ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Обобщенное приближение Карнахана–Старлинга для молекулярных систем с положительно определенным потенциалом взаимодействия между частицами

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 07.06.2011, подписана в печать 29.06.2011

Предложен новый способ получения хорошо известного уравнения Карнахана — Старлинга для систем твердых сфер, а также его обобщение на случай произвольного числа точно известных вириальных коэффициентов. Показана эффективность данного метода для построения статистической термодинамики системы мягких сфер, где найдены аналитическое выражение для свободной энергии и уравнения состояния, хорошо согласующиеся с данными машинного эксперимента. Рассмотренный подход обобщен на системы с положительно определенным потенциалом взаимодействия между частицами.

Ключевые слова: термодинамические функции, уравнения состояния, кристаллизация.
УДК: 536. PACS: 64.10.+h, 61.20.Gy, 65.20.-w.

Введение

Получение высокоточных уравнений состояния для систем многих частиц составляет главную задачу статистической термодинамики. Особенно ценными являются высокоточные аналитические выражения, к которым относится уравнение Карнахана–Старлинга для системы твердых сфер [1]. Оно было получено из анализа известных шести вириальных коэффициентов и сохраняет важное значение до настоящего времени, когда стало известно десять вириальных коэффициентов [2].

Но данное уравнение обладает и определенными недостатками. Оно точно воспроизводит лишь первые три известных вириальных коэффициента, а остальные — достаточно хорошо, но приближенно. Поэтому в целом ряде случаев точность этого уравнения уже недостаточна. Есть и другой вопрос — можно ли данный метод получения уравнения Карнахана–Старлинга обобщить на случай систем с более сложным типом потенциалов взаимодействия? Решению данных проблем и посвящена настоящая работа.

Структура уравнения Карнахана–Старлинга показывает, что наиболее естественно его можно обобщить на положительно определенные потенциалы взаимодействия. Но в отличие от системы твердых сфер это требует не только формального анализа поведения коэффициентов степенного ряда уравнения состояния, но и физического исследования структуры термодинамических потенциалов и функций [3, 4].

В первом разделе дано обобщение приближения Карнахана–Старлинга для системы твердых сфер. В результате найдено аналитическое выражение для свободной энергии и уравнения состояния, точно воспроизводящие все известные вириальные коэффициенты и хорошо описывающие данные машинного эксперимента. В разделе 2 аналогичная процедура реализована для системы мягких сфер. И здесь мы нашли соответствующие аналитические выражения для свободной энергии и уравнения состояния. Раздел 3 посвящен обобщению предлагаемого подхода на случай систем с положительно определенным потенциалом взаимодействия между частицами. В заключении обсуждаются полученные результаты и перспективы их использования.

1. Приближение Карнахана — Старлинга и его обобщение для системы твердых сфер

Уравнение Карнахана–Старлинга для системы твердых сфер имеет вид [1]

$$\frac{pv}{\theta} = \frac{1+y+y^2-y^3}{(1-y)^3} \tag{1}$$

и получено на основе аппроксимации n-го вириального коэффициента некоторой формулой, которая удачно воспроизводит первые шесть вириальных коэффициентов. В результате соотношение (1) получается суммированием вириального разложения

$$z = \frac{pv}{\theta} = 1 + \sum_{n=2}^{\infty} b_n y^{n-1}. \tag{2}$$

Здесь $y = \pi\sigma^3\rho/6$, σ — диаметр твердых сфер, $\rho = N/V = 1/v$ — плотность числа частиц, $\theta = kT$, T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана, b_n — безразмерные вириальные коэффициенты для переменной y.

При решении нашей задачи удобнее исходить не из выражения для сжимаемости (1), а из полученного из него соотношения для свободной энергии

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

где F_0 — свободная энергия идеального газа.

Свободную энергию системы в общем случае можно представить как

$$F = F_0 - \theta N m \ln q. \tag{4}$$

Для системы твердых сфер m и q — некоторые функции плотности, связанные соотношением

$$q^{mN} = Q. \tag{5}$$

Здесь

$$Q = \int \frac{\exp(-U/\theta)}{V^N}\, dq_1\, dq_2 \cdots dq_N \tag{6}$$

— приведенный статистический интеграл, U — потенциальная энергия системы. Функция m имеет смысл половины эффективного числа ближайших соседей [3]. Для системы твердых сфер это возрастающая функция плотности, а функция q, согласно (5) и (6), обращается в ноль при плотной упаковке.

