

УДК 536.75

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ АРГОНА ПРИ БОЛЬШИХ ПЛОТНОСТЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ

П. Н. Николаев, Е. В. Щурова, Г. В. Моисеева

(кафедра квантовой статистики и теории поля)

Получено аналитическое выражение для уравнения состояния однородной фазы аргона при больших плотностях и температурах на основе метода асимптотических разложений, которое хорошо согласуется с экспериментальными данными, а также с расчетами по методу Монте-Карло в пределах их точности.

1. Введение

Количественная теория уравнений состояния за последние годы позволила получить исключительно точные результаты для ряда модельных систем (твердые сферы, мягкие сферы), что дает возможность существенно улучшить уравнения состояния для систем с потенциалом взаимодействия Леннарда-Джонса и другими двухчастичными потенциалами. Построение новых уравнений состояния таких систем наиболее естественно вести с использованием асимптотических разложений, которые в свою очередь должны включать в себя методы ускоренной сходимости рядов теории возмущений [1].

Асимптотические разложения являются наиболее последовательным подходом к построению уравнений состояния, так как позволяют согласовать высокую точность описания, которая обеспечивается использованием методов ускоренной сходимости, с учетом известных в настоящее время точно полученных результатов для рассматриваемых систем. Высокие требования, которые при этом предъявляются к основному приближению, например для систем с потенциалом взаимодействия Леннарда-Джонса, обуславливаются высокой точностью полученных в настоящее время уравнений состояния системы мягких сфер [2].

В настоящей работе решается задача получения аналитического выражения для уравнения состояния системы с леннард-джонсовским потенциалом взаимодействия между частицами на основе использования метода асимптотических разложений. Предлагаемый подход легко обобщается на другие типы двухчастичных взаимодействий.

2. Метод асимптотических разложений

Метод асимптотических разложений основывается на выделении главной асимптотики в уравнении состояния для рассматриваемой области фазовой диаграммы. В этом случае свободная энергия системы F представляется в виде

$$F = F_0 + F_1, \quad (1)$$

где F_0 — главная асимптотика, допускающая разложение по одному либо двум параметрам (плотность,

обратная температура либо их функциональные комбинации), F_1 — конечный ряд (или функция от конечного ряда) степеней тех же параметров. Число членов в F_1 определяется, как правило, возможностями вычислительной техники. Вид функции F_1 зависит от характера используемого метода ускоренной сходимости, который в свою очередь следует выбирать с учетом типа гамильтониана системы и исследуемой области фазовой диаграммы.

Как показано в работе [1], во многих случаях рационально выбрать F_1 в виде

$$F_1 = -NkTm \ln q(T, v), \quad (2)$$

где N — число частиц в системе, $v = V/N$ — объем, приходящийся на одну частицу, T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана, $m = z/2$ — половина эффективного числа ближайших соседей, $q(T, v)$ — искомый конечный ряд (при точном решении задачи — бесконечный), определяемый по конечному числу членов асимптотического разложения.

3. Система с потенциалом Леннарда-Джонса

Рассмотрим систему N одинаковых частиц, находящихся в объеме V при температуре T и взаимодействующих друг с другом посредством парного потенциала Леннарда-Джонса

$$\Phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (3)$$

где ϵ , σ — параметры потенциала, r — расстояние между частицами. Для системы с потенциалом Леннарда-Джонса (3) известны первые пять вириальных коэффициентов. При $T \rightarrow \infty$ данная система с высокой степенью точности может быть аппроксимирована с точки зрения ее термодинамического поведения системой с потенциалом мягких сфер

$$\Phi_0(r) = 4\epsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12}. \quad (4)$$

Систему с потенциалом мягких сфер (4) мы выбираем в качестве базовой и она определяет свободную энергию главной асимптотики:

$$F_0 = -kT \ln Z_0, \quad Z_0 = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \exp \left(-\frac{H_0}{kT} \right) dp_1 \dots dp_N dr_1 \dots dr_N, \quad (5)$$

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi_0(|r_i - r_j|). \quad (6)$$

Здесь m — масса частицы. Главная асимптотика для давления согласно [2] будет иметь вид

$$p_0 = -\frac{\partial F_0}{\partial V} = \frac{NkT}{V} (1 + B_2 y + B_3 y^2 + B_4 y^3 + B_5 y^4 \omega(y)), \quad (7)$$

где

$$\omega = \frac{1 + 0,6764y}{1 + 0,1440y},$$

$$y = \frac{N\sigma^3}{V}, \quad B_i = B_{i0} \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right)^{(i-1)/4}, \quad (8)$$

B_{i0} — числовые коэффициенты.

