

Проблема конденсации в однофазной статистике Гиббса на примере потенциала Леннард-Джонса

М.В. Ушкац*

Национальный университет кораблестроения им. адмирала Макарова,
пр. Героев Сталинграда, 9, 54025 Николаев, Украина

(Получено 08.02.2013; в отредактированной форме – 10.10.2013; опубликовано online 17.10.2013)

Рассматривается точное выражение для группового разложения конфигурационного интеграла системы взаимодействующих частиц. Исследования этого выражения указывают на начало фазового перехода газ-жидкость в точках сингулярности изотермической сжимаемости. Показано также, что именно эти точки, а не точки сингулярности самого вириального ряда, являются границей применимости вириального уравнения состояния. В области большой плотности, соответствующей жидкому и твердому состояниям, обнаружена неадекватность группового разложения, связанная с интегрированием в бесконечных пределах, т.е. с независимостью неприводимых интегралов от плотности.

Ключевые слова: Конфигурационный интеграл, Групповое разложение, Вириальное уравнение состояния, Неприводимый интеграл, Вириальный коэффициент.

PACS numbers: 05.20. – y, 05.70.Fh, 64.70.F – , 64.60. – i

1. ВВЕДЕНИЕ

Строгое описание плотных состояний вещества и, в частности, фазовых переходов первого рода, до сих пор остается актуальной проблемой статистической физики [1]. Несмотря на то, что, практически, любой потенциал парного взаимодействия $U(r)$, учитывающий притяжение и отталкивание молекул, должен при определенных условиях приводить к фазовым превращениям [2], что подтверждают различные численные эксперименты на базе методов Монте-Карло [3-7] и молекулярной динамики [6-11], теория может описать такие превращения только либо для очень упрощенных модельных систем [12-14], либо с использованием дополнительных гипотез и аппроксимаций [15-22].

Существующие сегодня строгие теоретические подходы базируются на классической однофазной статистике Гиббса [17] и используют либо уравнение Орнштейна-Цернике (ОЦ) [23], либо вириальное уравнение состояния (ВУС) [24]. К сожалению, оба подхода имеют серьезные ограничения.

ОЦ уравнение не замкнуто, и все использующиеся на практике замыкания, являются аппроксимациями, адекватность которых оценивается эмпирически. Кроме того, существуют области состояний, где решение ОЦ уравнения расходится [18-22, 25, 26]. Предположения о том, что эти области в точности соответствуют фазовым переходам первого рода [18, 19, 25, 26] пока остаются недоказанными.

ВУС выводится на основе канонического или большого канонического распределения Гиббса различными методами [1, 17, 24, 27] в приближении малой плотности числа частиц $\rho = N/V$. Каждый вириальный коэффициент B_{k+1} в этом уравнении однозначно связан с соответствующим неприводимым групповым интегралом β_k

$$B_{k+1} = -\frac{k}{k+1} \beta_k \quad (1)$$

Как и любой бесконечный ряд, вириальное разложение может при определенных условиях расходиться, и это считают одним из основных недостатков вириального уравнения наряду со сложностью вычисления неприводимых интегралов. Так называемая «проблема расходимости вириального разложения» исследовалась во многих работах [15-17, 28, 29], причем, некоторые исследователи [15, 16, 24] предполагали прямую связь области расходимости с областью конденсации. В работах [20-22] это предположение непосредственно используется для определения кривой конденсации.

С другой стороны, существуют исследования [30, 31], которые свидетельствуют об отсутствии прямой связи фазовых переходов с точками сингулярности вириального ряда (как, кстати, и с особенностями решения ОЦ уравнения).

К настоящему времени в статистической физике успешно сложилось устойчивое мнение о том, что классический (однофазный) подход Гиббса применим только вне области фазовых переходов и, в принципе, не может описывать состояние системы внутри этой области.

Целью данной работы было исследование области применимости ВУС и связи границ этой области с точками фазовых переходов первого рода на примере широко используемого и довольно хорошо изученного потенциала взаимодействия Леннард-Джонса

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (2)$$

2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Самый строгий вывод вириального разложения был осуществлен Дж. Майером [24] на базе группового разложения конфигурационной части (конфигурационного интеграла) большой статистической

* earcats@mksat.net

суммы Гиббса в термодинамическом пределе. В выводе использовались приближение парноаддитивности взаимодействия (хотя существуют способы учесть неаддитивность, оставаясь в рамках вириального разложения [32]) и замена интегрирования по фазовому пространству системы интегрированием в бесконечных пределах.