Таким образом, из выражения (4) для свободной энергии следует, что оно имеет особенность при плотной упаковке. Кроме того, функцию m можно аппроксимировать таким образом, что она будет обладать особенностью вне физически значимой области. Так, в приближении Карнахана–Старлинга, согласно выражению (3), это $y = 1$. Соотношение (4) позволяет выяснить физические причины возникновения особенностей у свободной энергии и этим выгодно отличается от формальных математических аппроксимаций.

Сравнивая выражения (3) и (4), видим, что в приближении Карнахана–Старлинга функцию естественно выбрать в виде

$$m(y) = \frac{m_1(y)}{(1-y)^2}, \tag{7}$$

где $m_1(y)$ — новая функция, которая изменяется медленнее, чем функция $m(y)$. Подставляя выражение (7) в соотношение для свободной энергии (4), имеем

$$F = F_0 - N\theta \frac{m_1 \ln q}{(1-y)^2}. \tag{8}$$

Если рассматривать плотности, не слишком близкие к плотности при плотной упаковке, то можно искать функцию $m_1 \ln q$ в виде ряда по степеням y

$$-m_1 \ln q = c_1 y + c_2 y^2 + c_3 y^3 + \ldots, \tag{9}$$

где коэффициенты c_i соотношения (9) находятся из условия совпадения в асимптотическом пределе $y \to 0$ выражения (8) и разложения по степеням плотности свободной энергии

$$F = F_0 + N\theta \sum_{i=2}^{\infty} \frac{b_i y^{i-1}}{i-1}. \tag{10}$$

В итоге из (8)–(10) окончательно имеем выражение для свободной энергии

$$F = F_0 + N\theta \frac{1}{(1-y)^2}\Big(4y - 3y^2 + 0.121589 y^3 - \\ - 0.187044 y^4 - 0.027655 y^5 + 0.020812 y^6 - \ldots\Big). \tag{11}$$

Из выражения (11) видим, что приближение Карнахана–Старлинга получается при учете второго и третьего вириальных коэффициентов. Учет последующих членов приводит к обобщению данного уравнения. Отсюда мы получаем выражение для сжимаемости

$$z = \frac{1}{(1-y)^3}\Big(1 + y + y^2 - 0.635232 y^3 - 0.869766 y^4 + \\ + 0.235839 y^5 + 0.207822 y^6 - \ldots\Big). \tag{12}$$

Обобщенное выражение для сжимаемости (12), в отличие от уравнения Карнахана–Старлинга (1), точно воспроизводит все известные вириальные коэффициенты ряда (2) и значительно лучше описывает данные машинного эксперимента.

На рис. 1 приведена зависимость относительного отклонения сжимаемости $\Delta z = 1 - z/z_M$ (z_M — данные машинного эксперимента [5]) системы твердых сфер для однородной фазы в различных приближениях от данных машинного эксперимента. Треугольниками обозначено вириальное приближение (2) при учете десяти вириальных коэффициентов, квадратами — результаты приближения Карнахана–Старлинга (1), ромбами — обобщенное приближение Карнахана–Старлинга (12), дающее наилучший результат. Вместе с тем непосредственно видно, что при высоких плотностях в метастабильной области возможности улучшения приближения Карнахана–Старлинга становятся меньше.

