

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Свободная энергия и уравнение состояния системы твердых сфер для однородных стабильной и метастабильной фаз

П. Н. Николаев

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра квантовой статистики и теории поля. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.
E-mail: nikolaev@phys.msu.ru*

Статья поступила 28.11.2010, подписана в печать 17.01.2011

Получено новое выражение для свободной энергии и на его основе найдено уравнение для однородной фазы системы твердых сфер. Оно точно воспроизводит все известные вириальные коэффициенты, а также согласуется с данными молекулярной динамики в пределах их точности. Показано отсутствие особых точек при переходе из стабильной в метастабильную область. В соответствии со свойствами статистического интеграла свободная энергия и уравнение состояния имеют особенность при плотной упаковке.

Ключевые слова: уравнения состояния, кристаллизация, фазовые переходы.
УДК: 536. PACS: 05.20.Gg, 05.70.Ce, 64.60.-i.

Введение

Свободная энергия и получаемое на ее основе уравнение состояния для систем твердых сфер играют особую роль в статистической термодинамике [1–7]. Это обусловлено простотой потенциала взаимодействия, который позволил рассчитывать четвертый вириальный коэффициент уже Л. Больцману, пусть даже и не до конца. Тем не менее для этих систем всегда было известно большее по сравнению с другими потенциалами число вириальных коэффициентов, что привело к попыткам получить на этой основе достаточно точное уравнение состояния. В наиболее развитом виде это было осуществлено Л. Тонксом, получившим точное решение для одномерной системы и разработавшим интерполяционные схемы для двумерного и трехмерного случаев [8].

Принципиально новое отношение к системе твердых сфер возникло после обнаружения наличия у нее фазового перехода [9, 10]. С этого времени она становится основной базовой системой в термодинамической теории возмущений. Этому не помешали даже те проблемы, которые возникают здесь при квантово-механическом описании [11, 12].

Данный переход пытались описать с различных точек зрения. Во-первых, строились уравнения ван-дер-ваальсовского типа, основанные на интерполяционных схемах. Для этого предпринимались (и предпринимались) попытки предсказать наличие отрицательных вириальных коэффициентов у такой системы [11]. Во-вторых, ищутся точки ветвления интегральных уравнений для такой системы и они интерпретируются как точки фазового перехода из однородной в упорядоченную фазу [13]. В-третьих, строятся уравнения состояния для однородной и упорядоченной фаз, а фазовый переход определяется из равенства их химических потенциалов [14].

В настоящее время последний подход является наиболее распространенным. Он предполагает, что уравнение состояния для однородной фазы может быть

аналитически продолжено за линию фазового перехода, т. е. в метастабильную область. Эта возможность подтверждается и данными численного эксперимента [4]. По поводу описания метастабильной области и наличия особых точек в ней имеется обширная литература [4, 15–19].

Данные численного эксперимента для систем твердых сфер постоянно уточняются. В настоящее время известны результаты вплоть до шестого знака [1, 20]. Наряду с этим увеличивается и число известных вириальных коэффициентов. Достаточно долго оно было ограничено семью, причем шестой и седьмой были получены Ф. Ри и В. Гувером [6]. В 1993 г. И. Ренсбург вычислил восьмой вириальный коэффициент [3]. В настоящее время их число составляет десять [1]. Наряду с этим вириальные коэффициенты вычисляются со все большей точностью. В результате стало возможным выбрать из большого числа уравнений состояния те, которые достаточно точно описывают данные численного эксперимента. Стало заметно преимущество тех методов получения уравнений состояния, которые основаны на точном учете известных вириальных коэффициентов [4].

