

УДК 536.75

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ В ПРИБЛИЖЕНИИ КЛАУЗИУСА

П. Н. Николаев

(кафедра квантовой статистики и теории поля)

E-mail: nikolaev@phys.msu.ru

**Термодинамическая теория возмущений является наиболее эффективным способом построения уравнений состояния многочастичных систем. В работе получено новое разложение для свободной энергии, содержащее наряду с ван-дер-ваальсовским параметром, характеризующим размер молекул, дополнительный параметр, обеспечивающий регуляризацию интерполяционной процедуры теории возмущений. Это обеспечило увеличение точности при вычислении уравнений состояния при малых и больших плотностях, а также в широкой области изменения температур. Предложенный подход допускает обобщение на случай неравновесных и неоднородных систем и систем, состоящих из сложных молекул.**

### Введение

Значительный прогресс в развитии термодинамики однородных систем связан с введением разложения относительно неидеальной базовой системы. В качестве базовой системы используются различные неидеальные системы частиц с модельным потенциалом взаимодействия. Таким образом, часть потенциала взаимодействия уже учтена в основном приближении. Для разложения термодинамических величин относительно неидеальной системы разработан целый ряд методов термодинамической теории возмущений [1, 2].

Свойства базовых моделей рассматриваются аналитически и численными методами. В настоящее время существуют хорошие аналитические выражения для термодинамических функций простейшей системы — системы твердых сфер [3]. В большинстве случаев эта модель представляет собой прекрасное нулевое однопараметрическое приближение для исследования реальных сред с помощью термодинамической теории возмущений [1]. Использование двухпараметрических базовых моделей ограничивается сложностью точного вычисления их термодинамических свойств. Вместе с тем сами эти модели могут быть исследованы на основе термодинамической теории возмущений с использованием системы твердых сфер в качестве базовой.

Преимущество использования в качестве нулевого приближения системы твердых сфер определено и тем, что в рамках данной модели ван-дер-ваальсовский параметр имеет ясный физический смысл эффективного диаметра молекулы. Это налагает ограничения на область его изменения и существенно упрощает поиск этой величины.

Стандартный вариант термодинамической теории возмущений дает однопараметрическое уравнение состояния ван-дер-ваальсовского типа, где параметром является диаметр твердых сфер либо производная от него величина — собственный объем молекулы. Первоначально уравнение Ван-дер-Ваальса было

трехпараметрическим и относительно хорошо описывало фазовую диаграмму вещества в окрестности критической точки [4].

После того как сформировалось представление об идеальном газе, в уравнении Ван-дер-Ваальса осталось два свободных параметра. В результате это уравнение не стало точно описывать положение критической точки, но оказалось более приемлемым при малых плотностях. В целом же оно приобрело чисто качественный характер, отражая основные особенности фазового перехода жидкость–газ [5].

Полученное практически точное уравнение состояния системы твердых сфер в дальнейшем стимулировало создание термодинамической теории возмущений. В ее рамках уравнение состояния носит ван-дер-ваальсовский характер, но содержит лишь один свободный параметр — эффективный диаметр молекулы. В целом уравнение состояния, основанное на термодинамической теории возмущений, хорошо описывает фазовую диаграмму вещества, но в окрестности критической точки этого согласия явно недостаточно: здесь скорость сходимости рядов теории возмущений мала.

Наряду с уравнением Ван-дер-Ваальса известно и уравнение Клаузиуса, которое первоначально было четырехпараметрическим [4]. В силу наличия большого числа параметров оно не получило такого широкого распространения, как уравнение Ван-дер-Ваальса. В рамках термодинамической теории возмущений уравнение данного типа становится двухпараметрическим. При этом в силу особенностей введения дополнительного параметра Клаузиуса имеется возможность сохранить точное асимптотическое поведение уравнения состояния при малых плотностях.

Для простых, т. е. одноатомных, веществ наличие одного свободного параметра в большинстве случаев достаточно для удовлетворительного описания фазовой диаграммы. В то же время для сложных молекул, даже двухатомных, наличие двух параметров

является насущно необходимым [6]. Еще в большей степени это относится к построению локальных уравнений состояния в рамках неравновесной теории [7], а также при исследовании поверхностных свойств [8].

В настоящей работе построена термодинамическая теория возмущений, содержащая два свободных параметра. Один — ван-дер-ваальсовского типа, а другой играет роль регуляризирующего фактора при интерполяционном получении термодинамических функций. Рассматривается обобщение на случай сложных молекул, неоднородных и неравновесных систем, когда число свободных параметров должно быть увеличено.