Согласно Майеру адекватность ВУС ограничена областью сходимости вириального ряда ($\rho < \rho_S$, где ρ_S – плотность, в которой $\sum \beta_k \rho^k$ имеет сингулярность), но, помимо этого существует еще одно четкое ограничение по плотности (не просто «малая плотность» как в других выводах)

$$\sum_k k \beta_k \rho^k < 1, \quad (3)$$

связанное с использованием при выводе соответствующей геометрической суммы. Это условие (3), почему-то, не принимается во внимание исследователями, хотя очевидно, что оно накладывает более жесткие ограничения на плотность по сравнению с условием сходимости.

В работах [33, 34] был предложен совершенно другой способ представления конфигурационного интеграла Q_N для N частиц на основе его группового (но не вириального) разложения

$$Q_N = V^N f^{(N)}, \quad (4)$$

где $f^{(N)}$ представляет собой коэффициент при y^N в разложении по степеням y следующей функции

$$f(y) = \left(1 - \sum_{k \geq 1} k \frac{\beta_k \rho^k}{N^k} y^k \right) \times \exp \left(y \left[1 - \sum_{k \geq 1} \frac{k}{k+1} \frac{\beta_k \rho^k}{N^k} y^k \right] + N \sum_{k \geq 1} \frac{\beta_k \rho^k}{N^k} y^k \right). \quad (5)$$

В отличие от вириального разложения, которое является аппроксимацией при малых плотностях в термодинамическом пределе ($N \rightarrow \infty$), уравнение (4) с учетом (5) является точным выражением конфигурационного интеграла N частиц в приближении парноаддитивности потенциала взаимодействия и не имеет ограничений по плотности, за исключением случаев, когда вычисление неприводимых интегралов β_k в бесконечных пределах становится неприменимым.

Для практических расчетов (4) с учетом (5) удобно представить в виде

$$Q_N = \frac{V^N}{N!} \cdot q_N,$$

где

$$q_n = 1 + \sum_{i=1}^n (N-i) \sum_{k=1}^i \frac{(i-1)!}{(i-k)!} \frac{k \beta_k \rho^k}{N^k} \cdot M_{i-k}, \quad (6)$$

а величина M_k определяется рекурсивным выражением

$$M_k = M_{k-1} + \sum_{i=1}^k \frac{i \beta_i \rho^i}{N^{i-1}} \frac{(k-1)!}{(k-i)!} \left[M_{k-i} - \frac{(k-i)}{N} M_{k-1-i} \right]$$

при $M_0 = 1$ и $M_{k < 0} = 0$.

Зная конфигурационный интеграл можно определить свободную энергию Гельмгольца в расчете на одну частицу

$$\alpha = -\frac{kT \ln Z_N}{N} = -kT \left(\frac{\ln q_N}{N} - \ln \rho \right). \quad (7)$$

Давление также может быть выражено с использованием (6)

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{\rho kT}{q_N} \times \left[q_{N-1} - \sum_{k=1}^{N-1} \frac{k}{k+1} \frac{\beta_k \rho^k}{N^k} \frac{(N-1)!}{(N-1-k)!} q_{N-1-k} \right]. \quad (8)$$

3. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Для потенциала Леннард-Джонса (2) с помощью выражений (6), (7) и (8) производились расчеты свободной энергии и давления $P^* = P\sigma^3/\varepsilon$ при различных значениях плотности ρ , температуры $T^* = kT/\varepsilon$ и числа частиц N . На рисунках 1 и 2 представлены некоторые из результатов при $N = 8000$.

Для сравнения проводились также аналогичные вычисления на базе ВУС. При расчетах учитывались неприводимые интегралы до шестого порядка (вириальные коэффициенты до седьмого), включительно. Значения коэффициентов B_6 и B_7 интерполировались на основании результатов работы [29].

