид структуры постулируется, а не выводится из первых принципов, что было бы более естественно.

Рассмотрим фазовый переход жидкость–газ. Если p_c , v_c , θ_c — критическое давление, объем и температура соответственно, то они должны удовлетворять системе уравнений

$$\begin{aligned} p_c &= p(v_c, \theta_c), \\ \frac{\partial p}{\partial v}(v_c, \theta_c) &= 0, \\ \frac{\partial^2 p}{\partial v^2}(v_c, \theta_c) &= 0. \end{aligned} \quad (9)$$

Для точного воспроизведения критической точки достаточно введения трех параметров.

С точки зрения описания фазового перехода жидкость–газ необходимо выполнение условий

$$\begin{aligned} p_t &= p(v_g, \theta_t), \\ p_t &= p(v_l, \theta_t), \\ F(v_g, \theta_t) + p_t v_g &= F(v_l, \theta_t) + p_t v_l, \end{aligned} \quad (10)$$

где p_t , θ_t — давление и температура в тройной точке, а v_l и v_g — объем жидкости и газа соответственно. Таким образом, для точного воспроизведения тройной точки необходимо тоже три параметра.

Если строго следовать приближению Ван-дер-Ваальса, то параметры не должны зависеть от температуры. В этом случае для точного воспроизведения

тройной и критической точек необходимо шесть параметров согласно (9) и (10). При этом уравнение состояния должно сохранять ван-дер-ваальсовский вид и не содержать дополнительных нефизических особенностей. Реально это можно сделать лишь с помощью дополнительного параметра, в качестве которого выступает параметр c .

Можно использовать и другой подход, когда параметры считаем зависящими от температуры. В этом случае для каждой температуры имеем свои значения параметров. В силу того что их число становится меньше, это налагает меньшие требования на свободную энергию. Вместе с тем возникает проблема интерполяции этих параметров, т. е. поиска их значений при произвольной температуре.

Данную проблему мы решаем на основе следующих допущений. Так как при высоких температурах уравнение состояния базовой системы переходит в уравнение состояния системы мягких сфер, а при низких температурах — в уравнение состояния твердых сфер, то уравнение состояния базовой системы можно искать в виде степенного ряда по плотности, коэффициенты которого являются функциями температуры. Температурная зависимость коэффициентов разложения для системы мягких сфер хорошо известна [8]. Несложно найти и асимптотическое поведение коэффициентов разложения базовой системы при низких температурах. В результате в качестве интерполяционной функции, к которой сводится описание зависимости коэффициентов разложения от температуры, выбираем

$$f(\theta) = \sqrt{\frac{2}{\gamma + \alpha\sqrt{\theta/\varepsilon + \beta}}}, \quad (11)$$

где параметры α , β и γ не зависят от температуры. В частности, температурная зависимость коэффициентов разложения для системы мягких сфер сводится к степеням функции $f(\theta)$ при $\alpha = 1$, $\beta = \gamma = 0$. В результате несложно аппроксимировать искомые коэффициенты полиномиальным рядом для воспроизведения известных значений в тройной и критической точках.

Кривая фазового равновесия системы жидкость–газ и изотермы жидкости

Исследуем термодинамическое поведение жидкого аргона на основе найденного выражения для свободной энергии (7) при учете (8)–(11). Вначале определим кривую фазового равновесия системы жидкость–газ как решение системы уравнений

$$\begin{aligned} p &= p(v_g, \theta), \\ p &= p(v_l, \theta), \\ F(v_g, \theta) + pv_g &= F(v_l, \theta) + pv_l, \end{aligned} \quad (12)$$

где $\theta_t \leq \theta \leq \theta_c$. На рис. 1 приведена кривая сосуществования жидкости и газа для аргона. Точками

