

УДК 536.7

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ЖИДКОСТИ С ДВОЙНЫМ ЭКСПОНЕНЦИАЛЬНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ

© 2021 г. И. К. Локтионов*, **

Донецкий национальный технический университет, Донецк, Украина

*E-mail: likk@telenet.dn.ua

**E-mail: lok_ig@mail.ru

Поступила в редакцию 15.04.2020 г.

После доработки 15.04.2020 г.

Принята к публикации 14.10.2020 г.

Предложен простой способ аппроксимации подынтегральной функции в интегральном представлении свободной энергии системы частиц с двухчастичными взаимодействиями, допускающими разложение Фурье, на основе которого без трудоемких вычислений получено уравнение состояния жидкости с двойным экспоненциальным потенциалом. Найденные температурные зависимости равновесных термодинамических свойств адекватно описывают соответствующие экспериментальные данные. Эффективность подхода демонстрируется на примере модели с двойным потенциалом Юкавы.

DOI: 10.31857/S0040364421020071

ВВЕДЕНИЕ

Задача построения аналитических уравнений состояния (УС), позволяющих с удовлетворительной точностью прогнозировать свойства вещества в широком диапазоне изменения параметров состояния, до сих пор привлекает к себе постоянное внимание.

В статистической механике одним из инструментов для получения УС является свободная энергия Гельмгольца, связанная с проблемой вычисления конфигурационного интеграла (КИ) системы взаимодействующих частиц, образующих вещество.

Точное решение этой проблемы, занимающей центральное место в физике конденсированного состояния, найдено для нескольких модельных систем (модель Изинга и Гейзенберга, сферическая [1] и одномерная модели Каца [2], двумерная модель сегнетоэлектрика [3]), для которых межчастичные взаимодействия весьма далеки от реальных потенциальных функций, а результаты не допускают непосредственного сопоставления с данными измерений.

Теоретическое исследование структуры и свойств жидкостей может быть проведено на основе континуальной модели, состоящей из N одинаковых частиц, заключенных в объеме V и взаимодействующих согласно потенциалу $v(r)$.

Исследования этой модели, выполненные в ряде работ [4–6] с привлечением различных комбинаций потенциалов Юкавы (в том числе двойной – DY-потенциал), потенциала Леннард-

Джонса и др., где применяется техника интегральных уравнений и методы численного моделирования, содержат результаты, позволяющие провести сравнение с экспериментом. Рассмотрение в [7, 8] трехмерной модели с обобщенным потенциалом Морзе с помощью уравнения Перкуса–Йефика ограничивается построением уравнения состояния, для которого не приводятся конкретные расчетные данные, что затрудняет оценку пригодности УС для описания простых жидкостей. Здесь, как и в [7, 8], под обобщенным потенциалом Морзе следует понимать линейную комбинацию двух экспоненциальных потенциалов вида $S_{\text{exp}}(-cr)$. В специальной литературе, например в [9], можно встретить и другое название — двойной экспоненциальный потенциал (далее DE-потенциал).

Вопрос о предсказательных возможностях модели с DE-потенциалом, по-видимому, не потерял своей актуальности и может быть частично разрешен в рамках подхода, предложенного ранее в [10], где для системы с парным изотропным потенциалом $v(|\mathbf{r}|)$ было получено следующее выражение для свободной энергии Гельмгольца:

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z = F_{\text{id}} + \frac{n^2 V}{2} \tilde{v}(0) + \frac{V}{2\beta} I(n, \beta), \quad (1)$$

$$I(n, \beta) = \int_{\Omega} [\ln(1 + n\beta \tilde{v}(k)) - n\beta \tilde{v}(k)] d^3k / (2\pi)^3. \quad (2)$$

Здесь $\beta = 1/(k_B T)$ – обратная температура, k_B – постоянная Больцмана, $n = N/V$ – концентрация

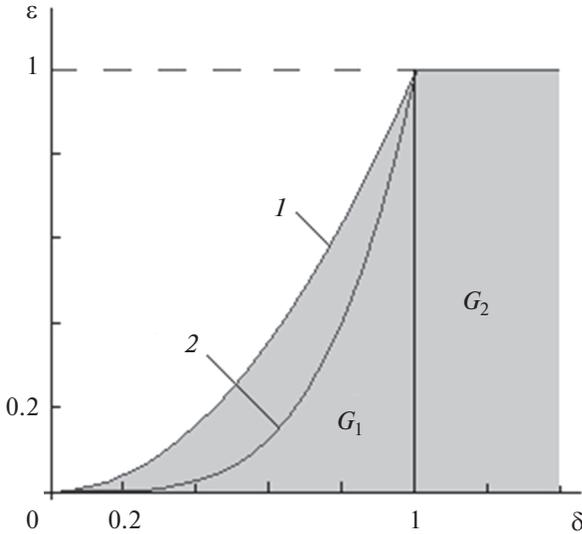


Рис. 1. Области устойчивости потенциалов $G_1 = \{(\delta, \epsilon): 0 < \delta < 1, 0 < \epsilon < \delta^m\}$: 1 – для ДУ-потенциала (3) $m = 2$, $\epsilon = \delta^2$; 2 – ДЕ-потенциала (4) $m = 4$, $\epsilon = \delta^4$.

частиц, $F_{id} = N(\ln(n\lambda^3) - 1)/\beta$, $\lambda = h/\sqrt{2\pi m_0 k_B T}$ – тепловая длина волны де Бройля, h – постоянная Планка. Предполагается, что потенциал $v(|r|)$ имеет фурье-образ $\tilde{v}(k)$.

Важно подчеркнуть, что в [10] формула (1) получена путем сведения КИ к интегралу типа Лапласа, вычисленного в квадратичном приближении метода перевала, а в пионерской работе Д.Н. Зубарева [11] аналогичная формула выведена с привлечением метода коллективных переменных. Кроме того, этот результат следует из выражения для КИ, найденного в [12] с помощью эргодической теоремы Вейля.

Перспективы использования выражения (1) для расчета свойств модельных систем открываются после вычисления интеграла $I(n, \beta)$. В случае простейших двухпараметрических потенциалов [13, 14] интеграл (2) легко вычисляется. Однако практический интерес представляют “реалистичные” потенциалы, содержащие более двух регулируемых параметров, варьированием которых можно попытаться улучшить согласие теоретических результатов с экспериментом. По мере усложнения потенциала задача нахождения $I(n, \beta)$ становится более трудоемкой, а выражение (1) менее приспособленным для проведения расчетов.

