

УДК 530.1 + 532

В. Б. МАГАЛИНСКИЙ, А. Х. КЦОЕВ

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ПРОСТОГО ВЕЩЕСТВА ДЛЯ ОДНОЙ МОДЕЛИ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА

Показано, что в предположении независимости структуры ближнего порядка от деталей межмолекулярного взаимодействия при соответствующем выборе пространственной переменной и внешних параметров радиальная функция плотного вещества в пределах сферы взаимодействия подобна радиальной функции системы твердых сфер (СТС) без притяжения. Как следствие этого результата, получено простое по форме и физически наглядное уравнение состояния и с его помощью рассчитан ряд термодинамических характеристик. Результаты расчета сравниваются с экспериментом.

1. Рассматривается классическая равновесная система из  $N$  одинаковых попарно взаимодействующих молекул в объеме  $V$  при температуре  $\theta$ .

Внутренняя энергия  $E$  и давление  $P$  такой системы, если она пространственно однородна, определяются известными формулами (ср., например, [1], гл. II):

$$\frac{1}{N} \left( E - \frac{3}{2} N \theta \right) \equiv u_1 = \frac{1}{2v} \int_0^{\infty} \Phi(\omega) g(\omega) d\omega, \quad (1)$$

$$P - \frac{\theta}{v} \equiv p_1 = - \frac{1}{2v^2} \int_0^{\infty} \omega \Phi'(\omega) g(\omega) d\omega, \quad (2)$$

$v = V/N$  — удельный объем,  $\Phi(\omega)$  и  $g(\omega)$  — потенциал взаимодействия и радиальная функция в зависимости от переменной  $\omega = 4\pi r^3/3$ ,  $r$  — взаимное расстояние молекул.

В качестве внешних параметров выберем удельный объем  $v$  и удельную конфигурационную энтропию  $\sigma$ :

$$\sigma = (S - S_{ид})/Nk, \quad (3)$$

$S_{ид}$  — энтропия идеального газа.

Если  $\psi_1 = N^{-1}(\Psi - \Psi_{ид})$ , где  $\Psi_{ид}$  — свободная энергия идеального газа, то

$$p_1 = -(\partial\psi_1/\partial v)_\theta, \quad u_1 = \psi_1 - \theta(\partial\psi_1/\partial\theta)_v = \psi_1 + \theta\sigma. \quad (4)$$

Отсюда для конфигурационных составляющих термодинамических величин следует

$$p_1 dv = \theta d\sigma - du_1, \quad p_1 = -\partial u_1(v, \sigma)/\partial v, \quad \theta = \partial u_1(v, \sigma)/\partial \sigma. \quad (5)$$

Из (1) и (2) после замены  $\omega = xv$ ,  $g(xv; v, \sigma) = \Gamma(x; v, \sigma)$  получим

$$u_1(v, \sigma) = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \Phi(xv) \Gamma(x, v, \sigma) dx, \quad (1')$$

$$p_1(v, \sigma) = -\frac{1}{2} \int_0^{\infty} x\Phi'(xv) \Gamma(x, v, \sigma) dx. \quad (2')$$

Отсюда вследствие  $p_1 = -(\partial u_1/\partial v)_\sigma$  в (5) получаем

$$\int_0^{\infty} \Phi(xv) \frac{\partial \Gamma(x, v, \sigma)}{\partial v} dx = 0. \quad (6)$$

Найденное соотношение (6) связывает зависимости радиальной функции от внешних условий  $(v, \sigma)$  и от взаимодействия  $(\Phi)$  внутри сферы действия, где  $\Phi \neq 0$ .

Известно, что для конденсированного вещества радиальная функция определяется в основном наличием сферически-симметричных сил отталкивания. Иначе говоря, основные характеристики ближнего порядка имеют статистико-геометрическое происхождение и не зависят от конкретного вида взаимодействия (см., например, [1], гл. III). На это обстоятельство особое внимание обращал Бернал [2].

В силу приведенных соображений на первом этапе исследования естественно предположить независимость радиальной функции от вида взаимодействия.