Для вычисления функции F_1 используем известные пять вириальных коэффициентов разложения системы с потенциалом взаимодействия Ван-дер-Ваальса C_i [1]. В (2) ищем $q(T, v)$ в виде

$$q(T, v) = 1 - b_2 y - b_3 y^2 - b_4 y^3 - b_5 y^4. \quad (9)$$

С учетом (2) и (9) соотношение (1) принимает вид

$$F = F_0 - NkTm \ln (1 - b_2 y - b_3 y^2 - b_4 y^3 - b_5 y^4). \quad (10)$$

Разложение (10) в пределе малых плотностей позволяет выразить b_i через вириальные коэффициенты системы с потенциалом взаимодействия Леннарда-Джонса, а также вириальные коэффициенты системы мягких сфер:

$$\begin{aligned} b_2 &= D_2/m, \quad b_3 = D_3/2m - b_2^2/2, \\ b_4 &= D_3/3m - b_2 b_3 - b_2^3/3, \\ b_5 &= D_5/4m - b_2 b_4 - b_2^2/2 - b_2^2 b_3 - b_2^4/4, \end{aligned} \quad (11)$$

где

$$D_i = C_i - B_i. \quad (12)$$

Наряду с системой мягких сфер (4) в качестве основного приближения можно в данном подходе использовать и системы других типов, например

$$\Phi_0^1 = \begin{cases} 4\varepsilon [(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6], & 0 < r < \sigma, \\ 0, & r > \sigma, \end{cases} \quad (13)$$

либо

$$\Phi_0^2 = \begin{cases} 4\varepsilon [(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6] + \varepsilon, & 0 < r/\sigma < 2^{(1/6)}, \\ 0, & r/\sigma > 2^{(1/6)}. \end{cases} \quad (14)$$

В последних двух случаях следует использовать вариационный принцип при определении базисного выражения для свободной энергии. Несложно видеть, что данный подход допускает обобщение и на многочастичные взаимодействия.

Целью нашей работы является построение уравнений состояния при высоких температурах, поэтому в качестве основного приближения берем систему мягких

сфер. Дифференцируя свободную энергию (10) по объему при учете (4)–(7), находим выражение для давления:

$$p = \frac{NkT}{V} \left(1 + B_2 y + B_3 y^2 + B_4 y^3 + B_5 y^4 \omega(y) + \frac{m(b_2 y + 2b_3 y^2 + 3b_4 y^3 + 4b_5 y^4)}{1 - b_2 y - b_3 y^2 - b_4 y^3 - b_5 y^5} \right). \quad (15)$$

Полученное аналитическое выражение позволяет по заданным значениям температуры и плотности найти величину давления.

4. Уравнение состояния однородной фазы аргона

Выбор в качестве основного приближения системы мягких сфер (4) дает нам основание полагать, что полученное выражение для давления (15) будет хорошо описывать фазовую диаграмму однородной фазы аргона при высоких температурах. Для этой области температур в наибольшей степени исследована изотерма $t = 55^\circ\text{C}$ (или $328,15\text{ K}$, $kT/\varepsilon = 2,74$), для которой измерения были проведены еще Бриджменом в 1935 г. (на рис. 1 данные Бриджмена обозначены как кривая 1: здесь дана зависимость $\varphi = p\sigma^3/kT$ от приведенной плотности $\tau = \rho\sigma^3$). При этой же температуре были проведены расчеты методом Монте-Карло для системы с потенциалом Леннарда-Джонса, результаты которых заметно отличаются от данных Бриджмена, если использовать стандартные значения постоянных σ и ε , определенные для аргона по второму вириальному коэффициенту (кривая 2 на рис. 1).

На первом этапе расхождение данных машинного эксперимента с данными Бриджмена объяснялось неточностью в исследованиях последнего. В начале 1960-х гг. Лар и Эверсоул экспериментально исследовали кривую плавления аргона вплоть до давления в 18 000 атм, проведя при этом измерения объема. Интерполирование данных Лара и Эверсоула к температуре 328,15 K показало, что при давлении 14 500 атм плотность должна быть на 4,8% выше, чем у Бриджмена. Этот результат Лара и Эверсоула, изображенный на рис. 1 точкой, практически совпадает с проведенными нами расчетами по формуле (15) при учете (8), (11), (12) и $z = 12$ [1] (кривая 3 на рис. 1).

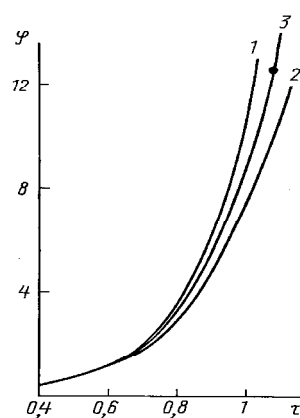


Рис. 1

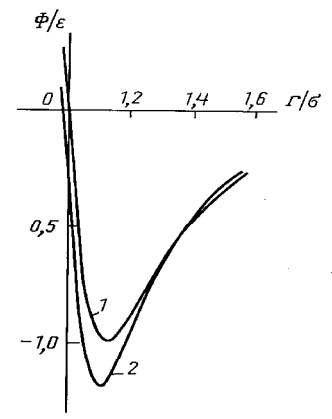


Рис. 2

Измерения, проведенные впоследствии Ван-Витценбергом, показали, что необходимо дальнейшее увеличение плотности однородной фазы при фазовом переходе; в результате рассогласование между данными машинного эксперимента (кривая 2) и данными измерений для аргона уменьшается (см. также [4, 5]).