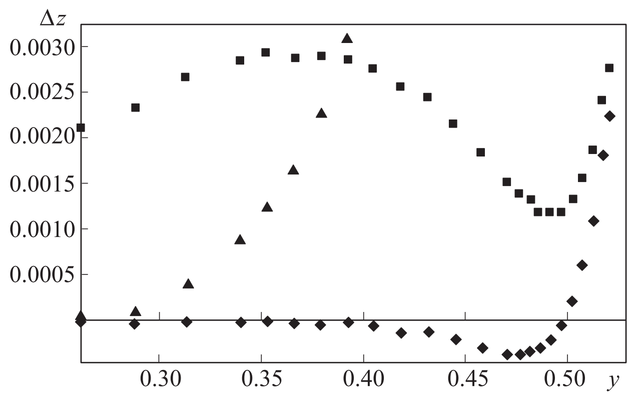

Рис. 1. Зависимость относительного отклонения сжимаемости системы твердых сфер для однородной фазы в различных приближениях от данных машинного эксперимента. Треугольниками обозначено вириальное приближение, квадратами — приближение Карнахана–Старлинга, ромбами — обобщенное приближение Карнахана–Старлинга

Более точный результат для метастабильной области дает приближение, в котором в качестве m_1 используется квадратичная аппроксимация по плотности, а также учитывается факт обращения в ноль при плотной упаковке функции q [6]. При этом принимается во внимание, что эффективное число ближайших соседей для системы твердых сфер изменяется от 6 при малых плотностях до 12 при больших. Неизвестной остается лишь функция, которая ищется в виде ряда по степеням плотности. Выражение для свободной энергии получается при таком подходе достаточно громоздким. Поэтому использование данного метода целесообразно при исследованиях при больших плотностях, когда требуется большая точность.

2. Обобщенное приближение Карнахана-Старлинга для системы мягких сфер

При высоких температурах использование системы твердых сфер в качестве базовой системы становится неэффективным, и в этом качестве применяется система мягких сфер, хотя это и связано с большими численными трудностями как при рассмотрении самой системы, так и при использовании ее в качестве базовой в термодинамической теории возмущений [7–11].

Для системы мягких сфер потенциал взаимодействия имеет вид

$$\Phi(r) = \varepsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^n, \tag{13}$$

где ε и σ – параметры, а значение n в (13) обычно берут равным 12. У этих систем приведенное уравнение состояния зависит лишь от одной переменной

$$\Gamma = \rho\sigma^3 \left(\frac{\theta}{\varepsilon}\right)^{-1/4}. \tag{14}$$

Разложение для сжимаемости в степенной ряд является разложением по степеням Γ, а коэффициенты разложения будут постоянными.

Для системы твердых сфер в приближении Карнахана–Старлинга сингулярность в точке $y = 1$ получается как результат суммирования бесконечного аппроксимирующего ряда, построенного таким образом, что он достаточно хорошо воспроизводит несколько первых известных вириальных коэффициентов. Обобщение на случай системы мягких сфер для функции $m(\Gamma)$ в простейшем случае может быть выбрано как

$$m(\Gamma) = \frac{m_1(\Gamma)}{(1 - a\Gamma)^2}, \tag{15}$$

где a — некоторая постоянная. В результате выражение (4) при учете (15) принимает вид

$$F = F_0 - N\theta \frac{m_1(\Gamma)\ln q}{(1 - a\Gamma)^2}.$$

По аналогии с соотношением (9) функцию ищем в виде ряда по степеням

$$-m_1 \ln q = c_1\Gamma + c_2\Gamma^2 + c_3\Gamma^3 + \ldots . \tag{16}$$

Потребуем, чтобы первые пять точно известных вириальных коэффициента для системы мягких сфер воспроизводились точно при произвольном значении a. Это позволит определить коэффициенты c_i $(i = 1, \ldots, 5)$.

Главной задачей остается определение постоянной a. Для этого воспользуемся оценочными значениями для вириальных коэффициентов с шестого по десятый, которые можно получить из теории возмущений [4]. Найденное с использованием (16) выражение для свободной энергии

$$F = F_0 + N\theta \frac{c_1\Gamma + c_2\Gamma^2 + c_3\Gamma^3 + \ldots}{(1 - a\Gamma)^2}, \tag{17}$$

где Γ определяется соотношением (14), будет зависеть от параметра a. Из соотношения (17) находим выражение для сжимаемости

$$z = \frac{1 + d_1\Gamma + d_2\Gamma^2 + d_3\Gamma^3 + \ldots}{(1 - a\Gamma)^3}, \tag{18}$$

где d_i $(i \geqslant 1)$ — постоянные, связанные с c_i: $d_1 = c_1 - 3a$, $d_2 = 2c_2 + ac_1 + a^2$, $d_3 = 3c_3 - a^3$, ..., поэтому от параметра a будет зависеть и выражение для сжимаемости (18).

