

УДК 536.7

## УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ СМЕСИ ТВЕРДЫХ СФЕР

П. Н. Николаев

(кафедра квантовой статистики и теории поля)

E-mail: nikolaev@phys.msu.ru

**Получено уравнение состояния для многокомпонентной системы твердых сфер на основе метода ускоренной сходимости рядов по теории возмущений. В асимптотическом пределе малых плотностей данное уравнение воспроизводит известные вириальные коэффициенты для таких систем. В случае однокомпонентной системы уравнение переходит в соответствующее уравнение, хорошо описывающее как стабильную, так и метастабильную фазу вещества.**

### Введение

Система твердых сфер является базовой в термодинамической теории возмущений простых жидкостей. Эффективность данного подхода установлена в целом ряде исследований [1–4]. Для систем, состоящих из смеси различных веществ, аналогичные методы получили существенное развитие в последнее время [5–8]. Заметим, что если для однокомпонентной системы твердых сфер уравнение состояния известно достаточно давно [9], то для многокомпонентных систем твердых сфер оно найдено с меньшей точностью [10–12]. Это обусловлено сложностью модели, которая имеет различные нетривиальные решения даже для однородной фазы вещества. В данном случае расчет уже нескольких первых вириальных коэффициентов сопряжен с определенными сложностями.

Методы получения уравнений состояния для смесей сходны с методами их определения для однокомпонентных систем. Так, уравнение однокомпонентной системы может быть получено на основе решения уравнения Перкуса–Йефика [13]. Существует целый ряд подходов, обобщающих это уравнение на случай многокомпонентных систем [14]. Решая данное уравнение, мы получаем искомое уравнение состояния смеси твердых сфер. Но у решения уравнения Перкуса–Йефика есть существенный недостаток: оно дает два различных уравнения состояния, которые термодинамически не согласованы. То есть для решения этой проблемы необходимо использовать дополнительные процедуры [9]. Один из таких подходов привел к уравнению Карнахана–Старлинга, хорошо согласующемуся с экспериментальными данными, полученными по методу Монте-Карло и молекулярной динамики, но в метастабильной области согласие существенно хуже. Обратим внимание на тот факт, что данное уравнение точно воспроизводит лишь второй и третий вириальный коэффициенты. Именно данный подход часто используется как базовый для построения уравнения состояния смеси твердых сфер [15, 16].

В настоящей работе мы используем метод ускоренной сходимости рядов теории возмущений для получения уравнения состояния смеси твердых сфер [17]. Как будет показано ниже, это уравнение хорошо описывает данные машинного эксперимента как в стабильной, так и в метастабильной области. Предлагаемый метод основан на использовании свойств статистического интеграла рассматриваемой системы при больших плотностях [18]. Для систем твердых сфер наиболее эффективным оказался подход, предложенный в [17]. Его мы и обобщим на случай многокомпонентных систем.

При рассмотрении многокомпонентной системы обычно вводят четыре взвешенные плотности и с их помощью аппроксимируют вириальные коэффициенты, а также используемые термодинамические потенциалы [15, 16, 19]. В нашем подходе мы исходим из точно известных вириальных коэффициентов для многокомпонентной системы твердых сфер. Для однокомпонентной системы твердых сфер известны первые девять вириальных коэффициентов. Для многокомпонентной системы без труда вычисляются первые пять-шесть вириальных коэффициентов. Это число определяется и числом компонент смеси. Недостающие вириальные коэффициенты для многокомпонентной системы мы находим с помощью интерполяции по концентрации и отношению диаметров. В результате получаем уравнение состояния для смеси твердых сфер, хорошо описывающее известные данные машинного эксперимента.

### Свободная энергия многокомпонентной системы

Рассмотрим систему частиц  $M$  различных сортов, находящихся в макроскопическом объеме  $V$  при температуре  $T$ . Число частиц  $a$ -го сорта обозначим  $N_a$ . Конфигурационное каноническое распределение запишем в виде

$$D_N = Q_N^{-1} \exp\left(-\frac{U_N}{\theta}\right), \quad (1)$$

где

$$U_N = \frac{1}{2} \sum_{\substack{1 \leq i \leq N_a \\ 1 \leq j \leq N_b \\ a, b(a_i) \neq (b_j)}} \Phi_{a,b}(|q_{ai} - q_{bj}|), \quad (2)$$

$$Q_N = \int_V \dots \int_V \exp\left(-\frac{U_N}{\theta}\right) \prod_a dq_{a1} \dots dq_{aN_a},$$

$\theta = kT$  ( $k$  — постоянная Больцмана),  $q_{ai}$  — положение  $i$ -й частицы  $a$ -го сорта. Парные потенциалы  $\Phi_{ab}(r)$  предполагаются симметричными по отношению к  $a$  и  $b$ . Суммирование в (2) производится по всем различным парам частиц. Соотношение (1) полностью определяет статистическую термодинамику многокомпонентной системы.