При этом предположении соотношение (6) выполняется при произвольных  $\Phi(\omega)$ , следовательно,

$$\Gamma(x, v, \sigma) = \Gamma_s(x, \sigma). \quad (6')$$

Полученный результат означает, что при особом выборе пространственной переменной,  $x = 4\pi r^3/3v$  и внешних параметров,  $v$  и  $\sigma$ , радиальная функция реальной системы внутри сферы действия подобна радиальной функции  $\Gamma_s$  системы твердых сфер. При этом конфигурационная энтропия  $\sigma$  является именно таким внешним параметром, который характеризует степень упорядоченности микроструктуры системы.

Итак, формула (6') выражает закон, по которому СТС моделирует микроструктуру реального вещества, и позволяет найти, согласно (1'), (2') и (5), его термодинамические функции, если решена проблема твердых сфер.

2. Поэтому, прежде чем приступить к исследованию реальной системы, мы рассмотрим моделирующую СТС, для которой

$$\Phi(\omega) = \Phi_s(\omega) = \begin{cases} \infty, & \omega \leq \omega_s = 4\pi a_s^3/3; \\ 0, & \omega > \omega_s, \end{cases} \quad (7)$$

$a_s$  — диаметр сферы. Относящиеся к этому случаю величины будем отмечать индексом  $s$ .

Такая система (а с нею и реальное вещество) удовлетворительно описывается простейшей моделью первого координационного слоя:

$$\Gamma_s(x, \sigma) = \begin{cases} g_0(\sigma), & x_1(\sigma) < x < x_2(\sigma); \\ 0, & x < x_1, x > x_2 \end{cases} \quad (8)$$

Теперь приступим к определению структурных параметров  $g_0$ ,  $x_1$  и  $x_2$ .

Так как термодинамические свойства СТС, как видно из (7), не зависят от температуры, СТС имеет одну термодинамическую степень свободы, т. е. один независимый внешний параметр, так что  $v$  и  $\sigma$  зависят друг от друга:  $v = v_s(\sigma)$  или  $\sigma = \sigma_s(v)$ . Последнее соотношение означает, что микроструктура СТС имеет чисто геометрическое (или плотностное) происхождение. Согласно (7), радиальная функция СТС исчезает при  $r < a_s$ , или при  $\omega < \omega_s$ . Отсюда находим

$$x_1(\sigma) = \omega_s / v_s(\sigma). \quad (9)$$

Для определения структурного параметра  $x_2(\sigma)$  примем, что число молекул в первом координационном слое (первое координационное число) постоянно:

$$z = g_0(x_2 - x_1) = \text{const.} \quad (10)$$

Отсюда находим

$$x_2(\sigma) = \frac{\omega_s}{v_s(\sigma)} + \frac{z}{g_0(\sigma)}. \quad (9')$$

Явный вид функций  $v_s(\sigma)$  и  $g_0(\sigma)$  определяется уравнением состояния СТС, т. е. зависимостью их объема от давления.

Из уравнения второго начала термодинамики для СТС (5), где  $u_1 = 0$ , и из теоремы вириала Клаузиуса (2), где  $\Phi$  дано (7) (см. [1], гл. V, § 5), вытекают соотношения

$$\rho_1 v / \theta = v d\sigma / dv \equiv f_s(v) = (\omega_s / 2v) g_0, \quad (11)$$

которые позволяют выразить все структурные параметры модели (8) через уравнение состояния СТС и тем проверить справедливость (8).

Поскольку нас интересует плотное вещество, рассмотрим СТС вблизи плотной упаковки, когда  $v \rightarrow v_{s0} = a_0^3 / \sqrt{2}$ ,  $z = 12$ . В этом случае сфера, проходящая через середину первого координационного слоя, ограничивает удельный объем молекулы:

$$(\omega_1 + \omega_2) / 2 = \bar{x}v, \quad \bar{x} = (x_1 + x_2) / 2 = \text{const.} \quad (12)$$

Используя (12), (9') и (11) и фиксируя  $\bar{x}$  при  $f_s \rightarrow \infty$ , получим из модели (8) уравнение состояния СТС в виде

$$f_s(v) = (z/4)(\gamma - 1)^{-1}, \quad \gamma = v/v_{s0}. \quad (13)$$

Строгий геометрический анализ конфигурационного интеграла СТС, выполненный в [3], приводит к результату

$$f_s(v) = d(\gamma - 1)^{-1} \quad (\gamma \rightarrow 1), \quad (13')$$

где  $d$  — размерность пространства.