Преодоление возникающих на этом пути трудностей может быть связано, по крайней мере, с двумя подходами:

– если найдено точное, но достаточно громоздкое выражение для $I(n, \beta)$, то его можно адаптировать для удобных аналитических расчетов,

привлекая соображения эвристического характера или рассматривая предельные случаи [15, 16];

– если же точное выражение для $I(n, \beta)$ найти невозможно либо оно оказывается необозримым и применение выражения (1) для дальнейших расчетов теряет смысл, то для вычисления (2) необходимо применять теоретически обоснованные приближенные методы.

Следуя первому из указанных подходов, удается получить адекватные результаты, относящиеся к системам с четырехпараметрическим осциллирующим потенциалом [15] и двойным потенциалом Юкавы (ДУ-потенциал) [16]

$$v(r) = \frac{1}{4\pi r} (A \exp(-ar) - B \exp(-br)), \quad (3)$$

который выступает здесь в роли “пробного камня” с целью проверки эффективности второго подхода, используемого для получения УС системы с ДЕ-потенциалом:

$$v(r) = \frac{1}{8\pi} \left[\frac{A}{a} \exp(-ar) - \frac{B}{b} \exp(-br) \right]. \quad (4)$$

Параметры a, b, A, B положительны. Применение потенциалов для расчетов свойств в рамках приближения (1) связано с неравенством $\tilde{v}(k) \geq 0$ [17, 18], определяющим область устойчивости взаимодействий, где невозможен коллапс системы. Решение этого неравенства с фурье-образами потенциалов (3) и (4)

$$\tilde{v}(k) = \frac{A}{k^2 + a^2} - \frac{B}{k^2 + b^2} = w_{DY} \left(\frac{1}{t^2 + 1} - \frac{\epsilon}{t^2 + \delta^2} \right), \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \tilde{v}(k) &= \frac{A}{(k^2 + a^2)^2} - \frac{B}{(k^2 + b^2)^2} = \\ &= w_{DE} \left(\frac{1}{(t^2 + 1)^2} - \frac{\epsilon}{(t^2 + \delta^2)^2} \right), \end{aligned} \quad (6)$$

($w_{DY} = A/a^2$, $t = k/a$, $w_{DE} = A/a^4$) в системе координат $\delta = b/a$ и $\epsilon = B/A$ представляет собой фигуру, образованную полосой $G_2 = \{(\delta, \epsilon): \delta \geq 1, 0 \leq \epsilon \leq 1\}$ и сектором $G_1 = \{(\delta, \epsilon): 0 < \delta < 1, 0 < \epsilon < \delta^m\}$ с $m = 2$ для потенциала (3), $m = 4$ для (4). Области устойчивости изображены на рис. 1. Значения δ и ϵ в полосе G_2 таковы, что при любых r в (3) и (4) лидирует первое слагаемое и потенциалы преобразуются к чисто отталкивательным. Поэтому интерес представляет сектор G_1 , где параметры δ и ϵ принимают такие значения, при которых потенциалы (3), (4) имеют черты, характерные для “реальных” непрерывных потенциальных функций: отталкивание, притяжение и минимум, как следствие, первых двух свойств.

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

При интегрировании логарифма $\ln(1 + n\beta\tilde{v}(t))$ в (2) с фурье-образом (6) возникает дробно-рациональная функция со знаменателем в виде многочлена высокой степени относительно t , что делает весьма затруднительным дальнейший поиск точного выражения для $I(n, \beta)$, которое будет иметь настолько громоздкий вид, что вряд ли может быть размещено на одной странице журнала, даже с учетом вспомогательных обозначений.

Для устранения таких технических сложностей предлагается простой способ преобразования подынтегрального логарифма. Реализация этого способа сводится к такому представлению аргумента $1 + n\beta\tilde{v}(t)$ в виде произведения двух сомножителей, при котором соответствующая сумма логарифмов содержит слагаемое, определяющее основной вклад в интеграл и интегрируемое без каких-либо приближений. Тогда, пренебрегая малым слагаемым и сохраняя под знаком интеграла доминирующее, можно получить приближенное выражение для $I(n, \beta)$. Для проверки работоспособности предлагаемой вычислительной схемы привлекается модель с ДУ-потенциалом, которая удобна тем, что для нее интеграл (2) с фурье-образом (5) вычисляется точно.

Конструктивное сходство фурье-образов (5) и (6) позволяет выполнить необходимые преобразования и оценить вклад слагаемых сразу в двух моделях. Факторизация аргумента подынтегрального логарифма приводит к следующему его представлению:

$$1 + n\beta\tilde{v}(t) = f_1(t) \left[1 - \frac{f_2(t)}{f_1(t)} \right],$$

где

$$f_1(t) = \begin{cases} 1 + xd/(t^2 + 1), & \text{ДУ-потенциал} \\ 1 + xd/(t^2 + 1)^2, & \text{ДЕ-потенциал,} \end{cases}$$

$$f_2(t) =$$

$$= \begin{cases} \frac{x\delta^2(d - D_{DY})}{(t^2 + \delta^2)(t^2 + 1)}, & \text{ДУ-потенциал} \\ \frac{2x\epsilon t^2(1 - \delta^2) + x\delta^4(d - D_{DE})}{(t^2 + \delta^2)^2(t^2 + 1)^2}, & \text{ДЕ-потенциал,} \end{cases}$$

$$d = 1 - \epsilon, \quad D_{DY} = 1 - \epsilon/\delta^2, \quad D_{DE} = 1 - \epsilon/\delta^4.$$

Для сокращения записей переменная x , входящая в термодинамические величины, не снабжена индексами, поэтому следует иметь в виду, что в случае ДУ-потенциала она равна $x = n\beta w_{DY}$, а в случае ДЕ-потенциала $x = n\beta w_{DE}$.

Подынтегральный логарифм преобразуется к виду

$$Y(t) = \ln(1 + n\beta\tilde{v}(t)) = \ln \left(f_1(t) \left(1 - \frac{f_2(t)}{f_1(t)} \right) \right) = \ln(f_1(t)) [1 - y(t)], \quad (7)$$

где $y(t) = y_2(t)/y_1(t)$, $y_1(t) = \ln(f_1(t))$, $y_2(t) = |\ln(1 - f_2(t)/f_1(t))|$.