Вместе с тем осталась проблема асимптотического поведения уравнений состояния однородной фазы в метастабильной области. В этой области вириальное уравнение состояния даже при учете десяти вириальных коэффициентов малоэффективно. Но в этом нет ничего удивительного. Даже в одномерном случае мы имеем ту же ситуацию, где нам точно известно решение Л. Тонкса [8]. Поэтому актуальной является проблема ускорения сходимости рядов теории возмущений для данной области [4]. Только это позволит ответить на вопрос о наличии особенностей в этой области и их характере. Следует отметить, что предпринимались попытки поиска веществ и тех областей их фазовой диаграммы, которые позволяют говорить о таких системах, как о системах твердых сфер с высокой степенью точности [21].

Неоднократно предпринимались попытки интерпретировать данную ситуацию как наличие фазового перехода высшего порядка в области между стабильной и метастабильной частью фазовой диаграммы [19, 20]. Это обусловлено, в частности, отсутствием уравнения состояния, описывающего всю однородную фазу в пределах точности численного эксперимента. Целью настоящей работы является построение именно такого уравнения состояния на основе разработанных ранее методов ускоренной сходимости рядов теории возмущений для свободной энергии [4]. Они базируются на физическом анализе поведения статистического интеграла для системы твердых сфер и точном учете всех известных вириальных коэффициентов. С целью увеличения точности в настоящей работе используется асимптотика уравнения Карнахана–Старлинга [22] при больших плотностях для определения характера поведения эффективного числа ближайших соседей в зависимости от плотности.

Построенное выражение для свободной энергии позволило найти уравнение состояния, которое описывает однородную фазу в пределах точности данных молекулярной динамики. Таким образом, нет смысла говорить о фазовом переходе в области стабильная–метастабильная однородная фазы. В полученных выражениях сингулярность имеет место лишь при плотной упаковке системы твердых сфер (не считая особенности для свободной энергии при малых плотностях).

1. Термодинамические потенциалы и уравнения состояния для системы твердых сфер

Для системы твердых сфер свободная энергия может быть представлена в виде [4]

$$F = F_0 - \theta \ln Q, \quad (1)$$

где F_0 — свободная энергия идеального газа, $\theta = kT$ (T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана), Q не зависит от температуры и равна

$$Q = \int \frac{\exp(-U/\theta)}{V^N} dq_1 dq_2 \dots dq_N. \quad (2)$$

Здесь U — потенциальная энергия системы N твердых сфер. На рис. 1 приведена зависимость

$$\Delta f = \frac{(F - N\theta \ln(e/\lambda^3 \rho_0))}{N\theta} \quad (3)$$

как функция приведенной плотности ρ/ρ_0 , где $\rho_0 = \sqrt{2}/\sigma^3$ — плотность числа частиц при плотной упаковке, σ — диаметр твердой сферы, $\lambda = h/\sqrt{2\pi m\theta}$ — тепловая длина волны де Бройля, m — масса частицы. Очевидно, Δf , определяемая соотношением (3), не зависит от температуры. График построен на основе интерполяции экспериментальных данных [20]. Точками обозначена двухфазная область. Из рисунка непосредственно видны основные особенности в поведении свободной энергии — это сингулярности при $\rho = 0$ в области однородной фазы и при $\rho = \rho_0$ для упорядоченной фазы. Первая производная по плотности, определяющая давление, непрерывна и положительна. В силу этого в области однородной фазы разложение для свободной

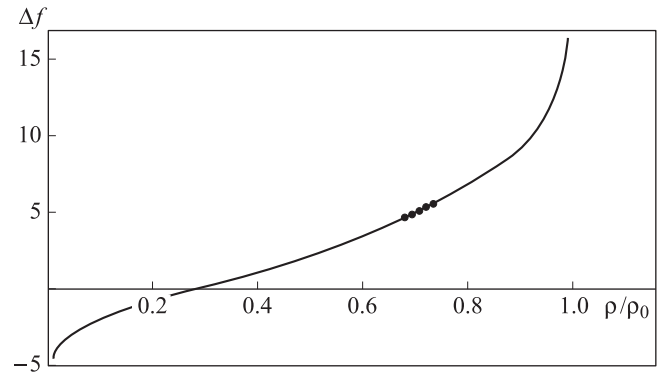


Рис. 1. Зависимость Δf системы твердых сфер для однородной фазы, упорядоченной фазы и двухфазной области (двухфазная область обозначена точками)