Как отмечено выше, в вириальном разложении для сжимаемости системы мягких сфер

$$z = 1 + b_2\Gamma + b_3\Gamma^2 + b_4\Gamma^3 + \ldots \tag{19}$$

известны первые пять коэффициентов [7]

$$\begin{aligned} b_2 &= 2.56651, \\ b_3 &= 3.7908, \\ b_4 &= 3.528, \\ b_5 &= 2.113. \end{aligned} \tag{20}$$

Что касается шестого вириального коэффициента в (19), то он известен из аппроксимаций либо данных машинного эксперимента, либо результатов расчетов по термодинамической теории возмущений. Следующие вириальные коэффициенты очень быстро уменьшаются по абсолютной величине [4]. Поэтому для системы твердых сфер часто ограничиваются степенным рядом до шестого вириального коэффициента включительно. Но при этом при высоких плотностях в метастабильной области получается значительное расхождение с данными машинного эксперимента. Вириальные коэффициенты с шестого по десятый, найденные из выражения (18), с помощью параметра a подберем таким образом, чтобы в метрике L_2 они наилучшим образом соответствовали соответствующим коэффициентам, определенным из теории возмущений [4]. Для системы мягких сфер получаем $a = 0.262197$. В результате выражения (17) и (18) будут определены полностью.

На рис. 2 приведена зависимость сжимаемости z от приведенного параметра Γ для однородной фазы системы мягких сфер, определенная из выражения (18). Треугольниками, квадратами и ромбами изображены данные машинного эксперимента (работы [7, 8] и [9] соответственно). Непосредственно видно хорошее совпадение теоретических и экспериментальных данных во всей рассматриваемой области.

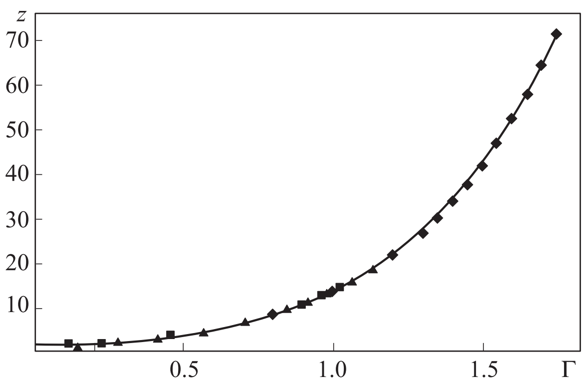

Рис. 2. Зависимость сжимаемости z, вычисленной на основе обобщенного приближения Карнахана–Старлинга, от приведенного параметра Γ для однородной фазы системы мягких сфер. Треугольниками, квадратами и ромбами изображены данные машинного эксперимента (работы [7, 8] и [9] соответственно)

Предложенный способ определения параметра a может быть реализован и для системы твердых сфер. В отличие от системы мягких сфер, где точно известны лишь первые пять коэффициентов (20), все необходимые вириальные коэффициенты здесь известны точно, а не приближенно. Найденное значение параметра a оказывается практически равным 1 для параметра разложения y (для системы твердых сфер $\Gamma = \rho\sigma^3$), как это и должно быть в приближении Карнахана–Старлинга.

3. Приближение Карнахана–Старлинга для положительно определенных потенциалов взаимодействия

Положительно определенные потенциалы взаимодействия, соответствующие силам отталкивания, широко используются в термодинамической теории возмущений. Такие потенциалы являются потенциалами взаимодействия между частицами базовой системы. Среди этих потенциалов нас в первую очередь будут интересовать положительно определенные потенциалы, сформированные на основе части потенциала Леннарда–Джонса [12–15], поскольку они используются в теории жидкого состояния Викса–Чандлера–Андерсена. Твердые сферы и мягкие сферы для потенциалов такого типа соответствуют предельным случаям низких и высоких температур соответственно. Поскольку в этих случаях нам удалось построить эффективные выражения для свободной энергии и уравнения состояния, то есть все основания полагать, что и в общем случае соответствующие выражения будут весьма точными.