Поскольку $Y(t) > 0$, $y_1(t) > 0$, то из (7) следует, что $0 < y(t) < 1$ при $t > 0$. Покажем, что функция $y(t)$ монотонно убывает. Применению известных признаков препятствует трансцендентное уравнение $y'(t) = 0$, которое не допускает точного решения. Поэтому здесь монотонность $y(t)$ устанавливается с помощью функции расстояния $\rho(t) = y_1(t) - y_2(t)$ между убывающими функциями $y_1(t)$ и $y_2(t)$. Функция $\rho(t)$ достигает максимума в некоторой точке $t_0 > 0$. Это означает, что $y(t) = 1 - \rho(t)/y_1(t)$ может иметь минимум в точке t_0 или ее окрестности. Если последнее предположение верно, то при условии $\lim_{t \rightarrow \infty} y(t) = 0$ следует ожидать существования максимума функции $y(t)$ и соответствующего минимума функции $\rho(t)$ при $t > t_0$. Однако $\rho(t)$ имеет единственный экстремум – максимум в точке t_0 . Следовательно, $y(t)$ монотонно убывает при $t \rightarrow \infty$, а ее значение

$$y(0) = 1 - \frac{\ln(1 + xD)}{\ln(1 + xd)} < 1 \quad (8)$$

является наибольшим (графики функции $y(t)$ при актуальных значениях параметров, используемых для расчетов свойств, представлены на рис. 2), и выполняется неравенство $y(t) < y(0)$. О величине $x = n\beta w$, входящей в (8), до конкретных расчетов известно лишь, что $x > 0$ (малые значения x отвечают высоким температурам, большие x – низким). Поэтому представляет интерес оценка $y(0)$, содержащая только параметры D и d , соответствующие некоторой точке $(\delta, \epsilon) \in G_1$. Такая оценка дается неравенством

$$y(t) < 1 - \frac{\ln(1 + xD)}{\ln(1 + xd)} < 1 - \frac{D}{d} < 1, \quad (9)$$

доказательство которого приведено в Приложении.

Таким образом, реализуется наиболее благоприятный из возможных сценариев поведения функции $y(t)$, которая вносит основной вклад в $Y(t)$ только в окрестности точки $t = 0$ (если бы $y(t)$ имела несколько близких к единице максимумов при $t > 0$, то ситуация была бы менее обнадеживающей). Отбрасывая функцию $y(t)$ в (7), приходим к приближенному равенству $\ln(1 + n\beta\tilde{v}(t)) \approx \ln(f_1(t))$, позволяющему существенно упростить вычисления. Ответ на вопрос об эффективности предлагаемой аппроксимации дает сопоставление результатов приближенных расчетов с экспериментом, а для ДУ-модели, кроме того, с данными, полученными по “точным” формулам. Здесь

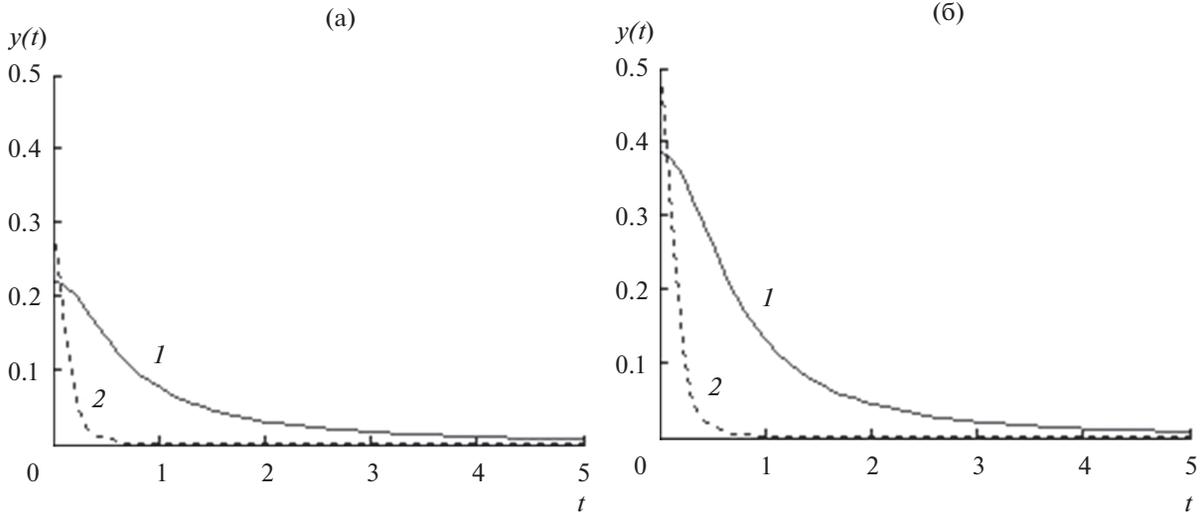


Рис. 2. Графики функции $y(t)$, определяющей качество приближения функции $Y(t)$: (а) – при $x = 10$, (б) – $x = 0.5$; 1 – DY-модель, 2 – DE-модель.

и далее кавычки подчеркивают приближенный характер выражения (1) при точном вычислении интеграла (2) с фурье-образом (5), т.е. под “точными” следует понимать формулы DY-модели, получаемые после вычисления (2) с функцией $Y(t) = \ln(1 + n\beta\tilde{v}(t))$. Под приближенными формулами понимаются формулы DY- и DE-моделей, найденные при интегрировании с функцией $y_1(t) = \ln(f_1(t))$. В этом порядке ниже приводятся выражения для свободной энергии:

$$\begin{aligned}
 F_{\text{ext}} &= F_{\text{id}} + \frac{N^2}{2V} wD + \frac{Va^3}{12\pi\beta} \times \\
 &\times \left[1 + \delta^3 - (Q^3(x) - 3\delta q_D(x)Q(x)) + \frac{3}{2}x(1 - \varepsilon\delta) \right], \\
 Q(x) &= \sqrt{1 + \delta^2 + xd + 2\delta q_D(x)}, \\
 q_D(x) &= \sqrt{1 + xD}, \\
 F_{\text{DY}} &= F_{\text{id}} + \frac{N^2}{2V} wD + \frac{Va^3}{12\pi\beta} \times \\
 &\times \left[1 - q_d^3(x) + \frac{3}{2}x(1 - \varepsilon\delta) \right], \\
 F_{\text{DE}} &= F_{\text{id}} + \frac{N^2}{2V} wD + \\
 &+ \frac{Va^3}{12\pi\beta} \left[2 + \sqrt{2}Q_{\text{DE}}(x)(Q_{\text{DE}}^2(x) - 3) - \frac{3}{4}x(1 - \frac{\varepsilon}{\delta}) \right],
 \end{aligned} \tag{10}$$

где $q_d(x) = \sqrt{1 + xd}$, $Q_{\text{DE}}(x) = \sqrt{1 + q_d(x)}$.