энергии (1) по степеням плотности

$$F = F_0 + N\theta \sum_{i=2}^{\infty} \frac{B_i(\rho/\rho_0)^{i-1}}{i-1} \quad (4)$$

сходится тем медленнее, чем больше плотность, так как, согласно (2), $Q \rightarrow 0$ при $\rho \rightarrow \rho_0$. Здесь B_i — вириальные коэффициенты.

Из соотношения (4) следует вириальное разложение для сжимаемости

$$\frac{pV}{\theta} = 1 + \sum_{i=2}^{\infty} B_i(\rho/\rho_0)^{i-1}. \quad (5)$$

Именно это уравнение и используется для ускорения сходимости, когда известно лишь небольшое число вириальных коэффициентов [1, 4, 6]. Для этого имеются определенные основания. В выражении (4) для одномерной системы, где известно точное решение, мы имеем логарифмическую особенность, что создает определенные сложности при использовании, например, аппроксимант Паде [6, 13]. В соотношении (5) одна из аппроксимант Паде уже при учете второго вириального коэффициента приводит к точному решению. Кроме того, в выражении (5) удобнее исследовать поведение ряда в зависимости от типа аппроксимации вириальных коэффициентов. Один из таких подходов приводит к уравнению Карнахана–Старлинга [22]

$$\frac{pV}{\theta} = \frac{1 + y + y^2 - y^3}{(1 - y)^3}. \quad (6)$$

Здесь $y = \pi\sigma^3\rho/6$. Соотношение (6) достаточно хорошо описывает данные численного эксперимента, но обладает тем недостатком, что не точно воспроизводит все известные вириальные коэффициенты.

Наряду с соотношением (6) существует большое число уравнений, которые также хорошо описывают экспериментальные данные, по крайней мере в стабильной области [4]. Что касается метастабильной однородной фазы, т.е. для плотностей $\rho/\rho_0 > 0.667$, согласно с экспериментом ухудшается. Этому способствует тот факт, что данные численного эксперимента как в стабильной, так и в метастабильной областях имеют в настоящее время высокий порядок точности [20]. На основе этого предпринимаются попытки объяснить данное явление наличием фазовых переходов высших

порядков в районе перехода из стабильной в метастабильную область. Но такое объяснение предполагает отказ от описания метастабильной области на основе уравнения, полученного аналитическим продолжением из стабильной области, что значительно усложняет решение проблемы.

Более естественным представляется построение такого уравнения состояния, которое описывает экспериментальные данные в пределах их точности. Для решения этой проблемы мы будем исходить из полученного нами ранее выражения для свободной энергии, которое в наиболее общем виде можно представить как [4]

$$F = F_0 - \theta N m \ln q, \quad (7)$$

где m и q — некоторые функции плотности, связанные согласно (1) выражением

$$q^{mN} = Q. \quad (8)$$

Отсюда следует, что $q \rightarrow 1$ при $\rho \rightarrow 0$ и $q \rightarrow 0$ при $\rho \rightarrow \rho_0$. Таким образом, в отличие от свободной энергии функция q является ограниченной. Ее проще аппроксимировать степенным рядом. На рис. 2 изображен график зависимости q от приведенной плотности ρ/ρ_0 для однородной фазы в стабильной и метастабильной областях для $m = 3$, построенный по экспериментальным данным [20]. Метастабильная область изображена точками. Соотношение (8) определяет связь m и q , т. е. независимой является одна из них.

