

УДК 536.7

ДВУХЧАСТИЧНАЯ ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ ТВЕРДЫХ СФЕР

О. П. Николаева

(кафедра квантовой статистики и теории поля)

E-mail: nikolaev@phys.msu.ru

Получено новое выражение для двухчастичной функции распределения многокомпонентной системы твердых сфер. При этом используется метод ускоренной сходимости рядов теории возмущений и точно известные коэффициенты разложения в ряд по степеням плотности. Для двухкомпонентных и трехкомпонентных смесей данное уравнение хорошо описывает имеющиеся экспериментальные данные. В случае однокомпонентной системы найденная функция переходит в выражение, описывающее радиальную функцию распределения во всей области изменения плотностей с точностью машинного эксперимента.

Система твердых сфер обычно используется как основное приближение в теории как простых, так и более сложных жидкостей. То есть она является нулевым приближением теории возмущений при наличии более сложных потенциалов взаимодействия [1]. Если для однокомпонентных твердых сфер фазовая диаграмма достаточно проста, то для двухкомпонентных и, тем более, многокомпонентных систем структура ее существенно более сложная. В последние годы эти диаграммы стали предметом пристального теоретического и экспериментального исследования [2, 3].

При построении теории возмущений необходимо знать не только свободную энергию, но и двухчастичную функцию распределения базовой системы. В однокомпонентном случае существует достаточно много уравнений, дающих выражение для двухчастичной функции распределения. Изначально они восходят к решению уравнения Перкуса–Йевики [4]. Как известно, оно допускает обобщение на случай многокомпонентных систем [5]. Но решение уравнения Перкуса–Йевики не является термодинамически согласованным.

В качестве решения данной проблемы для однокомпонентных систем твердых сфер был предложен метод, который основан на использовании известных коэффициентов разложения двухчастичной функции распределения в ряд по степеням плотности и метода ускорения сходимости рядов теории возмущений [6]. Этот подход позволяет получить термодинамически согласованное выражение, не применяя интерполяционную процедуру [7–14]. В настоящей работе используется подход, предложенный в [6], для многокомпонентных систем.

При построении выражения для радиальной функции распределения необходимо знать уравнение состояния системы твердых сфер. Для смесей оказались удобными параметры, введенные Ро-

зенфельдом [15, 16]: это приведенная плотность, а также взвешенные радиус, площадь поверхности и объем твердых сфер.

Таким образом, все уравнения состояния содержат только четыре параметра. В случае однородной системы эти уравнения переходят в уравнение Карнахана–Старлинга [14], зависящее от одной приведенной плотности. В асимптотическом пределе малых плотностей здесь точно воспроизводятся лишь первые три вириальных коэффициента. Это относится как к односортовым, так и к многосортным системам.

Расчет вириальных коэффициентов для реальных систем является сложной задачей. У односортовой системы твердых сфер в настоящее время известны первые девять вириальных коэффициентов [17, 18]. Для многосортных систем задача существенно усложняется. Поэтому при получении уравнения состояния необходим эффективный способ улучшения сходимости рядов по теории возмущений. В настоящей работе используется метод, который позволил найти уравнение состояния односортовой системы твердых сфер с точностью машинного эксперимента как для стабильной, так и метастабильной фаз уже при учете четырех вириальных коэффициентов [19]. Это уравнение состояния определяет контактное значение радиальной функции распределения. Его мы и используем для получения двухчастичной функции распределения.

Рассмотрим систему, состоящую из твердых сфер M различных сортов с числом частиц $N = \sum_{i=1}^M N_i$, где N_i — число частиц одного сорта ($i = 1, \dots, M$), находящихся в макроскопическом объеме V при температуре T . Пусть $x_i = N_i/N$ — концентрация частиц i -го сорта. Тогда выражение для свободной энергии системы может быть пред-