Последовательность, в которой записаны формулы для F , сохранена далее и для других соотношений, в частности для уравнений состояния, получаемых с помощью известного соотношения $P = -(\partial F / \partial V)_T$:

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{n}{\beta} + \frac{n^2 w}{2} D - \frac{a^3}{12\pi\beta} J(x). \tag{11}$$

Здесь

$$\begin{aligned}
 J(x) &= \begin{Bmatrix} J^{\text{ext}}(x) \\ J^{\text{DY}}(x) \\ J^{\text{DE}}(x) \end{Bmatrix}, \quad D = \begin{Bmatrix} D_{\text{DY}} \\ D_{\text{DY}} \\ D_{\text{DE}} \end{Bmatrix}, \quad w = \begin{Bmatrix} w_{\text{DY}} \\ w_{\text{DY}} \\ w_{\text{DE}} \end{Bmatrix}, \\
 J^{\text{ext}}(x) &= 1 + \delta^3 - (Q^3(x) - 3\delta q_D(x)Q(x)) - \\
 &- 3x \left[\delta(q_D(x)Q_1(x) + Q(x)q_{1D}(x)) - Q^2(x)Q_1(x) \right], \\
 q_{1D}(x) &= D_{\text{DY}}/2q_D(x), \\
 Q_1(x) &= (d + 2\delta q_{1D}(x))/2Q(x), \\
 J^{\text{DY}}(x) &= 1 + (q^3(x) - 3q(x))/2, \\
 J^{\text{DE}}(x) &= 2 + Q_{\text{DE}}(x)(Q_{\text{DE}}^2(x) - 6)/2\sqrt{2}.
 \end{aligned}$$

Расчеты свойств удобно проводить в приведенных переменных $\omega = n/n_c$, $\tau = T/T_c$, $\Pi = P/P_c$ (индекс “с” указывает на принадлежность величин к критической точке).

Критическое значение $x_c = n_c\beta_c w$, используемое для преобразования УС к безразмерной форме, является решением системы, определяющей критическое состояние

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_c = \frac{1}{\beta_c} [q_D^2(x_c) + L_c x_c^2 J_1(x_c)] = 0, \\ \left(\frac{\partial^2 P}{\partial n^2}\right)_c = w [D + L_c x_c (J_1(x_c) + x_c J_2(x_c))] = 0, \end{cases} \tag{12}$$

где

$$J_1(x_c) = \begin{Bmatrix} J_1^{\text{ext}}(x_c) \\ J_1^{\text{DY}}(x_c) \\ J_1^{\text{DE}}(x_c) \end{Bmatrix}, \quad J_2(x_c) = \begin{Bmatrix} J_2^{\text{ext}}(x_c) \\ J_2^{\text{DY}}(x_c) \\ J_2^{\text{DE}}(x_c) \end{Bmatrix},$$

$$L_c = \frac{a^3}{12\pi n_c}, \quad J_1^{\text{ext}}(x) = 3[\delta(q_D(x)Q_2(x) + 2q_{1D}(x)Q_1(x) + Q(x)q_{2D}(x)) - (2Q(x)Q_1^2(x) + Q^2(x)Q_2(x))],$$

$$J_2^{\text{ext}}(x) = 3[\delta(q_D(x)Q_3(x) + 3q_{1D}(x)Q_2(x) + 3q_{2D}(x)Q_1(x) + Q(x)q_{3D}(x)) - (2Q_1^3(x) + 6Q(x)Q_1(x)Q_2(x) + Q^2(x)Q_3(x))],$$

$$q_{2D}(x) = -\frac{D^2}{4q_D^3(x)}, \quad Q_2(x) = \frac{\delta q_{2D}(x) - Q_1^2(x)}{Q(x)},$$

$$q_{3D}(x) = 3D^3/8q_D^5(x),$$

$$Q_3(x) = (\delta q_{3D} - 3Q_1(x)Q_2(x))/Q(x),$$

$$J_1^{\text{DY}}(x) = -3d^2/4q_d(x), \quad J_2^{\text{DY}}(x) = 3d^3/8q_d^3(x),$$

$$J_1^{\text{DE}}(x) = -\frac{3d^2}{8\sqrt{2}q_d(x)Q_{\text{DE}}^3(x)},$$

$$J_2^{\text{DE}}(x) = \frac{3d^3(5q_d(x) + 2)}{32\sqrt{2}q_d^3(x)Q_{\text{DE}}^5(x)}.$$

Система (12) сводится к нелинейному уравнению

$$J_1(x_c) + x_c q_D^2(x_c) J_2(x_c) = 0, \quad (13)$$

которое получено путем исключения параметра L_c из уравнений системы (13) и в “точном” случае может быть решено только численно. Однако в приближенных случаях уравнение (13) принимает компактный вид:

– для DY-модели

$$Ddx_c^2 - dx_c - 2 = 0,$$

– для DE-модели

$$(5q_d(x_c) + 2)(q_d(x_c) - 1)\left(\xi + \frac{D}{d}q_d^2(x_c)\right) = 4q_d^2(x_c) \quad (14)$$

и допускает аналитическое рассмотрение. Решение уравнения (14) можно найти приближенно в виде разложения по малому параметру $\xi = 1 - (D/d) < 1$. В первом порядке теории возмущений его решение имеет вид

$$q_d(x_c) = \sqrt{1 + x_c d} \approx q_d^{(0)} + \xi q_d^{(1)}, \quad (15)$$

где

$$q_d^{(0)} = \frac{1}{10}\left(3 + \sqrt{49 + 80\frac{d}{D}}\right),$$

$$q_d^{(1)} = -\frac{4(d/D)^2}{q_d^{(0)}(3q_d^{(0)} + 4(1 + 2(d/D)))}.$$

Приближенное решение (15) непригодно вблизи верхней границы $\varepsilon = \delta^4$ области G_1 , где параметр D становится малым, а условие малости ξ нарушается.