Давление определяется из свободной энергии

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_\theta, \quad (9)$$

и для системы твердых сфер оно пропорционально температуре. Поэтому линия фазового перехода может быть охарактеризована одной точкой $p/\theta\rho_0$. Она определяется из условия равенства химических потенциалов однородной и упорядоченной фаз (см. рис. 3, где $\Delta\mu = \mu + \ln(\lambda^3\rho_0)$). На рисунке $\Delta\mu$ для упорядоченной фазы обозначено пунктирной линией. Упорядоченная фаза достаточно хорошо описывается уже в рамках корреляционного приближения второго порядка [4]. Что касается однородной фазы, то вириальное разложение позволяет теоретически предсказать наличие фазового перехода лишь при учете восьми коэффициентов [7]. При этом предсказание получается весьма приближенным. Поэтому улучшение сходимости в данном приближении является принципиально необходимым. Этим во многом и определяется популярность использования уравнения Карнахана–Старлинга, полученного в то время, когда было известно лишь семь вириальных коэффициентов, но позволившего с хорошей степенью точности описать однородную фазу и фазовый переход.

Что касается уравнений состояния, получаемых на основе выражения (7), то они также позволили хорошо описать фазовый переход [7], а вместе с тем и метастабильную фазу, которую уравнение Карнахана–Старлинга описывает хуже. Кроме того, (7) по своему построению точно воспроизводит все известные вириальные коэффициенты. После появления девятого и десятого вириальных коэффициентов уже само вириальное разложение стало удовлетворительно описывать точку фазового перехода. Методы ускоренной сходимости рядов теории возмущений стали использовать

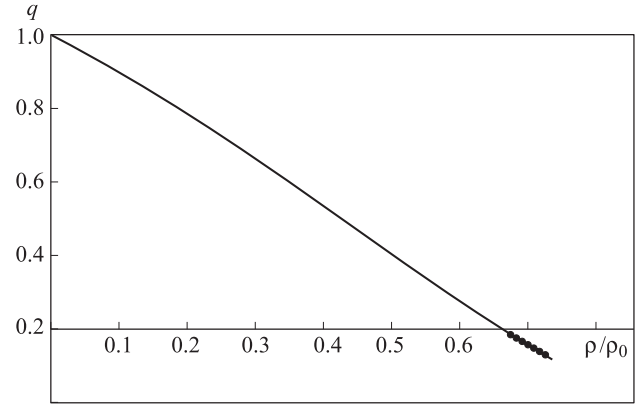


Рис. 2. Зависимость функции q от приведенной плотности для однородной фазы в стабильной и метастабильной областях

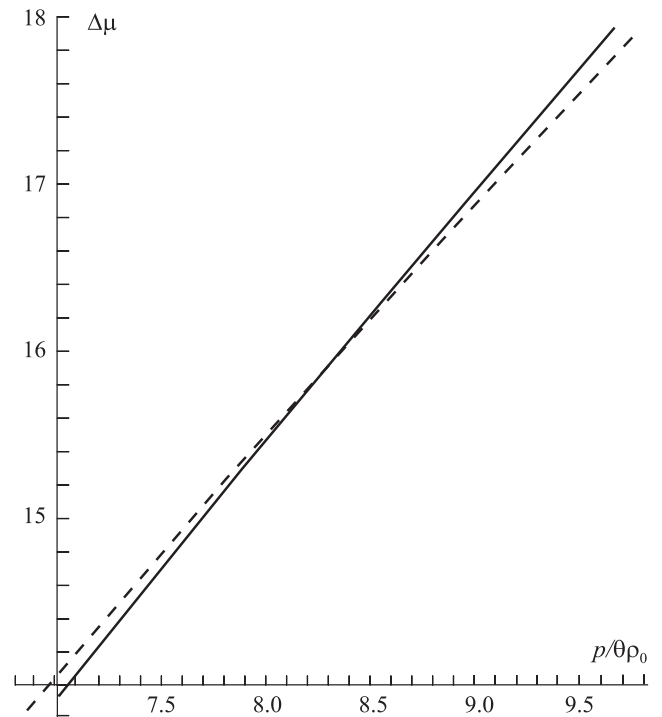


Рис. 3. $\Delta\mu$ для однородной фазы (сплошная линия) и для упорядоченной фазы (пунктирная линия) в области фазового перехода системы твердых сфер

в основном для областей, близких к фазовому переходу и в метастабильной области [1]. Поскольку точность данных численного эксперимента возросла, опять возникла проблема, состоящая в том, что с ростом плотности согласие теории и эксперимента ухудшается. При ее решении необходим более глубокий, чем ранее, анализ поведения функций m и q .