ставлено в виде

$$F = F_0 + kTN \sum_{i=2}^M B_i \rho^{i-1} / (i-1), \quad (1)$$

где $\rho = N/V$, F_0 — свободная энергия идеального газа, B_i — вириальные коэффициенты, определенные соотношениями [20]

$$\begin{aligned} B_2 &= \sum_{i_1, i_2=1}^M x_{i_1} x_{i_2} B_{i_1 i_2}, \\ B_3 &= \sum_{i_1, i_2, i_3=1}^M x_{i_1} x_{i_2} x_{i_3} B_{i_1 i_2 i_3}, \\ B_4 &= \sum_{i_1, i_2, i_3, i_4=1}^M x_{i_1} x_{i_2} x_{i_3} x_{i_4} B_{i_1 i_2 i_3 i_4}, \\ &\dots \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь $B_{i_1 i_2}$ — второй вириальный коэффициент чистой компоненты i_j , $B_{i_1 i_2}$ ($i_1 \neq i_2$) — второй вириальный коэффициент, учитывающий взаимодействие между частицей сорта i_1 и частицей сорта i_2 . Аналогично $B_{i_1 i_2 i_3}$ представляют собой третьи вириальные коэффициенты чистых компонент, $B_{i_1 i_2 i_3}$ ($i_1 \neq i_2$) выражает отклонение от идеальности вследствие взаимодействия двух частиц типа i_1 и одной частицы типа i_2 и т.д. Соотношения (1) и (2) справедливы как для классических, так и для квантовых систем.

В теории многосортных систем большинство результатов, как теоретических, так и экспериментальных, представляются с использованием величин [16]

$$\begin{aligned} n_0 &= \sum_{i=1}^M \rho_i, & n_1 &= \sum_{i=1}^M \rho_i R_i, \\ n_2 &= \sum_{i=1}^M \rho_i 4\pi R_i^2, & n_3 &= \sum_{i=1}^M \rho_i \frac{4}{3}\pi R_i^3, \end{aligned} \quad (3)$$

где ρ_i — плотность числа частиц i -й компоненты, R_i — радиус сферы i -й компоненты. Нетрудно видеть, что

$$\begin{aligned} n_0 &= \sum_{i=1}^M \frac{N_i}{N} \frac{N}{V} = \rho \sum_{i=1}^M x_i = \rho, \\ n_1 &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \sigma_i \frac{N_i}{N} \frac{N}{V} = \frac{1}{2} \rho \sum_{i=1}^M \sigma_i x_i, \\ n_2 &= \frac{1}{4} \sum_{i=1}^M 4\pi \sigma_i^2 \frac{N_i}{N} \frac{N}{V} = \rho \sum_{i=1}^M \pi \sigma_i^2 x_i, \\ n_3 &= \frac{1}{6} \sum_{i=1}^M \pi \sigma_i^3 \frac{N_i}{N} \frac{N}{V} = \frac{1}{6} \rho \sum_{i=1}^M \pi \sigma_i^3 x_i. \end{aligned} \quad (4)$$

Таким образом параметры n_k ($k = 0, 1, 2, 3$) представляют собой плотность с коэффициентом, являющимся неким средним от степеней диаметра частицы σ_i^k ($k = 0, 1, 2, 3$) по концентрации.

Согласно выражениям (3) и (4) для системы односортовых частиц n_3 переходит в переменную

$$\eta = \frac{1}{6} \pi \sigma^3 \rho, \quad (5)$$

являющуюся безразмерной плотностью, в единицах которой выражаются уравнения состояния. Для многосортных систем аналогичную роль играет n_3 , которая однозначно связана с ρ . Соответственно n_1 и n_2 играют вспомогательную роль для получения приближенных уравнений состояния для многосортных систем [16]. Кроме того, n_2 используется, так же как и в теории масштабной частицы, при определении выражения для поверхностного натяжения.

Разложение в ряд двухчастичной функции распределения F_{ij} по степеням плотности при $r > \sigma_{ij}$ ($\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$) имеет вид

$$F_{ij} = 1 + F_{ij}^3(r)\rho + F_{ij}^4(r)\rho^2 + \dots \quad (6)$$

Индекс k в выражении F_{ij}^k показывает, какому вириальному коэффициенту соответствует данная функция.