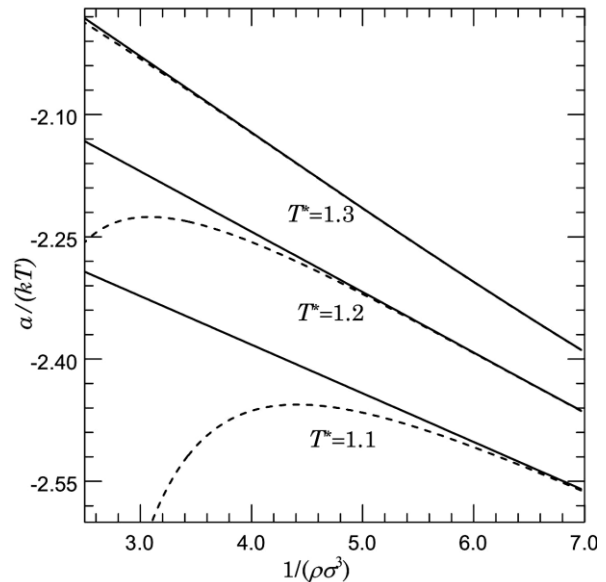


Рис. 1 – Зависимость свободной энергии от объема для трех температур, пунктиром показаны кривые, соответствующие ВУС (при расчетах учитывались первые семь вириальных коэффициентов)

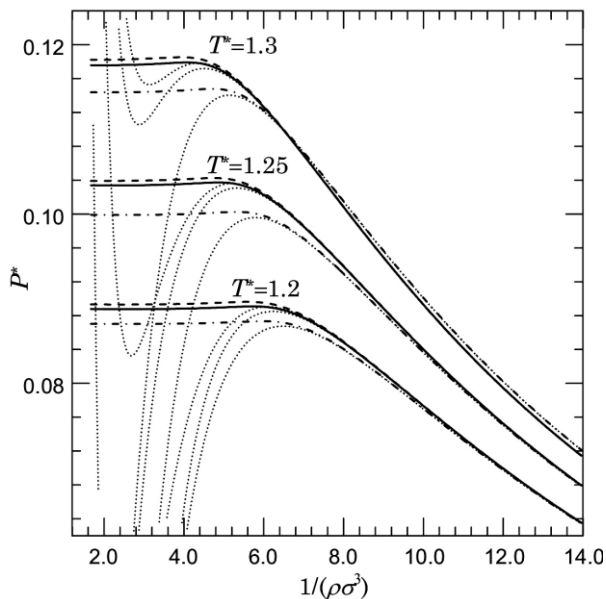


Рис. 2 – Изотермы для трех температур при учете различного числа вириальных коэффициентов: до трех (штрих-пунктир), до пяти (пунктир) и до семи (сплошная линия), включительно. Точками показаны соответствующие изотермы ВУС

В области малой плотности результаты расчетов свободной энергии по (7) и с помощью ВУС практически не отличаются (см. Рис. 1). Наоборот, в области большой плотности становятся заметны серьезные отличия. Многочисленные расчеты в широком диапазоне параметров показали важные особенности поведения свободной энергии в (7). Она в любых состояниях остается монотонной функцией плотности или объема, а при больших плотностях ее зависимость от объема становится практически линейной, причем учет неприводимых интегралов высших порядков (начиная с третьего) практически не сказывается на ее поведении.

С одной стороны, это приводит к отсутствию термодинамически запрещенных участков с отрицательной сжимаемостью, характерных для вириального разложения, где поведение системы сильно отличается в зависимости от числа учитываемых вириальных коэффициентов. Но, с другой стороны, в области очень большой плотности линейная зависимость свободной энергии от объема не может отвечать действительности.

Поведение свободной энергии непосредственно влияет на ход изотерм (см. Рис. 2). Плотность ρ , при которой нарушается верхняя граница условия (3)

$$\sum_k k \beta_k \rho_0^k = 1, \tag{9}$$

является точкой сингулярности изотермической сжимаемости как для ВУС, так и для уравнения (8), и до этой плотности их изотермы совпадают. Небольшие отличия объясняются конечностью числа частиц N в (8). В термодинамическом пределе эти отличия исчезают, как было показано в работе [34].

При повышении плотности поведение изотерм ВУС и уравнения (8) начинает принципиально от-

личаться. В этой области изотермы (8) являются значительно более пологими по сравнению с изотермами ВУС. Исследования показывают, что в термодинамическом пределе ($N \rightarrow \infty$) давление перестает зависеть от плотности, а зависимость свободной энергии в (7) от объема становится строго линейной.

Постоянство давления указывает на то, что точка ρ в (9) должна считаться точкой сухого насыщенного пара, т.е. принадлежать бинадали, а не спинодали, как считалось ранее. На рисунке 3 показаны кривые конденсации, рассчитанные в соответствии с (9) при учете различного числа вириальных коэффициентов. Там же показаны полученные в численных экспериментах спинодаль и точки бинадали. Полученные кривые лежат ближе к спинодали, но с ростом числа учитываемых вириальных коэффициентов они заметно приближаются к бинадали. К сожалению, ограниченность числа известных вириальных коэффициентов высших порядков, как и значительная погрешность их значений, не позволяют уверенно экстраполировать положение кривой, определяемой условием (9), при $k \rightarrow \infty$.