2. Эффективное число ближайших соседей и асимптотическое поведение вириальных коэффициентов

Для получения уравнения состояния, описывающего всю однородную фазу вещества с высокой степенью точности, из выражения (7) при наличии связи (8), сначала проанализируем поведение функции m . Эта функция равна половине эффективного числа ближай-

ших соседей [4] и определяет асимптотическое поведение вириальных коэффициентов B_i при $i \rightarrow \infty$ [7]. Соотношение (7) получено на основе физического анализа поведения статистической системы при больших плотностях. Оно сразу дает ограничения на функцию $m(x)$, где $x = \rho/\rho_0$: $3 \leq x \leq 6$ для системы твердых сфер.

Что касается вида $m(x)$, то для его определения необходимо учитывать имеющиеся вириальные коэффициенты [7]. Кроме того, этот выбор должен давать разумные физические значения для функции $q(x)$, которая обращается в нуль при плотной упаковке. Выберем в рамках введенных ограничений $m(x) = \text{const}$. Тогда уже при учете четырех вириальных коэффициентов получаем выражение для свободной энергии, которое приводит к степенному разложению с коэффициентами B_i , имеющими в пределе $i \rightarrow \infty$ постоянное значение [4]. Для уточнения результатов при аппроксимации $m(x)$ можно использовать и метод аппроксимант Паде [7].

Как отмечалось выше, одним из первых наиболее удачных уравнений состояния, полученным на основе анализа первых семи вириальных коэффициентов системы твердых сфер, стало уравнение Карнахана–Старлинга. Его успех обусловлен получением эффективного выражения для общего члена вириального ряда, хорошо учитывающего особенности функции при больших плотностях [22]. Так как данное уравнение имеет сингулярность в нефизической области, то естественно связать успех этого уравнения с хорошей интерпретацией поведения эффективного числа ближайших соседей.

Уравнение Карнахана–Старлинга получено в переменных y , и в этом случае вириальный коэффициент равен $(i^2 + i - 2)$ [22]. При переходе к переменной x вириальные коэффициенты приобретают вид $B_i = (\sqrt{2}\pi/6)^{i-1} (i^2 + i - 2)$. В этих переменных $B_i \rightarrow 0$ при $i \rightarrow \infty$. Уравнение Карнахана–Старлинга в данных переменных мы и будем использовать для определения функции $m(x)$.

Интегрируя уравнение (9), с учетом (6) получаем выражение для свободной энергии в приближении Карнахана–Старлинга

$$F = F_0 + N\theta \frac{4y - 3y^2}{(1 - y)^2}. \quad (10)$$

Сопоставляя выражения (7) и (10), видим, что функцию $m(x)$ естественно выбрать в виде

$$m(x) = \frac{(a + bx)^2}{(1 - B_2x/4)^2}, \quad (11)$$

где постоянные a и b находятся из условий $m(0) = 3$ и $m(1) = 6$. Функцию $q(x)$ ищем в виде степенного ряда

$$q(x) = 1 + c_1x + c_2x^2 + c_3x^3 + \dots, \quad (12)$$

где c_1, c_2, c_3, \dots определяются по известным вириальным коэффициентам. Для этого выражение для свободной энергии (7) при учете (11) и (12) разлагается в ряд по степеням x и сравнивается с (4). Кроме этого $q(x)$ должно удовлетворять условию $q(1) = 0$. Это можно обеспечить с помощью регулярной интерполяции конечного ряда (12).