Если значение $x_c = x_c(\delta, \varepsilon)$ установлено, то подставляя в (11) отношение L_c , найденное из первого уравнения системы (13), приходим к уравнениям состояния в безразмерной форме

$$\Pi(\omega, \tau) = \frac{1}{Z_c} \left[\tau\omega + \frac{x_c\omega^2}{2}D + L_c\tau J(\omega, \tau) \right], \quad (16)$$

где

$$Z_c = P_c n_c / \beta_c = 1 + x_c D / 2 - L_c J(x_c),$$

$$L_c = \frac{a^3}{12\pi n_c} = -\frac{q_D^2(x_c)}{x_c^2 J_1(x_c)}, \quad J(\omega, \tau) = J(x), \quad x = x_c\omega/\tau.$$

Уравнения (16) не зависят от индивидуальных характеристик вещества, но содержат безразмерные параметры δ и ε .

Предсказательные возможности УС иллюстрируются сопоставлением результатов расчетов температурных зависимостей изобарной теплоемкости $C_p(T)$, коэффициента Джоуля–Томсона $\alpha_p(T)$ и скорости звука $u_p(T)$ при постоянном давлении с данными экспериментов:

$$C_p(T) = C_v(T) - \tau T_c \frac{(\partial P/\partial T)_V^2}{(\partial P/\partial V)_T}, \quad (17)$$

$$\alpha_p(T) = \frac{-1}{C_p(T)} \left[\tau T_c \frac{(\partial P/\partial T)_V}{(\partial P/\partial V)_T} + \frac{N_A}{n_c\omega} \right], \quad (18)$$

$$u_p(T) = \frac{N_A}{n_c\omega\sqrt{M}} \left[\frac{\tau T_c}{C_v(T)} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2 - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \right]. \quad (19)$$

Здесь

$$C_v(T) = \frac{3R}{2} - R \frac{L_c}{\omega} x^2 J_1(x), \quad R = k_B N_A,$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = n_c k_B \omega \left[1 - \frac{L_c}{\omega} (J(x) + x^2 J_1(x)) \right],$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\omega^2 \tau \frac{n_c^2}{\beta_c N_A} \left[1 + xD + \frac{L_c}{\omega} x^2 J_1(x) \right],$$

M – молярная масса вещества.

Помимо этих зависимостей для оценки качества приближенных расчетов можно использовать кривую сосуществующих фаз – границу двухфазной области жидкость–пар, где выполня-

ются образующие систему уравнений равенства давлений и химических потенциалов:

$$\begin{cases} \Pi(\omega_1, \tau) = \Pi(\omega_2, \tau), \\ \mu(\omega_1, \tau) = \mu(\omega_2, \tau). \end{cases} \quad (20)$$

Химические потенциалы $\mu(\omega, \tau)$ определяются соотношениями

$$\begin{aligned} \mu(\omega, \tau) &= \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{\omega, \tau} = \\ &= \mu_{id} + \mu_0 + \frac{3x_c}{2\beta_c} L_c \left\{ \begin{array}{l} 1 - \varepsilon\delta + J_3(\omega, \tau) \\ 1 - \varepsilon\delta - dq_d(\omega, \tau) \\ d/Q_{DE}(\omega, \tau)\sqrt{2} - (1 - \varepsilon/\delta)/2 \end{array} \right\}, \\ \mu_{id} &= \frac{\tau}{\beta_c} \ln(\omega n_c \lambda_c^3), \quad \mu_0 = n\tilde{v}_0 = \frac{x_c \omega}{\beta_c} D, \\ J_3(\omega, \tau) &= 2[\delta(q_D(x)Q_1(x) + q_{1D}(x)Q(x)) - \\ &\quad - Q^2(x)Q_1(x)]. \end{aligned}$$

Функции $q_D(x)$, $q_{1D}(x)$, $Q(x)$, $Q_1(x)$, введенные после формул (10), (11), являются функциями ω и τ , так как $x = x_c \omega / \tau$.

РАСЧЕТЫ И ЭКСПЕРИМЕНТ

Приближенный характер используемых соотношений не позволяет получить точное описание свойств реальных систем. Однако, учитывая, что соотношения (17)–(20) содержат настраиваемые параметры δ , ε , можно попытаться согласовать данные теории с экспериментом. Для этого необходимо определить точку $(\delta, \varepsilon) \in G_1$, в которой отклонения расчетных значений от соответствующих экспериментальных данных окажутся минимальными.

В общем виде задача поиска оптимальной точки $(\delta, \varepsilon) \in G_1$ формулируется как задача нахождения минимума функции двух переменных

$$\Phi(\delta, \varepsilon) = \sum_i \frac{1}{(X_i^{\text{exp}})^2} (X_i^{\text{theor}}(\delta, \varepsilon) - X_i^{\text{exp}})^2, \quad (21)$$

где X_i^{exp} – экспериментальные и $X_i^{\text{theor}}(\delta, \varepsilon)$ – расчетные значения i -го свойства.

Из необходимых условий экстремума функции ($\partial\Phi/\partial\delta = 0$, $\partial\Phi/\partial\varepsilon = 0$) можно получить несколько систем нелинейных уравнений, вид которых зависит от входящих в $\Phi(\delta, \varepsilon)$ свойств. При этом неизбежно возникают известные вопросы о существовании решений, о начальном приближении и др., требующие детального изучения в каждом случае. Однако здесь для нахождения минимума функции (21), по-видимому, целесообразно ограничиться непосредственным вычислением значений функции на дискретном множестве точек в секторе G_1 , что позволит приближенно определить координаты оптимальных

точек. Следует отметить, что глубина и координаты минимума поверхности $\Phi(\delta, \varepsilon)$ зависят от набора свойств, привлекаемых для построения функции (21). В частности, если сумму $\Phi(\delta, \varepsilon)$ образуют величины $u_p^{\text{min}}(\delta, \varepsilon)$, $\alpha_p^{\text{max}}(\delta, \varepsilon)$, найденные по приближенным УС с отвечающими им экспериментальными значениями $u_p^{\text{min}} = 257.0$ м/с, $\alpha_p^{\text{max}} = 0.426$ К/Па для аргона при $P = 10$ МПа [19, 20], то для DY-потенциала минимум $\Phi(\delta, \varepsilon)$ достигается при $\delta_{\text{min}} = 0.7$, $\varepsilon_{\text{min}} = 0.288$ (применяются в расчетах и по “точным” формулам для DY-потенциала), а для DE-потенциала — при $\delta_{\text{min}} = 0.2$, $\varepsilon_{\text{min}} = 8.34 \times 10^{-4}$.