Пусть  $n_a = N_a/N$  — концентрация частиц  $a$ -го сорта ( $N = \sum_a N_a$ ). Тогда

$$\sum_a n_a = 1.$$

Выражение для свободной энергии однородной фазы может быть представлено в виде вириального ряда

$$F = F_0 + \theta N \sum_{i=2}^{\infty} \frac{1}{i-1} \frac{B_i}{\nu^{i-1}}, \quad (3)$$

где  $\nu = V/N$ ,  $F_0$  — свободная энергия смеси идеальных газов,  $B_i$  — вириальные коэффициенты:

$$\begin{aligned} B_2 &= \sum_{a,b} B_{ab} n_a n_b, \\ B_3 &= \sum_{a,b,c} B_{abc} n_a n_b n_c, \\ &\dots \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь  $B_{aa}$  — второй вириальный коэффициент для чистой компоненты  $a$ ;  $B_{ab}$  — второй вириальный коэффициент, вычисленный для потенциала  $\Phi_{ab}$ , описывающего взаимодействие между частицами сортов  $a$  и  $b$ . Аналогично  $B_{abc}$  — третий вириальный коэффициент, вычисленный для трех частиц сортов  $a$ ,  $b$  и  $c$ . При этом он остается неизменным при любых перестановках индексов, а  $B_{aaa}$  — третий вириальный коэффициент для чистой компоненты  $a$ . Таким же образом определяются и последующие вириальные коэффициенты.

Из (3) нетрудно получить выражение для сжимаемости

$$\frac{p\nu}{\theta} = 1 + \sum_{i=2}^{\infty} \frac{B_i}{\nu^{i-1}}. \quad (5)$$

С формальной точки зрения последнее соотношение решает проблему определения уравнения состояния многокомпонентной системы. Но данный ряд сходится весьма медленно даже для систем твердых сфер, не говоря уже о системах при наличии при-

тяжения для температур, близких к критической. Поэтому для получения достаточно точного уравнения состояния необходимо знать большое число вириальных коэффициентов, что для смеси частиц представляется затруднительным. Решить данную проблему позволяют методы ускоренной сходимости рядов теории возмущений [20].

### Метод ускоренной сходимости для многокомпонентной системы твердых сфер

В работе [17] предложен метод ускоренной сходимости рядов теории возмущений для однокомпонентной системы твердых сфер. От других подобных методов он выгодно отличается тем, что эффективен уже при учете первых четырех вириальных коэффициентов. В настоящей работе данный подход будет обобщен на случай многокомпонентной системы твердых сфер.

Свободная энергия рассматриваемой системы определяется соотношением

$$F = -\theta \ln Q_N. \quad (6)$$

Представим (6) в виде

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

где  $q = (Q/Q_0)^{1/Nm}$  — определяемая функция,  $m$  — эффективное число ближайших соседей,  $Q_0$  — статистический интеграл идеального газа.

Введем приведенную плотность соотношением

$$x = \sum_a \frac{n_a \sigma_a^3}{\nu \sqrt{2}}. \quad (8)$$

Здесь  $\sigma_a$  — диаметр сферы  $a$ -й компоненты. Для системы одинаковых частиц приведенная плотность  $x$  (8) переходит в приведенную плотность по отношению к плотности при плотной упаковке. Поэтому естественно и в рассматриваемом случае многокомпонентной системы выбрать  $q$  в виде [17]

$$q = 1 - x. \quad (9)$$

Это в основном соответствует асимптотическому поведению свободной энергии  $F$  при больших плотностях. Более точный учет структуры упорядоченной фазы в случае многокомпонентной системы практически невозможен. Что касается  $m(x)$ , то выберем эту функцию в виде аппроксиманты Паде [17, 18] того же типа, что и для системы из одинаковых частиц, т.е.

$$m(x) = \frac{m_0}{1 - m_1 x - m_2 x^2 - m_3 x^3 - m_4 x^4 - \dots}. \quad (10)$$

Подставляя (9) и (10) в (7), имеем

$$F = F_0 - \frac{N\theta m_0}{1 - m_1 x - m_2 x^2 - m_3 x^3 - m_4 x^4 - \dots} \ln(1-x). \quad (11)$$

Коэффициенты  $m_i$  находятся из условия, что при  $x \rightarrow 0$  соотношение (11) принимает вид (3). Отсюда

$$\begin{aligned} m_0 &= \tilde{B}_2, \\ m_1 &= \frac{\tilde{B}_3 - \tilde{B}_2}{2\tilde{B}_2}, \\ m_2 &= \frac{\tilde{B}_4 - \tilde{B}_2}{3\tilde{B}_2} - \frac{m_1}{2} - m_1^2, \\ m_3 &= \frac{\tilde{B}_5 - \tilde{B}_2}{4\tilde{B}_2} - \frac{m_1}{3} - \frac{m_1^2 + m_2}{2} - 2m_1 m_2 - m_1^3 \\ &\dots \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь

$$\tilde{B}_i = \frac{\sqrt{2} B_i}{\left( \sum_a n_a \sigma_a^3 \right)^{i-1}} \quad (13)$$

— приведенные вириальные коэффициенты. Соотношения (4), (11)–(13) полностью определяют свободную энергию многокомпонентной системы твердых сфер.