### Свободная энергия

Рассмотрим систему из  $N$  одинаковых молекул, заключенных в некотором макроскопическом объеме  $V$  и взаимодействующих посредством сил, характеризуемых взаимным потенциалом  $\Phi(q_i, q_j)$ , где  $q_i$  — радиус-вектор, описывающий положение  $i$ -й молекулы ( $i = 1, \dots, N$ ). В дальнейшем рассмотрении выбор типа потенциала взаимодействия не играет существенной роли.

Для описания статистической системы мы будем исходить из канонического распределения Гиббса

$$D_N = D(1, 2, \dots, N) = Z_N \exp\{-H_N/\theta\},$$

где  $D_N$  представляет  $N$ -частичный оператор матрицы плотности,  $H_N$  — гамильтониан системы

$$H_N = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(q_i, q_j),$$

$Z_N$  — статистическая сумма

$$Z_N = \text{Tr}_{1, \dots, N} \exp\{-H_N/\theta\}.$$

Свободная энергия рассматриваемой системы определится как

$$F = -\theta \ln Z_N. \quad (1)$$

Выберем в качестве нулевого приближения систему с потенциалом взаимодействия  $\Phi^0(q_i, q_j)$ . Разлагая уравнение (1) в ряд термодинамической теории возмущений, имеем:

$$F = F_0 + \frac{1}{2} \text{Tr}_{1,2} \{ \Phi(q_1, q_2) - \Phi^0(q_1, q_2) \} R_2^0(1, 2) + \dots, \quad (2)$$

где

$$\begin{aligned} F_0 &= -\theta \ln Z_N^0, \\ Z_N^0 &= \text{Tr}_{1, \dots, N} \exp\{-H_N^0/\theta\}, \\ H_N^0 &= \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi^0(q_i, q_j), \\ R_2^0 &= N(N-1) \text{Tr}_{3, \dots, N} \exp\{-H_N^0/\theta\} / Z_N^0. \end{aligned}$$

В качестве базовой системы выберем систему твердых сфер.

Выражение для свободной энергии (2) может быть представлено в виде

$$F = F_0 + F_1, \quad (3)$$

где  $F_0$  определяется базовой системой. Оно характеризует поведение системы при больших плотностях и произвольных температурах, а также при высоких температурах и произвольных плотностях. Что касается

$$F_1 = \frac{1}{2} \text{Tr}_{1,2} \{ \Phi(q_1, q_2) - \Phi^0(q_1, q_2) \} R_2^0(1, 2) + \dots,$$

то оно определяется в основном притягивающей частью потенциала взаимодействия и корректирует результат до точного значения при малых плотностях и произвольных температурах. Центральную часть фазовой диаграммы можно описать лишь при использовании всего выражения (3), что и составляет главную проблему.

Функцию  $F_1$  нельзя в общем случае вычислить точно. В обобщенном ван-дер-ваальсовском подходе  $F_1$  ищется в виде разложения в ряд по степеням плотности. Если перед этим проведено разложение в ряд термодинамической теории возмущений, то это означает суммирование всех диаграмм, соответствующих определенным степеням плотности. Аналогичным образом обобщенный подход Клаузиуса можно определить как разложение вида

$$\frac{F_1}{\theta N} = \frac{\varphi_2(\theta)}{(v+c)} + \frac{\varphi_3(\theta)}{2(v+c)^2} + \dots, \quad (4)$$

где  $v = V/N$ ,  $c$  — некоторая постоянная, т. е. параметр, выбираемый из условия лучшего совпадения теоретических и экспериментальных данных.

В подходе Клаузиуса параметр  $c$  играет роль «демпфирующего» фактора для ряда  $F_1$  при высоких плотностях и, таким образом, регуляризирует сходимость ряда (4). По существу, Клаузиус предложил более последовательный способ построения интерполяционного уравнения состояния через оригинальный метод «сшивки» решений при малых и больших плотностях.

Для нахождения  $\varphi_i(\theta)$  воспользуемся тем, что для системы с потенциалом Леннард-Джонса известны первые пять вириальных коэффициентов [1]. При этом для второго и третьего известно квазиклассическое разложение, и можно учесть квантовые поправки, существенные при низких температурах. Хотя для температур выше температуры тройной точки эти поправки малы, в ряде случаев для количественного описания кривой фазового равновесия они существенны, так как их вклад составляет несколько процентов.