Значения плотности $\omega(\tau)$, используемые для построения зависимостей (17)–(19) в температурном интервале от 100 до 300 К при $P = 10$ МПа определяются в каждом случае с помощью соответствующих УС с учетом координат оптимальных точек.

На рис. 3 показаны результаты расчета удельной изобарной теплоемкости $C_p(T)$ при $P = 10$ МПа. Видно, что кривые 1 и 2, построенные по “точно-му” и приближенному УС для DY-потенциала, при малых температурах демонстрируют поведение, не соответствующее данным измерений — кривая 4, что связано с чрезмерно резким, хотя и качественно верным возрастанием плотности $\omega(\tau)$ при понижении температуры. Зависимость $\omega(\tau)$ изображена на фрагменте рис. 3. Близкое расположение кривых 1 и 2 означает, что приближенное DY-УС хорошо воспроизводит особенности, характерные для “точного” DY-УС. Следовательно, выбор главной части $\ln(f_1(t))$ подынтегральной функции при вычислении $I(n, \beta)$ сделан правильно, и можно предположить, что воображаемая кривая $C_p(T)$, которую можно было бы получить при наличии “точного” УС для DE-потенциала, будет близка к кривой 3, построенной по приближенному DE-УС и согласующейся с экспериментом существенно лучше, чем кривые 1, 2.

На рис. 4 изображены экспериментальная [19] и теоретические зависимости скорости звука от температуры при $P = 10$ МПа для аргона. При высоких температурах все три рассмотренных УС приводят к описанию данных измерений с погрешностями, почти не зависящими от температуры при $T = 300$ К — $\delta u_p(\text{DY}) \approx 5\%$, $\delta u_p(\text{DE}) \approx 15\%$. С понижением температуры для всех обсуждаемых УС расхождение с экспериментом увеличивается, а УС-DE показывает наихудший результат. Погрешности в окрестности точки минимума функции $u_p(T)$ составляют $\delta u_p(\text{DY}) \approx 15\%$, $\delta u_p(\text{DE}) \approx 28\%$. В области низких температур все три УС дают увеличивающиеся с понижением температуры (и плотности) отклонения от экспериментальной кривой 4.

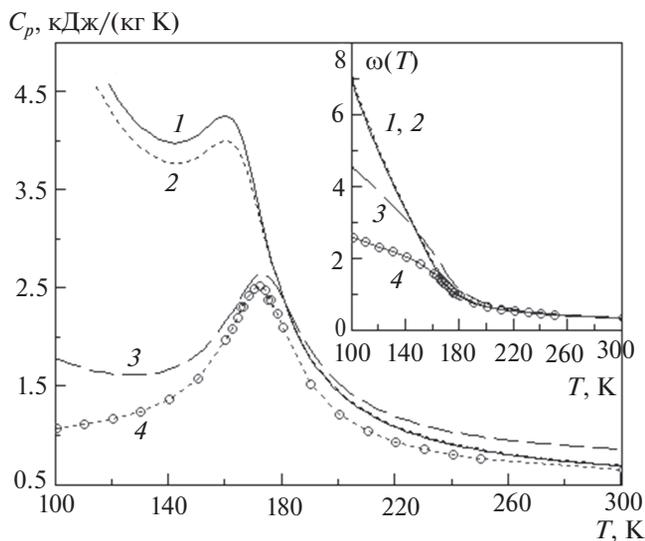


Рис. 3. Температурная зависимость $C_p(T)$ аргона при $P = 10$ МПа; расчет: 1 – “точное” ДУ-УС, 2 – приближенное ДУ-УС, 3 – приближенное ДЕ-УС; 4 – эксперимент [19].

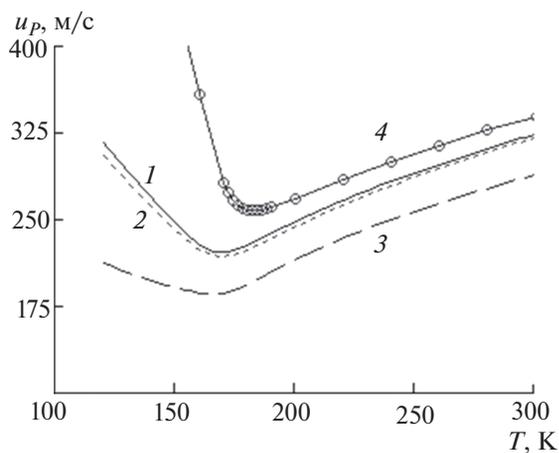


Рис. 4. Зависимость скорости звука $u_p(T)$ для аргона при $P = 10$ МПа: 1–4 – см. рис. 3.

Сравнение результатов расчетов коэффициента Джоуля–Томсона (18), представленных на рис. 5, с данными эксперимента [20] показывает, что $\alpha_p(T)$ является единственной среди рассмотренных величин, которая удовлетворительно описывается всеми УС. Погрешности в окрестностях точек максимумов кривых $\alpha_p(T)$ составляют $\delta\alpha_p(\text{DY}) \approx 18\%$ и $\delta\alpha_p(\text{DE}) \approx 11\%$.