Сравнение (13) и (13') при  $z = 12$  и  $d = 3$  показывает, что формула (8) правильно описывает структуру первого координационного слоя СТС при большой плотности. В пределе больших разрежений (13) дает (по-видимому, случайно) для второго вариального коэффициента СТС значение  $3v_{s0} = 3a_s^3 / \sqrt{2}$ , весьма близкое к точному значению  $\omega_s / 2 = 2\pi a_s^3 / 3$ .

Таким образом, полученные для СТС результаты оправдывают использование простейшего формфактора (8) в широком интервале значений плотности.

Наконец, из (13) и (11) находим явный вид функций  $v_s(\sigma)$  и  $g_0(\sigma)$ :

$$v_s(\sigma) = v_{s0}\gamma(\sigma), \quad g_0(\sigma) = \frac{\sigma v_{s0}}{\omega_s} \frac{\gamma}{\gamma-1}, \quad \gamma = (1 - e^{\sigma/3})^{-1}. \quad (14)$$

3. Для реального вещества потенциал взаимодействия зададим в общепринятой форме

$$\Phi(\omega) = \frac{\varepsilon}{m-n} [n(\omega_0/\omega)^m - m(\omega_0/\omega)^n], \quad (15)$$

$\omega_0 = 4\pi r_0^3/3$  — положение,  $\varepsilon_0$  — глубина потенциальной ямы,  $n=2$ ,  $3 \leq m \leq 4$  (см. [1], стр. 30). Эффективный диаметр молекулы  $a$ ,  $\Phi(a) = 0$  выражается через  $r_0$ :

$$a = r_0 (n/m)^{1/(m-n)}. \quad (16)$$

При  $m \rightarrow \infty$  и в отсутствие второго слагаемого (15) описывает СТС с диаметром  $a_s = a$  (ср. (7)).

Подставляя (15), (8) в (11) и используя (9) и (9'), находим термодинамические функции реального вещества:

$$u_1/\varepsilon_0 \equiv u(\rho, \sigma) = a_m(\sigma)\rho^m - a_n(\sigma)\rho^n, \quad \rho = r_0^3/v\sqrt{2}; \quad (17)$$

$$a_m(\sigma) = \frac{nf_s(\sigma)\gamma^m(\sigma)}{|m-n|(m-1)} \left[ 1 - \left( 1 + \frac{z}{2f_s} \right)^{1-m} \right], \quad \gamma = \alpha_s^{-3} 2^{1/2} v_s, \quad (18)$$

$a_n$  получается из  $a_m$  перестановкой  $m$  и  $n$ ;

$$(r_0^3/\varepsilon_0 \sqrt{2}) p_1 \equiv p = \rho^2 (\partial u / \partial \rho)_\sigma, \quad \theta/\varepsilon_0 \equiv T = (\partial u / \partial \sigma)_\rho. \quad (5')$$

В формулах (17) и (18) для средней энергии взаимодействия в явном виде выделено влияние коллективных эффектов статистико-геометрического происхождения (они определяют зависимости  $f_s(\sigma)$  и  $\gamma(\sigma)$  для СТС) и влияния закона взаимодействия, который определяет конкретный вид коэффициентов  $a_{m,n}(f_s, \gamma)$  и зависимость от плотности  $\rho$ .

Полагая в (18) в соответствии с (7)  $a_n = 0$ ,  $m \rightarrow \infty$ , получаем из (17), (18) и (5') соотношения (11) для СТС.