Как известно, для базовой системы очень важно наличие компактного аналитического выражения для свободной энергии. Предложенные выше подходы могут быть обобщены и на этот случай и дадут необходимое выражение для этого термодинамического потенциала. В данном случае разложение следует вести по степеням плотности ρ. В результате выражение (17) приобретает вид

$$F = F_0 + N\theta \frac{h_1\rho + h_2\rho^2 + h_3\rho^3 + \ldots}{(1 - a\rho)^2}, \tag{21}$$

где a и h_i — некоторые функции температуры. В общем виде разложение свободной энергии по степеням плотности имеет вид

$$F = F_0 + N\theta \sum_{i=2}^{\infty} \frac{\tilde{b}_i \rho^{i-1}}{i-1}. \tag{22}$$

В разложении (22) $\tilde{b}_i$ — вириальные коэффициенты, являющиеся функциями температуры. Для положительно определенных потенциалов первые пять вириальных коэффициентов могут быть вычислены достаточно быстро при произвольной температуре. Поэтому мы будем считать их известными.

Первые пять функций температуры h_i найдем из условия совпадения в асимптотическом пределе $\rho \to 0$ выражений (21) и (22). В итоге имеем

$$\begin{aligned} h_2 &= \tilde{b}_2, \\ h_3 &= \frac{\tilde{b}_3}{2} - 2a\tilde{b}_2, \\ h_4 &= \frac{\tilde{b}_4}{3} - a\tilde{b}_3 + a^2\tilde{b}_2, \\ h_5 &= \frac{\tilde{b}_5}{4} - \frac{2a\tilde{b}_4}{3} + \frac{a^2\tilde{b}_3}{2}. \end{aligned} \tag{23}$$

Функции h_i зависят также от a. Вычисление этих функций можно осуществить по аналогии с системой мягких сфер. Для этого найдем свободную энергию по теории возмущений [4], а затем разложим ее в ряд по степеням плотности. Найденные при этом приближенные вириальные коэффициенты с шестого по десятый будем использовать для определения функции a. По аналогии с системой мягких сфер a выбирается таким образом, чтобы найденные на основе выражения (21) вириальные коэффициенты лучше всего соответствовали вириальным коэффициентам, найденным по теории возмущений. В результате с учетом (23) выражение для свободной энергии (21) будет определено полностью.

Выражение для сжимаемости нетрудно получить из выражения (21), и оно имеет вид

$$z = 1 + \rho \frac{\partial((F - F_0)/N\theta)}{\partial\rho}. \tag{24}$$

Аналогичным образом могут быть найдены и другие термодинамические характеристики.

Несложно видеть, что проведенное здесь рассмотрение включает в себя как частные случаи систему твердых сфер и систему мягких сфер. Но в силу большей общности вида потенциала взаимодействия как свободная энергия (21), так и сжимаемость (24) зависят как от плотности ρ, так и от температуры θ. Можно представить соотношения (21)–(24) в приведенном виде. Для этого следует использовать соответствующие параметры потенциала взаимодействия $\Phi(r)$.

Проведенное рассмотрение основывается на информации о вириальных коэффициентах, которые могут быть определены как классическим образом, так и на основе квантовой статистики [16–19]. Поэтому его можно применять и при низких температурах, когда важны не только квантовые эффекты, но и тип статистики.

Заключение

Развитое в настоящей работе обобщение приближения Карнахана — Старлинга позволило найти аналитическое выражение для свободной энергии и уравнений состояния у широкого класса молекулярных систем с положительно определенным потенциалом взаимодействия. Это обобщение основывается на физическом исследовании структуры выражения для свободной энергии и этим выгодно отличается от формальных математических подходов [10, 20].