Таким образом, соотношение (7) при учете (11) и (12) позволяет однозначно найти выражение для свободной энергии системы твердых сфер. Тогда из (7) и (9) найдем сжимаемость, являющуюся одной из форм уравнения состояния:

$$z = 1 - x \frac{\partial m}{\partial x} \ln q - mx \frac{\partial q}{\partial x} / q. \quad (13)$$

Полученное выражение для сжимаемости, как показывают расчеты, описывает данные численного эксперимента в пределах его точности. На рис. 4 данные молекулярной динамики обозначены точками, выражение для теоретической сжимаемости из (13) для однородной стабильной фазы изображено сплошной кривой, а для метастабильной — пунктирной. Непосредственно видно хорошее совпадение теоретических данных и данных молекулярной динамики. Таким образом, этим уравнением аналитически описывается вся однородная фаза системы твердых сфер.

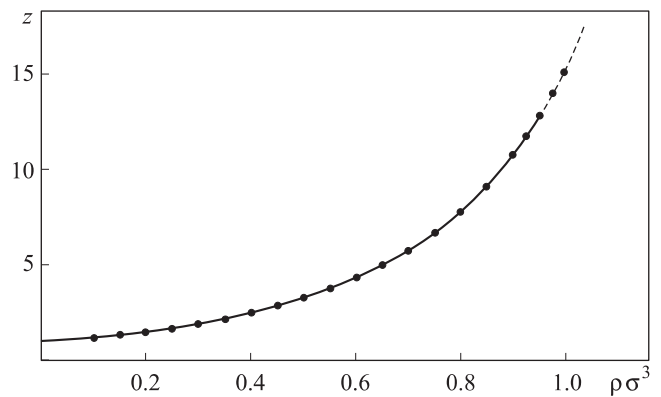


Рис. 4. Уравнение состояния однородной системы твердых сфер. Сплошная линия — стабильная фаза, пунктирная — метастабильная, точки — данные молекулярной динамики

Заключение

В настоящей работе найдено выражение для свободной энергии, позволившее получить уравнение состояния для однородной фазы системы твердых сфер, которое точно воспроизводит все известные вириальные коэффициенты и описывает данные численного эксперимента в пределах их точности. Согласно методу получения выражений, он допускает обобщение на те случаи, когда станет известно большее число вириальных коэффициентов. Построение такого уравнения снимает проблему описания перехода стабильная — метастабильная фаза путем введения дополнительных предположений о наличии особых точек в этой области.

Как известно, для системы твердых сфер сжимаемость определяет контактное значение двухчастичной функции распределения $F_2(r)$ [4]:

$$F_2(\sigma+) = (z - 1)/(B_2x). \quad (14)$$

Таким образом, двухчастичная функция распределения теперь также может быть найдена с высокой степенью точности в одной точке. Кроме того, мы можем использовать интегральную связь $F_2(r)$ с производной давления

$$\theta \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_\theta = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty (F_2(r) - 1)r^2 dr. \quad (15)$$

Наряду с этим нами получена связь параметризованной двухчастичной функции распределения и свободной энергии системы [23], которая для рассматриваемой здесь задачи принимает вид

$$F = F_0 - 2\pi N\rho\theta \int_0^\infty f(r) \int_0^1 \frac{F_2(r, \lambda)}{1 + \lambda f(r)} d\lambda r^2 dr. \quad (16)$$

Здесь $f(r)$ — функция Майера, $F_2(r, 1) = F_2(r)$, $F_2(r, 0) = 1$. Соотношения (14)–(16) дают существенную дополнительную информацию для получения более точного выражения для двухчастичной функции распределения по имеющимся коэффициентам разложения в ряд по степеням плотности и известным решениям интегральных уравнений. Она может быть использована для ускорения сходимости рядов теории возмущений для двухчастичной функции распределения [4].