4. Детальный расчет термодинамических свойств по предлагаемой схеме, требующий использования численных методов, в этой работе не приводится. Мы ограничимся лишь теми общими результатами, которые могут быть получены непосредственным анализом исходных (17) и (18).

Основное состояние ( $T=0$ ,  $P=0$ ). Этому состоянию реальной системы соответствует плотноупакованное состояние моделирующей СТС, и необходимо пользоваться (14) при  $\gamma \rightarrow 1$ , когда  $g_0 \rightarrow \infty$ ,  $\sigma \rightarrow -\infty$ . Согласно (17), (18) и (5'):

$$T = 0, \quad u(\rho) = \frac{z}{2(m-n)} (n\rho^m - m\rho^n). \quad (17')$$

Из условия  $p = \rho^2 (\partial u / \partial \rho) = 0$  получаем  $\rho = 1$ , т. е., согласно (17), удельный объем в основном состоянии равен  $v_0 = r_0^3/\sqrt{2}$ , и атомы образуют гранецентрированную кубическую решетку (см. [4], гл. 8).

При этом потенциальная энергия в расчете на атом равна  $u_{10} = -\epsilon_0 u_0 = -z\epsilon_0/2$ ,  $z=12$ . Удельная конфигурационная теплоемкость (в единицах постоянной Больцмана  $k$ )  $c_V = T/(\partial^2 u/\partial \sigma^2)$  при  $T=0$  равна

$$c_{v0} = \begin{cases} \frac{3}{2}, & m < \infty; \\ 3, & m = \infty. \end{cases} \quad (19)$$

Этот результат согласуется с теоремой вириала, поскольку при  $m < \infty$  энергия взаимодействия квадратична, а при  $m = \infty$  линейна относительно смещения атомов от их положения равновесия. В используемом подходе этот результат получается как прямое следствие статистико-геометрических соотношений СТС (13) и (13').

В последующих расчетах используется потенциал взаимодействия (15) с  $n=2$ ,  $m=3$ .

Такой выбор  $m$ , при его реалистичности, обусловлен исключительно соображениями математической простоты. Подставляя в (18)  $f_s$  из (13), а  $\gamma$  из (14) и фиксируя  $z=12$ , получим

$$u = 6\rho(2t^2 - 3t), \quad t = \rho[1 - \exp(2\sigma/3)]^{-1}; \quad (17'')$$

$$\rho = 36\rho^2(t^2 - t), \quad T = 4(t - \rho)(4t^3 - 3t^2). \quad (20)$$

Несколько более сложные формулы при  $n=2$ ,  $m=4$  (потенциал Ленарда-Джонса) приводят к близким результатам, но требуют громоздкого анализа и поэтому здесь не рассматриваются.

Линия Бойля и закон единичной сжимаемости. Линия Бойля определяется равенством нулю конфигурационного давления,  $p=0$ . При этом полное давление  $P$  равно газокINETическому значению и сжимаемость  $PV/N\theta=1$ . Поэтому в литературе линия Бойля называется еще линией единичной сжимаемости. Из (20) следует, что на линии Бойля  $p=0$ ,  $t=1$  и

$$T = 4(1 - \rho). \quad (21)$$

Таким образом, линия Бойля — прямая на плоскости  $(\rho, T)$ . Подобная линейная зависимость действительно была совсем недавно обнаружена на опыте для большой группы веществ и получила название закона *единичной сжимаемости*. Насколько известно, этот закон до сих пор не был теоретически обоснован (см. [5, 6]).

Интерполяция опытных данных к  $T=0$ , выполненная в [5], дает для  $\rho_{T=0}$  значение плотности кристаллического состояния при нулевом давлении, т. е. в используемых нами единицах  $\rho=1$  в согласии с (21). При  $\rho \rightarrow 0$  линия Бойля заканчивается точкой Бойля. Экспериментальное значение приведенной температуры Бойля

$$T_{f=0} = T_B^{\text{эксп}} = 3,4 [5], \text{ а из (21) } T_B = 4,0.$$

Разумеется, результаты, полученные с помощью предложенной схемы для разреженного вещества, не могут претендовать на высокую точность. Скорее (21) следует рассматривать как теоретическое обоснование закона единичной сжимаемости при больших плотностях и низких температурах, где пока отсутствуют результаты прямых измерений.