Для частного случая системы твердых сфер это приводит к аналитическим выражениям, описывающим данные машинного эксперимента существенно более точным образом, чем стандартный подход Карнахана–Старлинга. Особое значение имеет тот факт, что найденные соотношения являются асимптотически точными в рамках известных вириальных коэффициентов. Полученные выражения позволяют лучше оценить многочисленные виды различных уравнений состояния, имеющих особенности как в физически значимой области, так и в нереализуемых областях. Это стало возможным за счет введения представления об эффективном числе ближайших соседей, имеющим ясный физический смысл и характерную зависимость от плотности.

Что касается системы мягких сфер, то стандартный подход Карнахана–Старлинга здесь не может быть реализован в силу особенностей в поведении вириальных коэффициентов. Это на протяжении долгого времени вызывало потребность исследования данной системы с использованием аппарата теории возмущений, либо полуэмпирических формул. В силу громоздкости и разнородности данного подхода по сравнению с подходами, используемыми для систем твердых сфер, указанными выше недостатками обладали и базовые системы в приближении Викса–Чандлера–Андерсена. Проведенное в работе рассмотрение снимает данную проблему и позволяет получить уравнение состояния для системы мягких сфер на основе такого же подхода, как и для системы твердых сфер. Хорошее согласие с данными машинного эксперимента для найденного уравнения состояния как в стабильной, так и в метастабильной областях подтверждает эффективность предлагаемого подхода.

Список литературы

1. *Carnahan N.F., Starling K.E.* // J. Chem. Phys. 1969. **51**, N 2. P. 635.
2. *Clisby N., McCoy B.M.* // J. Stat. Phys. 2006. **122**, N 1. P. 15.
3. *Николаев П.Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1996. № .5. С. 25.
4. *Базаров И.П., Николаев П.Н.* // Журн. физ. химии. 1995. **69**, № 10. P. 1758.
5. *Bannerman M.N., Lue L., Woodcock L.V.* // J. Chem. Phys. 2010. **132**. P. 084507.
6. *Николаев П.Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2011. № 3. С. 3.
7. *Hoover W.G., Ross M., Johnson K.W.* // J. Chem. Phys. 1970. **52**, N 10. P. 4931.
8. *Cape J.N., Woodcock L.V.* // J. Chem. Phys.1980. **72**, N 2. P. 976.
9. *Kambayashi S., Hiwatari Y.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1987. **56**, N 8. P. 2788.
10. *Maeso M.J., Solana J.R.* // J. Chem. Phys.1993. **98**, N 7. P. 5788.
11. *Khrapak S.A., Morfill G.E.* // J. Chem. Phys. 2011. **134**. P. 094108.
12. *Barker J.A., Henderson D.* // J. Chem. Phys. 1967. **47**, N 11. P. 4714.
13. *Weeks J.D., Chandler D., Andersen H.C.* // J. Chem. Phys. 1971. **54**, N 12. P. 5237.
14. *Verlet L., Weis J.J.* // Phys. Rev. A. 1972. **5**, N 2. P. 939.
15. *Barker J.A., Henderson D.* // Rev. Mod. Phys. 1976. **48**, N 4. P. 587.
16. *Bich E., Hellmann R., Vogel E.* // Mol. Phys. 2007. **105**. P. 3035.
17. *Yokotai T.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1960. **15**. P. 779.
18. *Ram J., Singh Y.* // Mol. Phys. 1973. **26**. P. 539.
19. *Garberoglio G., Harvey A.H.* // J. Chem. Phys. 2011. **134**. P. 134106.
20. *Hansen-Goos H., Roth R.* // J. Chem. Phys. 2006. **124**, P. 154506.

A generalized Karnahan — Starling approach for the molecular systems with a positive definite potential of the interaction between particles

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.

The new method of obtaining of the well-known equation of Karnahan–Starling for systems of hard spheres, and also its generalization on a case of any number precisely known virial coefficients is proposed. An efficiency of the given method for construction of statistical thermodynamics of soft spheres system where there are found analytical expression for free energy and for the equation of state well agreed with the data of machine experiment is shown. The considered approach is generalized on systems with positive definite potential of interaction between particles.

Keywords: thermodynamic functions, equations of state, freezing.
PACS: 64.10.+h, 61.20.Gy, 65.20.–w.
Received 7 June 2011.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 6(2011).

Сведения об авторе

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