Во многих вариантах термодинамической теории возмущений в качестве базовой модели используется система твердых сфер. Найденное в настоящей работе выражение для свободной энергии, а также предложенный способ улучшения сходимости рядов теории возмущений с помощью соотношений (14)–(16) создает основу для дальнейшего уточнения основных функций этой базовой системы. Все используемые здесь уравнения эффективны как в стабильной, так и в метастабильной фазах. Это является несомненным преимуществом по сравнению с другими аналогичными уравнениями. Предложенный в работе подход допускает обобщение и на более сложные потенциалы взаимодействия [24].

Список литературы

1. Clisby N., McCoy B.M. // J. Stat. Phys. 2006. **122**, N 1. P. 15.

2. Больцман Л. Лекции по теории газов. М., 1956.
3. Rensburg van E.J.J. // J. Phys. A: Math. 1993. **26**, N 19. P. 4805.
4. Базаров И.П., Николаев П.Н. Новые методы в теории систем многих частиц. М., 1995.
5. Ree F.H., Hoover W.G. // J. Chem. Phys. 1964. **40**, N 4. P. 939.
6. Ree F.H., Hoover W.G. // J. Chem. Phys. 1967. **46**, N 11. P. 4181.
7. Николаев П.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1995. № 5. С. 21.
8. Tonks L. // Phys. Rev. 1936. **50**, N 9. P. 955.
9. Wood W.W., Jacobson J.D. // J. Chem. Phys. 1957. **27**, N 5. P. 1207.
10. Alder B.J., Wainwright T.E. // J. Chem. Phys. 1957. **27**, N 5. P. 1208.
11. Мейсон Э., Сперлинг Т. Виральное уравнение состояния. М., 1972.
12. Sese L.M. // J. Chem. Phys. 2007. **126**. 164508.
13. Kroxton C.A. Liquid state physics. Cambridge, 2009.
14. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. 1. М., 1976.
15. Megeen van W., Mortensen T.C., Bruant G. // Phys. Rev. E. 2005. **72**. 031402.
16. Maeso M.J., Solana J.R., Amoros J., Villar E. // J. Chem. Phys. 1992. **94**. N 1. P. 551.
17. Megeen van W. // Phys. Rev. E 2006. **73**. 020503.
18. Базаров И.П., Николаев П.Н. // Журн. физ. химии. 1992. **66**. № 10. P. 2619.
19. Williams S.R., Bruant G., Snook I.K., Megeen van W. // Phys. Rev. Lett. 2006. **96**. 087801.
20. Bannerman M.N., Lue L., Woodcock L.V. // J. Chem. Phys. 2010. **132**. 084507.
21. Rutgers M.A., Dunsmuir J.H., Xue J.-Z. // Phys. Rev. B 1996. **53**, N 9. 5043.
22. Carnahan N.F., Starling K.E. // J. Chem. Phys. 1969. **51**, N 2. P. 635.
23. Николаев П.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2010. № 3. С. 3.
24. Giordano V.M., Datchi F., Gorelli F.A., Bini R. // J. Chem. Phys. 2010. **133**. 144501.

Free energy and equation of state of hard sphere system for homogeneous stable and metastable phases

P. N. Nikolaev

Department of Quantum Statistics and Field Theory, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

E-mail: nikolaev@phys.msu.ru.

New expression for free energy is constructed and on its basis the equation for homogeneous phase of hard spheres is found. It exactly reproduces all known virial coefficients and also will be co-ordinated with the molecular dynamics data within their accuracy. Absence of singular points at transition from stable in metastable area is shown. According to properties of statistical integral free energy and the equation of state have singularity at close packed density.

Keywords: equations of state, freezing, phase transition.

PACS: 05.20.Gg, 05.70.Ce, 64.60.-i.

Received 28 November 2010.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 3(2011).

Сведения об авторе

Николаев Павел Николаевич — докт. физ.-мат. наук, профессор; тел.: (495) 939-12-90, e-mail: nikolaev@phys.msu.ru.