Следуя [19], построим выражение для свободной энергии многокомпонентной системы твердых сфер. Представим ее в виде

$$F = F_0 - NkT \sum_{i,j=1}^M x_i x_j m_{ij} \ln q_{ij}(T, \rho), \quad (7)$$

где $q_{ij} = (Q/Q_0)^{1/Nm_{ij}}$, Q и Q_0 — статистические интегралы системы и идеального газа соответственно. Неизвестные функции m_{ij} — эффективные числа ближайших соседей.

При больших плотностях свободная энергия многокомпонентной системы твердых сфер имеет сингулярность. Поэтому естественно выбрать функцию q_{ij} в виде

$$q_{ij} = 1 - \alpha_{ij}\rho, \quad (8)$$

где α_{ij} — некоторые постоянные. Они в общем случае зависят от соотношения диаметров твердых сфер и их концентрации. В простейшем случае можно положить

$$\alpha_{ij} = \alpha = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{i=1}^M \sigma_i^3 x_i. \quad (9)$$

Функции m_{ij} в (7) ищем в виде разложения в ряд по степеням плотности, а в дальнейшем используем аппроксиманты Паде [17]. В результате из (7) и (8) получаем

$$F = F_0 - NkT \sum_{i,j=1}^M \frac{x_i x_j m_{ij}^0 \ln(1 - \alpha_{ij}\rho)}{1 - m_{ij}^1 \rho - m_{ij}^2 \rho^2 - \dots}, \quad (10)$$

где

$$\begin{aligned} m_{ij}^0 &= B_{ij}/\alpha_{ij}, \\ m_{ij}^1 &= \left(\sum_{k=1}^M B_{ijk} - B_{ij}\alpha_{ij} \right) / 2B_{ij}, \\ m_{ij}^2 &= 4B_{ij} \sum_{k,l=1}^M B_{ijkl} - 3 \left(\sum_{k=1}^M B_{ijk} \right)^2 + \\ &+ 3B_{ij}\alpha_{ij} \sum_{k=1}^M B_{ijk} - 4B_{ij}^2\alpha_{ij}^2 / 12B_{ij}^2, \\ &\dots \end{aligned} \quad (11)$$

Для систем твердых сфер уравнение состояния можно определить по контактными значениями бинарных функций $F_{ij}(\sigma_{ij}+)$:

$$\rho/\rho\theta = 1 + \frac{2}{3}\pi \sum_{i,j=1}^M x_i x_j F_{ij}(\sigma_{ij}+) \sigma_{ij}^3. \quad (12)$$

Так как согласно определению

$$\rho/\rho\theta = - \frac{\partial F}{\partial V} \cdot \frac{1}{\rho\theta}, \quad (13)$$

то из уравнений (10), (12) и (13) имеем

$$\begin{aligned} F_{ij}(\sigma_{ij}+) &= \frac{1}{1 - m_{ij}^1\rho - m_{ij}^2\rho^2 - \dots}(1 - \alpha_{ij}\rho) - \\ &- \frac{(m_{ij}^1 + 2m_{ij}^2\rho + \dots) \ln(1 - \alpha_{ij}\rho)}{\alpha_{ij}(1 - m_{ij}^1\rho - m_{ij}^2\rho^2 - \dots)^2}. \end{aligned} \quad (14)$$

Последнее выражение определяет функцию $F_{ij}(r)$ при $r = \sigma_{ij}$. В общем же случае для вычисления функции $F_{ij}(r)$ сохраним структуру выражения (14). При построении теории возмущений будем считать безразмерную плотность в (14) пропорциональной неизвестной функции $f_{ij}(r)$. Тогда общий вид радиальной функции распределения представится как

$$\begin{aligned} F_{ij}(r) &= \\ &= \frac{1}{(1 - m_{ij}^1 f_{ij}(r)\rho - m_{ij}^2 f_{ij}^2(r)\rho^2 - \dots)(1 - \alpha_{ij} f_{ij}(r)\rho)} - \\ &- \frac{(m_{ij}^1 + 2m_{ij}^2 f_{ij}(r)\rho + \dots) \ln(1 - \alpha_{ij} f_{ij}(r)\rho)}{\alpha_{ij}(1 - m_{ij}^1 f_{ij}(r)\rho - m_{ij}^2 f_{ij}^2(r)\rho^2 - \dots)^2}. \end{aligned} \quad (15)$$