Для дальнейшего уменьшения рассогласования наряду с двухчастичными взаимодействиями стали учитывать и трехчастичные, а также квантовые эффекты [6].

С нашей точки зрения положение, сложившееся в теории неупорядоченной фазы аргона, соответствует тому состоянию, которое было при исследовании поведения однородной фазы системы твердых сфер до появления работы Эрпикеба и Вуда [7], где уравнение состояния рассчитывалось методом молекулярной динамики при учете значительно большего числа частиц, чем раньше: существовало большое число уравнений состояния, с одинаковой степенью точности описывающих данные машинного эксперимента. В дальнейшем число таких уравнений значительно сократилось, а после расчетов, сделанных Рензбургом, восьмого вириального коэффициента для системы твердых сфер [8] можно говорить практически об однозначном определении уравнения состояния.

Сравнение наших расчетов для уравнений состояния системы твердых сфер [9] с данными машинного эксперимента с различным числом частиц, а также сравнение полученного нами уравнения состояния по формуле (15) с результатами расчетов по методу Монте-Карло позволяют утверждать, что результаты для систем с потенциалом Леннарда-Джонса, полученные по методу Монте-Карло, с увеличением числа частиц претерпят некоторые изменения. Эти изменения могут быть в пределах нескольких процентов, но они будут существенны для дальнейших расчетов с учетом квантовых эффектов и многочастичных сил. При этом роль последних, по-видимому, уменьшится, как это имело место при последовательном учете корреляций в теории твердого тела [10].

Представим выражение для свободной энергии в виде функционального разложения [1]:

$$F = F_0 + NkT \sum_{k \geq 2} \frac{1}{k-1} F_k, \quad (16)$$

которое используем для кристаллической фазы. Выберем в качестве F_0 свободную энергию системы в приближении самосогласованного поля с исключенным самовоздействием; F_i тогда будут соответствующими членами разложения [1]. Выражение (16) можно преобразовать с помощью введения эффективного потенциала взаимодействия Φ^{ef} таким образом, что точное

выражение для свободной энергии получится лишь при учете взаимодействия ближайших соседей. На рис. 2 приведены потенциал Леннарда-Джонса (3) (кривая 1) и эффективный потенциал, который слабо зависит от температуры и плотности (кривая 2). Непосредственно видно сходство между потенциалом Φ^{ef} и «реалистическим» потенциалом, введенным в работе [6] для согласования данных, полученных по методу Монте-Карло, с экспериментальными данными. Это, по существу, еще раз показывает, что для получения точных результатов в системах с потенциалом взаимодействия Леннарда-Джонса необходимо учитывать существенно большее число частиц. Эта проблема особенно актуальна для дальнедействующей части потенциала взаимодействия.

Введение на основе выражения (16) эффективного потенциала взаимодействия Φ^{ef} позволяет соответствующим образом изменить соотношения (4), (13), (14), определяющие базисные системы, и с высокой степенью точности описать уравнения состояния аргона при более низких температурах [11, 12].

Таким образом, имеющиеся экспериментальные данные и данные машинного эксперимента показывают, что полученное в аналитическом виде уравнение состояния (15) хорошо описывает при высоких температурах однородную фазу аргона. Учет в этой области квантовых эффектов и многочастичных сил не приведет к существенным изменениям, по крайней мере в пределах точности имеющихся экспериментальных данных.

Литература

1. Базаров И.П., Николаев П.Н. Новые методы в теории систем многих частиц. М., 1995.
2. Николаев П.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1996. № 5. С. 25 (Moscow University Phys. Bull. 1995. No.5).
3. Физика простых жидкостей. Экспериментальные исследования. М., 1973. С. 376.
4. Стишов С.М., Макаренко И.Н., Иванов В.А., Федосимов В.И. // Письма в ЖЭТФ. 1970. 11. С. 22.
5. Стишов С.М., Федосимов В.И. // Письма в ЖЭТФ. 1971. 14. С. 326.
6. Barker J.A., Henderson D. // Rev. Mod. Phys. 1976. 48. P. 587.
7. Erpeaback J.J., Wood W.W. // J. Stat. Phys. 1984. 35. P. 321.
8. Janse van Rensburg E.J. // J. Phys. A: Math. Gen. 1993. 26. P. 4805.
9. Николаев П.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1995. № 5. С. 21 (Moscow University Phys. Bull. 1995. No.5. P. 19).
10. Николаев П.Н. // Изв. вузов, Физика. 1977. № 3. С. 144.
11. Morris E.C., Wylie R.G. // J. Chem. Phys. 1980. 73, No.3. P. 1359.
12. Seldam C.A., Biswas S.N. // J. Chem. Phys. 1991. 94, No.3. P. 2130.

Поступила в редакцию
21.03.97