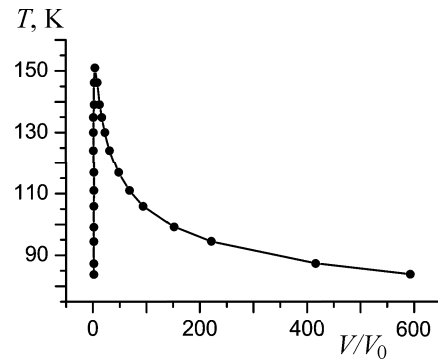


Рис. 1

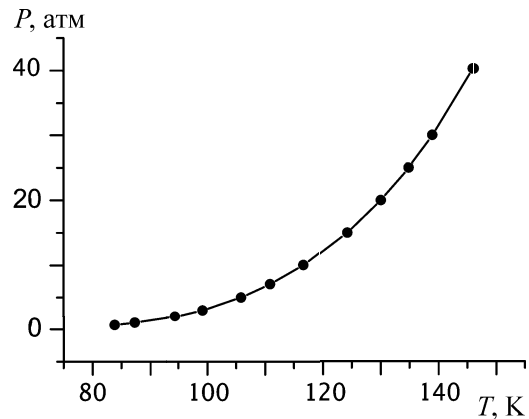


Рис. 2

обозначены экспериментальные данные [9, 10], $v_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}\sigma^3$, v — объем в расчете на одну частицу. Непосредственно видно хорошее согласие теоретических и экспериментальных данных. Зависимость давления фазового перехода от температуры приведена на рис. 2. В этом случае также наблюдается согласие в пределах точности экспериментальных данных.

Исследуем теперь непосредственно уравнения состояния жидкого аргона. На рис. 3 приведены изотермы при $T_1 = 138.05$ К, $T_2 = 119.65$ К, $T_3 = 101.25$ К. Точками изображены экспериментальные данные. И здесь мы получили хорошее согласие теоретических результатов и экспериментальных данных. Аналогичным образом можно получить уравнения состояния других жидкостей.

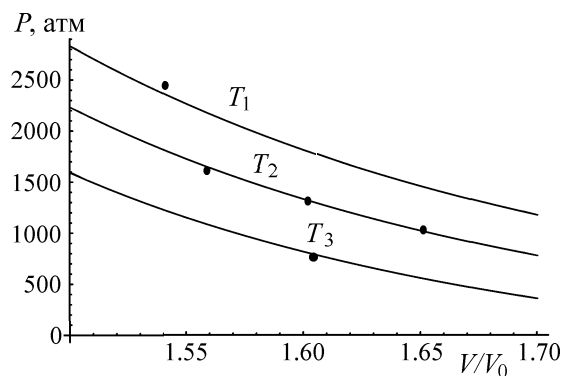


Рис. 3

Заключение

Проведенное рассмотрение показало, что разработанный метод вычисления свободной энергии системы дает возможность описать фазовую диаграмму жидкости в пределах точности экспериментальных данных. Обобщение на случай других потенциалов взаимодействия между частицами очевидно. Предлагаемый подход позволяет получить уравнение состояния жидкости при использовании минимальной информации о ее термодинамическом поведении.

Литература

1. *Ben-Amotz D., Gifft A.D., Levine R.D.* // J. Chem. Phys. 2002. **117**. N 10. P. 4632.
2. *Labik S., Kodafa J., Malijevsky A.* // Phys. Rev. E. 2005. **71**. P. 021105.
3. *Тихонов А.Н., Арсенин В.Я.* Методы решения некорректных задач. М., 1979.
4. *Цирлин А.М.* Методы оптимизации в неравновесной термодинамике и микроэлектронике. М., 2003.
5. *Ашкрофт Н., Мермин Н.* Физика твердого тела. Т. 2. М., 1979.
6. *Абрикосов А.А.* Основы теории металлов. М., 1987.
7. *Pretti M., Buzano C.* // J. Chem. Phys. 2004. **121**, N 23. P. 11856.
8. *Barker J.A., Henderson D.* // Rev. Mod. Phys. 1976. **48**, N 4. P. 587.
9. Химическая энциклопедия. Т. 1. М., 1988. С. 194.
10. *Mohr P.J., Taylor B.N.* // Rev. Mod. Phys. 2005. **77**, N 1. P. 1.

Поступила в редакцию
27.04.05