При  $\rho \rightarrow 0$  или  $v \rightarrow 0$ , согласно (3) и (4), имеем:

$$F = F_0^0 + \theta N \left( \frac{\varphi_2 + B_2^0}{v} + \frac{\varphi_3 + B_3^0 - 2\varphi_2 c^2}{2v^2} + \dots \right), \quad (5)$$

где  $F_0^0$  — свободная энергия идеального газа,  $B_i^0$  ( $i = 2, 3, \dots$ ) — вириальные коэффициенты базовой системы с гамильтонианом  $H_0$ . С другой стороны,

$$F = F_0^0 + \theta N \left( \frac{B_2}{v} + \frac{B_3}{2v^2} + \dots \right). \quad (6)$$

Сравнивая (5) и (6), имеем систему уравнений для вычисления функций  $\varphi_i$  ( $i = 2, 3, 4, 5$ ):

$$\begin{aligned} \varphi_2 &= B_2 - B_2^0, \\ \varphi_3 &= B_3 - B_3^0 + 2\varphi_2 c^2, \\ &\dots \end{aligned} \quad (7)$$

Соотношения (3), (4) и (7) позволяют полностью определить свободную энергию системы, т. е. все ее термодинамические свойства.

### Термическое уравнение состояния

Согласно соотношениям (3) и (4) термическое уравнение состояния системы имеет вид

$$p_0 = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_\theta = p_1 + \frac{p_2}{(v+c)^2} + \frac{p_3}{(v+c)^3} + \dots, \quad (8)$$

где

$$p_1 = - \left( \frac{\partial F_0}{\partial V} \right)_\theta, \quad p_i = \varphi_i, \quad i = 2, 3, 4, \dots$$

Здесь  $p_1$  определяется выбранной базовой системой, а  $p_i$  — по предлагаемой теории возмущений.

При  $c = 0$  соотношение (8) переходит в зависимости от выбора  $F_0$  в один из вариантов термодинамической теории возмущений ван-дер-ваальсовского типа. Параметр  $c$  «демпфирует» члены разложения в ряд теории возмущений при больших плотностях, где главную роль должна играть функция  $p_1$ . При малых плотностях влияние  $c$  несущественно.

Таким образом, мы получили уравнение состояния, которое воспроизводит все известные асимптотики для давления  $p(\theta, v)$ . Что касается критической точки, то полученное уравнение состояния, как и двухпараметрическое уравнение Ван-дер-Ваальса, удовлетворительно воспроизводит ее положение. Расчеты показывают, что с увеличением числа учитываемых точно известных асимптотических членов улучшается описание уравнения состояния в окрестности критической точки.

Отметим, что уравнение (8) совместно с уравнением для упорядоченной фазы [9] дает хорошие результаты при вычислении параметров тройной точки. Следовательно, удается описать наиболее сложную часть фазовой диаграммы однородной фазы — жидкости.

Для систем, состоящих из сложных молекул, наличие двух свободных параметров в ряде случаев недостаточно. В этом случае соотношение (4) может быть обобщено и записано в виде

$$\frac{F_1}{\theta N} = \frac{\varphi_2(\theta)}{(v+c_1)} + \frac{\varphi_3(\theta)}{2(v+c_2)^2} + \dots, \quad (9)$$

где  $c_i$  — последовательность параметров, т. е. это набор параметров, выбираемый из условия лучшего совпадения теоретических и экспериментальных данных. Данное приближение также эффективно при рассмотрении неоднородных и неравновесных систем.

### Заключение

Предложенный в работе метод позволил построить статистическую термодинамику однородной фазы вещества. Удалось удовлетворительно воспроизвести положение критической точки и точную асимптотику уравнения состояния при малых и больших плотностях и высоких температурах.

Данный подход дает возможность последовательно учитывать квантовые эффекты. Он допускает обобщение на объекты более сложной структуры, а также на неоднородные и неравновесные системы.

Настоящий метод дает широкий выбор для получения уравнений состояния широкого класса веществ.

### Литература

1. Крокстон К. Физика жидкого состояния. Статистическое введение. М., 1978.
2. Barrat J.-L., Hansen J.P. Basic concepts for simple and complex liquids. New York, 2003.
3. Николаев П.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1995. **36**, № 5. С. 21 (Moscow University Phys. Bull. 1995. **50**, N 5. P. 19).
4. Вукалович М.И., Новиков И.И. Уравнение состояния реальных газов. М.; Л., 1948.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц И.М. Статистическая физика. Ч. 1. М., 1976.
6. Николаев П.Н., Соколов А.И., Кузьмина О.В. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1999. № 6. С. 6 Moscow University Phys. Bull. 1999. N 6. P. 6).
7. Bedeaux D., Johannessen O.B., Rosjorde A. // Physica A. 2003. **330**. P. 329.
8. Rowlinson J.S., Widom B. Molecular Theory of Capilarity. Oxford, 1982.
9. Bazarov I.P., Nikolaev P.N. // Russ. J. Phys. Chem. 2001. **75**, suppl. 1. P. S159.

Поступила в редакцию  
10.09.04