Параметры критической точки. Окрестность критической точки может быть исследована аналитически благодаря тому, что здесь из-за большого численного множителя в формуле (20) для  $\rho$ ,  $|t-1| \ll 1$ . Поэтому положим  $t=1+\tau$  и линеаризируем (20) относи-

тельно  $\tau$ , считая  $|\tau| \ll 1$  (последующий расчет  $\tau$  подтверждает справедливость этого допущения).

Тогда

$$\rho = 36\rho^2\tau, \quad \tau = [T - 4(1 - \rho)][4 + 20(1 - \rho)]^{-1}. \quad (20')$$

Вводя полное давление  $P = p + \rho T$ , получим из (20) для плотности кубическое уравнение

$$36\rho^3 + 4(T - 9)\rho^2 + (6T + 5P)\rho - 6P = 0, \quad (22)$$

из которого обычным образом следуют уравнения для параметров критической точки:

$$\rho_c = (1/3) - (T_c/27); \quad P_c = 6\rho_c^3; \quad 108\rho_c^2 = 6T_c + 5P_c. \quad (23)$$

Корни этой системы приближенно равны

$$\rho_c \cong 0,3; \quad T_c \cong 1,30; \quad P_c \cong 0,12; \quad P_c/\rho_c T_c = 0,31. \quad (24)$$

Подставляя  $\rho_c$  и  $T_c$  из (24) в (20'), находим  $\tau = -0,05$ , что оправдывает линеаризацию (20'). С той же степенью точности, согласно (17) и (16), для единицы объема получаем

$$v_0 = r_0^3/\sqrt{2} = 3a^3/2\sqrt{2} \cong 1,06a^3 \cong a^3, \quad (25)$$

т. е.  $\rho_c \cong 1/v^* = \rho_0^*$ , где  $v^* = v/a^3$  — приведенный удельный объем; согласно (5'),  $T = T^*$  — приведенная температура.

Экспериментальные значения приведенных значений соответствующих критических параметров равны (см., например, [4], табл. 18)

$$\rho_c^* = 0,32; \quad T_c^* = 1,28; \quad P_c^* = 0,12; \quad P_c^*/\rho_c^* T_c^* = 0,29. \quad (24')$$

Сравнение (24) и (24') говорит о количественном согласии результатов теории и эксперимента. Во всяком случае результаты предлагаемой теории гораздо лучше соответствуют действительности, чем результаты родственных ей решеточных теорий (см. [4], табл. 18). Численный расчет всех равновесных свойств, естественно, выходит за рамки настоящей статьи.

Предлагаемый метод моделирования ближнего порядка, основанный на независимости его основных структурных параметров от вида взаимодействия, дает удовлетворительное описание по крайней мере тех равновесных свойств плотного вещества, которые определяются первыми производными термодинамического потенциала по термическим переменным — энтропии или температуре. Вторые производные (при постоянной плотности), характеризующие теплоемкость  $c_V$ , определяются флуктуациями энергии (или энтропии), т. е. не столько самими структурными параметрами, сколько их флуктуациями, которые в предлагаемой схеме явно не учитываются. Поэтому исследование калорических свойств, во всяком случае в критической области, требует специального рассмотрения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Фишер И. З. Статистическая теория жидкостей. М., Физматгиз, 1961.
2. Bernal J. D., King S. V. Rev. roumaine phys., 11, No. 9—10, 783, 1966.
3. Salzburg Z., Wood W. J. Chem. Phys., 37, 798, 1962.
4. Хилл Т. Статистическая механика. М., ИЛ, 1960.
5. Holleran E. M. J. Chem. Phys., 47, 5318, 1967.
6. Holleran E. M. J. Chem. Phys., 49, 39, 1968; Holleran E. M., Gerard G. J. J. Phys. Chem., 73, 525, 1969; 73, 528, 1969.