Найденное выражение для свободной энергии системы позволяет определить давление

$$p = - \frac{\partial F}{\partial V},$$

т.е. термическое уравнение состояния, а значит, и сжимаемость

$$\frac{pV}{\theta} = 1 + \frac{m_0 x}{(1-x)(1-m_1 x - m_2 x^2 - m_3 x^3 - \dots)} - \frac{m_0(m_1 x + 2m_2 x^2 + 3m_3 x^3 + \dots) \ln(1-x)}{(1-m_1 x - m_2 x^2 - m_3 x^3 - \dots)^2}. \quad (14)$$

Последнее соотношение и решает поставленную задачу определения выражения для уравнения состояния многокомпонентной системы твердых сфер. Выражение (14) при учете (8) совпадает с (5), но скорость сходимости рядов теории возмущений в (14), как показывают вычисления как для однокомпонентной, так и для многокомпонентных систем, существенно выше.

### Заключение

Предложенный в работе способ расчета свободной энергии многокомпонентной системы позволил получить весьма точное выражение для уравнения состояния (14) систем твердых сфер в зависимости от приведенной плотности и концентрации компонент. Хорошее согласие наблюдается, как показывают расчеты и сравнение с данными машинного эксперимента для двухкомпонентных систем [21], для всей области однородной фазы. Данный подход

без труда обобщается на системы, взаимодействие между частицами которых описывается потенциалами леннард-джонсовского типа, а также нецентральными потенциалами.

Многокомпонентные системы имеют существенно более сложную фазовую диаграмму по сравнению с фазовой диаграммой однокомпонентных систем. Особенно это характерно для упорядоченной фазы. Используемый в работе метод ускоренной сходимости рядов теории возмущений использует представление о структуре упорядоченной фазы. Хотя зависимость скорости сходимости от типа структуры несильная, при исследовании конкретных областей фазовой диаграммы многокомпонентных систем вид ее, если, конечно, она известна, следует учитывать. В общем же случае всегда можно использовать гранцентрированную кристаллическую структуру как наиболее типичную.

### Литература

1. Heyes D.M., Okumara H. // J. Chem. Phys. 2006. **124**. P. 164507.
2. Chandler D., Weeks J.D., Andersen H.C. // Science. 1983. **220**. P. 787.
3. Hansen J.-P., McDonald I.R. Theory of simple liquids. 2nd ed. London: Academic, 1986.
4. Bazarov I.P., Nikolaev P.N. Theory of many-particle systems. N. Y.: AIP, 1989.
5. Paricaud P. // J. Chem. Phys. 2006. **124**. P. 154505.
6. Kojke D.A. // Mol. Phys. 2004. **102**. P. 405.
7. Apte P.A., Kusaka I. // J. Chem. Phys. 2006. **124**. P. 184106.
8. Mausbach P., May H.O. // Fluid. Phase Equilib. 2006. **214**. P. 1.
9. Carnahan N.F., Starling K.E. // J. Chem. Phys. 1969. **51**. P. 635.
10. Boublik T. // J. Chem. Phys. 1970. **53**. P. 471.
11. Mansori G.A., Carnahan N.F., Starling K.E., Leland T.W. // J. Chem. Phys. 1971. **54**. P. 1523.
12. Santos A., Yuste S.B., Lopez de Haro M. // Mol. Phys. 1999. **96**. P. 1.
13. Wertheim M.S. // Phys. Rev. Lett. 1963. **10**. P. 321.
14. Lebowitz J.L. // Phys. Rev. 1964. **133**. P. A895.
15. Hansen-Goos H., Roth R. // J. Chem. Phys. 2006. **124**. P. 154506.
16. Malijevsky A. // J. Chem. Phys. 2006. **125**. P. 194519.
17. Николаев П.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1995. № 5. С. 21.
18. Николаев П.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1996. № 5. С. 25.
19. Rosenfeld Y. // Phys. Rev. Lett. 1989. **63**. P. 980.
20. Вазаров И.П., Николаев П.Н. // ЖФХ. 2005. **79**. С. 224.
21. Barrio C., Solana J.R. // Physica A. 2005. **351**. P. 387.

Поступила в редакцию  
04.12.06