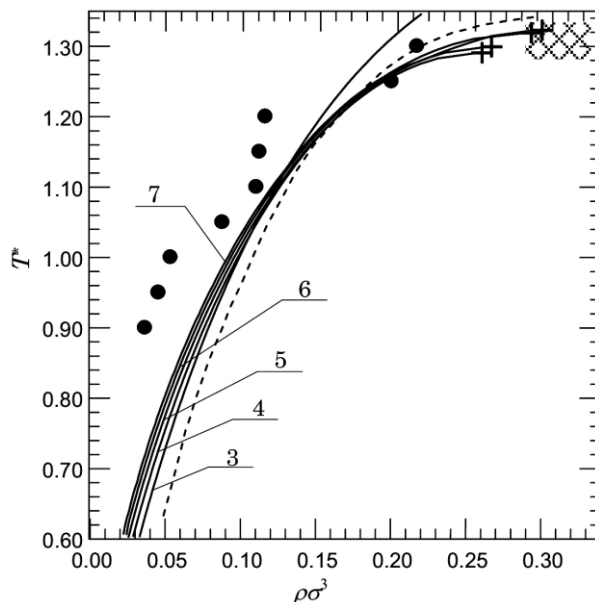


Рис. 3 – Кривые конденсации согласно (9) с учетом различного числа вириальных коэффициентов (номера приводятся на рисунке). Символы (+) показывают соответствующие критические точки, символами (•) обозначены точки бинадали [10], пунктирная кривая соответствует спинодали [8], в заштрихованной прямоугольной области лежат критические параметры, полученные в разных работах [3-11]

4. ВЫВОДЫ

Исследования на примере потенциала Леннард-Джонса в рамках однофазного подхода Гиббса указывают на начало фазового перехода газ-жидкость в точках, где нарушается верхняя граница условия (3). Это же условие ограничивает и область применимости ВУС. При этом проблема расходимости вириального ряда оказывается не связанной ни с конденсацией, ни с областью адекватности ВУС, а значит, лишена физического смысла, по крайней мере, при температурах ниже критической.

К сожалению, использованное для исследований выражение конфигурационного интеграла (4) с учетом (5) тоже имеет серьезные ограничения. При очень большой плотности поведение изотерм и свободной энергии системы не соответствует действительности – отсутствуют признаки жидкого и твердого состояний.

Главная причина такой неадекватности может быть заложена в самой сути группового разложения – это интегрирование всех неприводимых схем в бесконечных пределах. Действительно, при низких температурах известные вириальные коэффициенты старших порядков являются отрицательными, что

исключает правильный учет сил отталкивания. При больших плотностях конфигурационный интеграл должен стремиться к нулю независимо от температуры, а значит, и неприводимые интегралы обязаны зависеть от плотности.

С другой стороны, выводы, сделанные с учетом только первых шести неприводимых интегралов, могут оказаться преждевременными. Возможно, что учет интегралов высших порядков изменит ситуацию. В любом случае, эти вопросы требуют дальнейших серьезных исследований.

Проблема конденсації в однофазній статистиці Гіббса на прикладі потенціалу Леннард-Джонса

М.В. Ушкац

Національний університет кораблебудування ім. адмірала Макарова,
9, пр. Героїв Сталінграду, 54025 Миколаїв, Україна

Розглядається точний вираз для групового розкладання конфігураційного інтегралу системи взаємодіючих частинок. Дослідження цього виразу вказують на початок фазового переходу газ-рідина в точках сингулярності ізотермічної стисливості. Було показано, також, що саме ці точки, а не точки сингулярності віриального ряду, обмежують адекватність віриального рівняння стану. В області великої густини, яка відповідає рідкому та твердому станам, знайдена неадекватність групового розкладання, пов'язана з інтегруванням у нескінчених межах, тобто із незалежністю незвідних інтегралів від густини.

Ключові слова: Конфігураційний інтеграл, Групове розкладання, Віриальне рівняння стану, незвідний інтеграл, Віриальний коефіцієнт.