На рис. 6 представлены результаты расчетов линий сосуществующих фаз и экспериментальная кривая [19]. Расчет газовой ветви кривой по ДУ-УС хорошо, по ДЕ-УС превосходно описывает реальную картину, но для жидкостной ветви УС приводят к значительным погрешностям, воз-

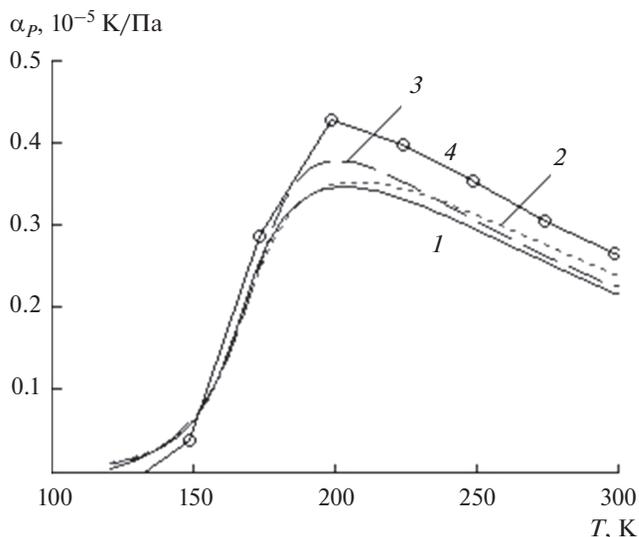


Рис. 5. Зависимость коэффициента Джоуля–Томсона $\alpha_p(T)$ для аргона при $P = 10$ МПа; расчет: 1 – “точное” ДУ-УС, 2 – приближенное ДУ-УС, 3 – приближенное ДЕ-УС; 4 – эксперимент [20].

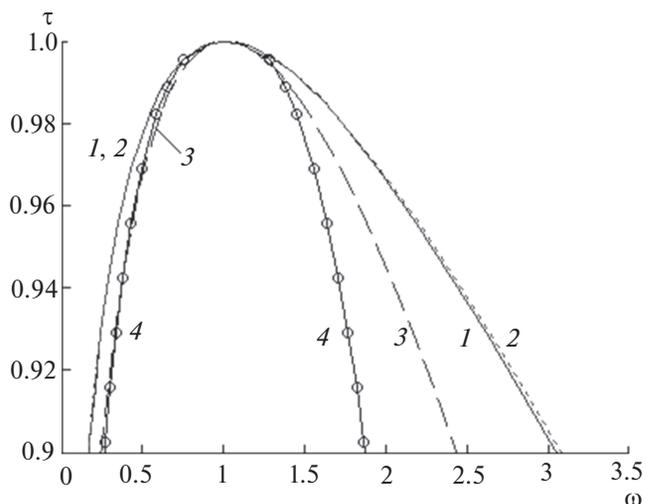


Рис. 6. Кривые сосуществующих фаз: 1–4 – см. рис. 3.

растающим с понижением температуры. Важно отметить, что для жидкой фазы “точное” и приближенное ДУ-УС воспроизводят весьма близкие друг к другу результаты, которые уступают по точности соответствующим данным, полученным по ДЕ-УС, но свидетельствуют о качестве приближенного ДУ-УС.

Серия расчетов, касающихся модели с ДУ-потенциалом, демонстрирует вполне удовлетворительное описание приближенным ДУ-УС результатов, полученных с помощью “точного” ДУ-УС, на что указывает взаимное расположение кривых 1 и 2 на рис. 3–6. Подобное сравнение для ДЕ-модели оказывается невозможным, поскольку точ-

ное ДЕ-УС не найдено. Однако возможна априорная оценка точности расчетов, выполненных по приближенному ДЕ-УС. Для такой оценки удобно использовать функцию $y(t)$, введенную после формулы (7), характеризующую работоспособность аппроксимации подынтегрального логарифма $Y(t) = \ln(1 + n\beta\tilde{v}(t))$ функцией $y_1(t) = \ln(f_1(t))$, необходимой при вычислении интеграла $I(n, \beta)$.

На рис. 2 приведены графики функции $y(t)$, содержащей параметр $x = n\beta w$, при значениях $x = 10$ и $x = 0.5$, которые соответствуют низким и высоким температурам, взятым в пределах исследованного интервала температур. Ход кривых 1, 2, построенных с учетом координат (δ, ε) оптимальных точек для каждой модели, полностью отвечает анализу поведения функции $y(t)$, проведенному выше для рассматриваемых моделей. Из рис. 2 и формулы (7) следует, что вклад $y(t)$ в $Y(t)$ для ДЕ-модели, по крайней мере, не больше, чем в случае ДУ-модели. Это означает, что приближенное равенство $Y(t) \approx \ln(f_1(t))$ для ДЕ-модели не должно быть менее точным, чем для ДУ-модели. Следовательно, приближенное ДЕ-УС предсказывает результаты, не уступающие по точности результатам расчетов по приближенному ДУ-УС относительно соответствующих “точных” данных.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты работы сводятся к следующему:

1. Получение “точного” УС системы с ДЕ-потенциалом на основе интегрального представления свободной энергии F сопряжено с трудностями, связанными с вычислением соответствующего интеграла $I(n, \beta)$, и приводит к чрезвычайно громоздким соотношениям, неудобным для дальнейшего применения. Для упрощения задачи предлагается аппроксимация подынтегрального логарифма путем выделения главной части, удобной для интегрирования и сохраняющей свойства модельной системы.

2. Возможность использования аппроксимации, основанной на замене $\ln(1 + n\beta\tilde{v}(t))$ на $\ln(f_1(t))$ при вычислении $I(n, \beta)$, следует из неравенства $y(t) < 1$, доказанного для ДУ- и ДЕ-моделей. С целью иллюстрации эффективности такой замены привлекается ДУ-модель, для которой вычисления проведены по “точным” и приближенным формулам, передающим с хорошей точностью все особенности поведения модельной системы, возникающие при “точном” описании.

3. Поскольку для ДЕ-модели “точное” УС неизвестно, то прямой расчет погрешностей в этом случае невозможен. Поэтому выполнена оценка точности приближенного равенства $\ln(1 + n\beta\tilde{v}(t)) \approx \ln(f_1(t))$ для обеих моделей. С учетом представ-

лений относительно поведения функции $y(t)$, характеризующей точность приближенного равенства, и аналогии, проводимой между моделями, показано, что соотношения ДЕ-модели сравнимы по точности с подобными соотношениями ДУ-модели. Это означает, что приближенное ДЕ-УС воспроизводит результаты, близкие к тем, которые могли быть получены по “точному” ДЕ-УС.

4. Сопоставление выполненных здесь расчетов свойств моделей с данными экспериментов показывает, что ДЕ-УС демонстрирует физически разумные результаты, в отличие от ДУ-УС, которое приводит, в частности, к качественно неверной зависимости $C_p(T)$ при низких температурах. Поэтому ДЕ-УС, полученное в рамках формализма, основанного на выражении для свободной энергии F , представляется более пригодным для описания равновесных термодинамических свойств простой жидкости.