Функцию f_{ij} ищем в виде ряда по степеням плотности

$$f_{ij} = f_{ij}^0(r) + f_{ij}^1(r)\rho + f_{ij}^2(r)\rho^2 + \dots \quad (16)$$

При малых плотностях соотношения (6) и (15) должны совпадать. Тогда с учетом (11) имеем

$$\begin{aligned} f_{ij}^0(r) &= B_{ij} F_{ij}^3(r) / \sum_{k=1}^M x_k B_{ijk}, \\ f_{ij}^1(r) &= B_{ij} F_{ij}^4(r) / \sum_{k=1}^M x_k B_{ijk} - \left(B_{ij} F_{ij}^3(r) / \sum_{k=1}^M x_k B_{ijk} \right)^2, \\ &\dots \end{aligned} \quad (17)$$

Таким образом, выражение (15) при учете (16) и (17) полностью определяет искомую двухчастичную функцию распределения для многокомпонентной системы твердых сфер.

В результате обобщено выражение для двухчастичной функции распределения однокомпонентной системы твердых сфер на случай многокомпонентных систем. При этом, как показывают расчеты и сравнение с данными машинного эксперимента, использование методов ускоренной сходимости позволяет ограничить число используемых коэффициентов в разложении двухчастичной функции распределения по степеням плотности.

Полученные результаты могут быть обобщены и на многокомпонентные системы с потенциалами более сложного типа. Система твердых сфер используется в статистической термодинамике как базовая в большинстве случаев, что и определяет актуальность рассматриваемой задачи.

Литература

1. Hansen J.P., McDonald I.R. Theory of simple liquids. L., 1986.
2. Bartlett P., Ottewill R.H., Pusey P.N. // Phys. Rev. Lett. 1992. **68**. P. 3801.
3. Dijkstra M., van Roij R., Evans R. // Phys. Rev. E. 1999. **59**. P. 5744.
4. Percus J.K., Yevick G.J. // Phys. Rev. 1958. **110**. P. 1.
5. Lebowitz J.L. // Phys. Rev. 1964. **133**. P. A895.
6. Николаев П.Н., Олейник Е.В. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1995. № 1. С. 9.
7. Carnahan N.F., Starling K.E. // J. Chem. Phys. 1969. **51**. P. 635.
8. Boublik T. // J. Chem. Phys. 1970. **53**. P. 471.
9. Mansoori G.A., Carnahan N.F., Starling K.E., Leland T.W. // J. Chem. Phys. 1971. **54**. P. 1523.
10. Santos A., Yuste S.B., López de Haro M. // Mol. Phys. 1999. **96**. P. 1.
11. Malijevský A., Labík S. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2004. **6**. P. 1742.
12. Hansen-Goos H., Roth R. // J. Chem. Phys. 2006. **124**. P. 154506.
13. Reise H., Frisch H.L., Lebowitz J.L. // J. Chem. Phys. 1959. **31**. P. 369.
14. Barker J.A., Henderson D. // Rev. Mod. Phys. 1976. **48**. P. 587.
15. Rosenfeld Y. // J. Chem. Phys. 1988. **89**. P. 4272.
16. Rosenfeld Y. // Phys. Rev. Lett. 1989. **63**. P. 980.
17. Janse van Rensburg E.J. // J. Phys. A.: Math. Gen. 1993. **26**. P. 4805.
18. Labík S., Kolafa J., Malijevský A. // Phys. Rev. E. 2005. **71**. P. 021105.
19. Николаев П.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1996. № 5. С. 25.
20. Мейсон Э., Сперлинг Т. Вириальное уравнение состояния. М., 1972.
21. Barrio C., Solana J.R. // Physica A. 2005. **351**. P. 387.

Поступила в редакцию
14.05.2007