Condensation Problem of the Gibbs Single-Phase Statistics on the Lennard-Jones Fluid Example

M.V. Ushcats

National University of Shipbuilding, 9, Geroyev Stalingrada avenue, 54025 Mykolayiv, Ukraine

The accurate expression for the cluster expansion of the configuration integral of interacting particles is considered in the paper. The investigations of this expression indicate the beginning of the gas-liquid transition at the singularity points of the isothermal compressibility. It has also been shown that the adequacy boundaries of the virial equation of state correspond to these points, but not the singularity points of virial series. The inappropriate behavior of the cluster expansion has been discovered at the high density regimes, which correspond to the liquid and solid states that may be related to the infinite limits of the cluster integrals, i.e. their independency on density.

Keywords: Configuration integral, Cluster expansion, Virial equation of state, Irreducible integral, Virial coefficient.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. A. Ishihara, *Statistical physics* (New York: Academic Press: 1971).
2. A. Collecchio, W. König, P. Mörters, N. Sidorova, *Commun. Math. Phys.* **299**, 603 (2010).
3. A.Z. Panagiotopoulos, *Int. J. Thermophys.* **15**, 1057 (1994).
4. X. Feng, Z. Li, Z. Guo, *Chinese Sci. Bull.* **45**, 2004 (2000).
5. D.A. Kofke, *J. Chem. Phys.* **98**, 4149 (1993).
6. J.K. Johnson, J.A. Zollweg, K.E. Gubbins, *Mol. Phys.* **78**, 591 (1993).
7. P. Attard, *J. Chem. Phys.* **116**, 9616 (2002).
8. J.J. Nicolas, K.E. Gubbins, W.B. Streett, D.J. Tildesley, *Mol. Phys.* **37**, 1429 (1979).
9. A. Lotfi, J. Vrabec, J. Fischer, *Mol. Phys.* **76**, 1319 (1992).
10. W.Z. Ou-Yang, Z. Y. Lu, T.F. Shi, Z.Y. Sun, L.J. An, *J. Chem. Phys.* **123**, 234502 (2005).
11. H. Watanabe, N. Ito, C.-K. Hu, *J. Chem. Phys.* **136**, 204102 (2012).
12. M. Kac, G.E. Uhlenbeck, P.C. Hemmer, *J. Math. Phys.* **4**, 216 (1963).
13. J.L. Lebowitz, O. Penrose, *J. Math. Phys.* **7**, 98 (1966).
14. R. J. Baxter, *J. Phys. A-Math. Gen.* **13**, L61 (1980).
15. T.D. Lee, C.N. Yang, *Phys. Rev.* **87**, 410 (1952).
16. K. Huang, *Statistical Mechanics* (New York: John Wiley: 1963).

17. R. Balescu, *Equilibrium and Nonequilibrium Statistical mechanics* (New York: John Wiley: 1975).
18. G.N. Sarkisov, *Phys. Usp.* **42**, 545 (1999).
19. G.N. Sarkisov, *Phys. Usp.* **45**, 597 (2002).
20. A.G. Vompe, G.A. Martynov, *J. Chem. Phys.* **106**, 6095 (1997).
21. G.A. Martynov, *Phys. Usp.* **42**, 517 (1999).
22. E.M. Apfelbaum, V.S. Vorob'ev, G.A. Martynov, *J. Chem. Phys.* **127**, 064507 (2007).
23. L.S. Ornstein, F. Zernike, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **17**, 793 (1914).
24. J.E. Mayer, M. Goepfert Mayer, *Statistical Mechanics* (New York: John Wiley: 1977).
25. D.A. Tikhonov, G.N. Sarkisov, *Russ. J. Phys. Chem.* **74**, 470 (2000).
26. I. Charpentier, N. Jakse, *J. Chem. Phys.* **123**, 204910 (2005).
27. N.N. Bogoliubov, *Problems of Dynamic Theory in Statistical Physics* (New York: InterScience: 1962).
28. J.L. Lebowitz, O. Penrose, *J. Math. Phys.* **5**, 841 (1964).
29. A.J. Schultz, D.A. Kofke, *Mol. Phys.* **107**, 2309 (2009).
30. N.F. Carnahan, K.E. Starling, *J. Chem. Phys.* **51**, 635 (1969).
31. G.S. Joyce, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **325**, 643 (1988).
32. R. Hellmann, E. Bich, *J. Chem. Phys.* **135**, 084117 (2011).
33. М.В. Ушкац, *Вісник Харківського Національного Університету ім. В.Н. Каразіна* **1020**, 6 (2012).
34. M.V. Ushcats, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 040601 (2012).