5. Недоступными для исследований на основе рассмотренных УС являются области низких температур и высоких давлений, где существенным оказывается влияние многочастичных сил. Общий недостаток моделей состоит в неправильном описании поведения изохорной теплоемкости $C_V(T)$.

6. Предложенный способ аппроксимации можно рекомендовать для нахождения УС систем с потенциалами взаимодействия, аналитическое исследование которых в рамках подхода Д.Н. Зубарева пока не представляется возможным.

Автор выражает искреннюю благодарность профессору А.Ю. Захарову за полезные советы, ценные замечания и обсуждение результатов статьи.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Для доказательства неравенства

$$\frac{\ln(1 + xD)}{\ln(1 + xd)} > \frac{D}{d}, \quad (22)$$

в котором $0 < D < 1$, $0 < d < 1$, $D < d$, в области G_1 , $x > 0$ рассмотрим функцию

$$\varphi(v) = (1 + p)^v - (1 + pv), \quad (23)$$

где $0 \leq v \leq 1$, $p > 0$.

Дифференцируя функцию (23) дважды по v , имеем

$$\varphi''(v) = (1 + p)^v [\ln(1 + p)]^2 > 0.$$

Из данного неравенства следует, что кривая $\varphi(v)$ вогнута, а так как $\varphi(0) = \varphi(1) = 0$, то $\varphi(v) < 0$ при $0 < v < 1$, или, как следует из (23):

$$(1 + p)^v < (1 + pv). \quad (24)$$

Полагая в (24) $v = D/d$ и $p = xd$, приходим к неравенству

$$(1 + xd)^{D/d} < (1 + xD). \quad (25)$$

Логарифмируя (25), получим неравенство (22), из которого следует неравенство (9). В заключение следует отметить, что значения $v = 0$ ($D = 0$) и $v = 1$ ($d = 1$), используемые в доказательстве, отвечают верхней и нижней границам области G_1 , однако актуальные значения δ и ϵ содержатся внутри G_1 , где $D \in (0; 1)$ и $d \in (0; 1)$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Baxter R.J.* Exactly Solved Models in Statistical Mechanics. London—N.Y.: Acad. Press, 1982.
2. *Kac M., Uhlenbeck G.E., Hemmer P.C.* On the van der Waals Theory of the Vapor-Liquid Equilibrium // *J. Math. Phys.* 1963. V. 4. P. 216.
3. *Lieb E.H., Fa Yuen Wu.* Two-dimensional Ferroelectric Models. Phase Transitions and Critical Phenomena. Exact Results / Ed. by C. Domb, M.S. Green. V. 1. London—N.Y.: Acad. Press, 1972. 520 p.
4. *Lin Y.-Z., Li Y.-G., Lu J.-F.* Study on Analytical Solutions and Their Simplification for One-component Multi-Yukawa Fluids, and Test by Monte Carlo Simulation // *Mol. Phys.* 2004. V. 102. № 1. P. 63.
5. *Guerin H.* Analytical Equation of State for Double Yukawa and Hard Core Double Yukawa Fluids: Application to Simple and Colloidal Fluids // *Phys. A.* 2002. V. 304. P. 327.
6. *Khedr M.Bahaa, Osman S.M., Al Busaidi M.S.* New Equation of State for Double Yukawa Potential with Application to Lennard-Jones Fluids // *Phys. Chem. Liquids.* 2009. V. 47. № 3. P. 237.
7. *Касимов Н.С.* Метод решения линеаризованного уравнения Перкуса—Йефика для систем с обобщенным потенциалом Морса. Трехмерный случай // *УФЖ.* 1988. Т. 33. № 11. С. 1666.
8. *Касимов Н.С.* Аналитическое решение уравнения Перкуса—Йефика для разреженных систем с обобщенным потенциалом Морса // *УФЖ.* 1984. Т. 29. № 9. С. 1327.
9. *Heyes R., Rickayzen G.* The Stability of Many-body Systems // *J. Phys. Condens. Matter.* 2007. V. 19. P. 416101.
10. *Захаров А.Ю., Локтионов И.К.* Классическая статистика однокомпонентных систем с модельными потенциалами // *ТМФ.* 1999. Т. 119. № 1. С. 167.
11. *Зубарев Д.Н.* Вычисление конфигурационных интегралов для системы частиц с кулоновским взаимодействием // *ДАН СССР.* 1954. Т. 35. № 4. С. 757.
12. *Zakharov A.Yu.* Exact Calculation Method of the Partition Function for One-Component Classical Systems with Two-body Interactions // *Phys. Lett. A.* 1990. V. 147. № 7–8. P. 442.
13. *Локтионов И.К.* Термодинамические свойства однокомпонентных систем с парным двухпараметрическим потенциалами взаимодействия // *ТВТ.* 2011. Т. 49. № 4. С. 529.
14. *Локтионов И.К.* Применение двухпараметрических осциллирующих потенциалов взаимодействия для описания теплофизических свойств жидкостей // *ТВТ.* 2012. Т. 50. № 6. С. 760.
15. *Локтионов И.К.* Исследование равновесных теплофизических свойств простых жидкостей на основе четырехпараметрического осциллирующего потенциала взаимодействия // *ТВТ.* 2014. Т. 52. № 6. С. 402.
16. *Локтионов И.К.* Математическое моделирование термодинамических свойств жидкости на основе двойного потенциала Юкавы. Аналитические результаты // *ТВТ.* 2019. Т. 57. № 5. С. 677.
17. *Рюэль Д.* Статистическая механика. Строгие результаты / Под ред. Минлоса Р.А. Пер. с англ. Новикова И.Д., Герцика В.М. М.: Мир, 1971. С. 367.
18. *Vaus M., Tejero C.F.* Equilibrium Statistical Physics: Phases of Matter and Phase Transitions. Brussels—Madrid: Springer, 2008. 374 p.
19. *Stewart R.B., Jacobsen R.T.* Thermodynamic Properties of Argon from the Triple Point to 1200 K with Pressures to 1000 MPa // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1989. V. 18. № 2. P. 639.
20. *Landolt-Börnstein.* Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. Aufl. 6. Bd. 2. Teil 4. Berlin—Heidelberg: Springer GmbH, 2013. S. 757.