



Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

И. К. Локтионов, Математическое моделирование термодинамических свойств жидкости на основе двойного потенциала Юкавы. Аналитические результаты, *ТВТ*, 2019, том 57, выпуск 5, 677–684

DOI: 10.1134/S0040364419050119

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 3.149.23.247

7 ноября 2024 г., 11:34:33



УДК 536.7

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ ДВОЙНОГО ПОТЕНЦИАЛА ЮКАВЫ. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

© 2019 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 04.03.2019 г.

После доработки 21.04.2019 г.

Принята к публикации 16.05.2019 г.

Выполнен расчет равновесных термодинамических свойств простой жидкости с межатомным потенциалом в виде суперпозиции двух потенциалов Юкавы. Предложена конструктивная вычислительная схема, следуя которой, трудоемкую задачу определения свободных параметров потенциала удается свести к нахождению одного варьируемого параметра. Показано, что термодинамические функции и потенциал взаимодействия преобразуются к соответствующим однопараметрическим зависимостям, оптимальное значение параметра вычисляется с учетом наилучшего согласия с экспериментом. Результаты расчетов свойств различных модельных систем сопоставляются с данными измерений.

DOI: 10.1134/S0040364419050119

### ВВЕДЕНИЕ

В статистической механике задача описания равновесных термодинамических свойств может быть решена в рамках одного из следующих подходов:

– компьютерное моделирование (численный эксперимент) методами молекулярной динамики или Монте-Карло;

– метод интегральных уравнений, связывающий потенциалы взаимодействия с функциями распределения;

– метод Гиббса, в котором поправки к термодинамическим функциям идеального состояния вычисляются с помощью конфигурационного интеграла (КИ).

Для реализации каждого из подходов необходимо задать конкретный вид потенциала межчастичного взаимодействия, определяющего свойства модели вещества.

Результаты расчетов свойств численными методами, представляемые обычно в виде таблиц или графиков, могут быть получены с высокой точностью и использованы, в частности, для проверки предположений, лежащих в основе интегральных уравнений, что может стимулировать развитие теории жидкого состояния.

Метод интегральных уравнений позволяет найти термодинамические соотношения в аналитической форме [1], если помимо потенциала

взаимодействия известна и функция распределения.

Если задан только потенциал взаимодействия, то для получения аналитических соотношений, определяющих равновесные свойства, оказывается востребованным метод Гиббса, связанный с проблемой вычисления или оценки КИ. Следует отметить, что эта проблема, оставаясь одной из фундаментальных в статистической механике, имеет точное решение лишь для нескольких, весьма далеких от реальности модельных систем. К числу таких систем относятся модель Изинга и модель решеточного газа, модель Гейзенберга и одномерная модель Каца с бесконечным радиусом действия, приводящая к уравнению Ван-дер-Вальса [2].

Поскольку вид реального потенциала неизвестен, то для последовательного теоретического описания свойств методами статистической механики приходится использовать различные аппроксимации, отвечающие, по крайней мере, общим физическим представлениям о свойствах потенциальных функций.

Одной из таких функций, отражающих основные детали реальных взаимодействий, является линейная комбинация потенциалов Юкавы (или двойной потенциал Юкавы – DY-потенциал)

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

где  $a, A, b, B$  – положительные параметры.

Опубликовано немало работ [3–6], посвященных изучению термодинамических и структурных свойств жидкостей, в которых расчеты выполняются методами численного моделирования или интегральных уравнений на основе ДУ-потенциала, как правило, в сочетании с потенциалом твердых сфер. Приведенные ссылки, конечно, не исчерпывают всей библиографии по этой теме. Однако, несмотря на свою популярность, упрощенная модель (1) и ее модификация, учитывающая твердую сердцевину, не были исследованы в рамках подхода Гиббса (во всяком случае, таких исследований обнаружить не удалось).

В настоящей статье предпринимается попытка восполнить этот пробел и в качестве модели простой жидкости рассматривается система из  $N$  одинаковых частиц массой  $m_0$ , расположенных в объеме  $V$  и взаимодействующих посредством парного сферически симметричного потенциала  $v(r)$ .

Программа описания свойств модельной системы состоит из следующих этапов:

1) нахождение свободной энергии и термодинамических функций системы с ДУ-потенциалом как функций параметров  $a, A, b, B$ ;

2) редукция четырехпараметрической задачи к однопараметрической и определение с помощью нескольких экспериментальных величин значения управляющего параметра, обеспечивающего оптимальное согласование расчетов с экспериментом;

3) сопоставление теоретических зависимостей свойств, построенных с учетом значения управляющего параметра, с известными экспериментальными данными.

Для осуществления этой программы используются результаты работы [7], в которой КИ модельной системы преобразован к интегралу типа Лапласа и вычислен в квадратичном приближении метода перевала. В случае межатомного потенциала общего вида выражение для свободной энергии Гельмгольца определяется равенством [7]

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z = F_{\text{id}} + \frac{n^2 V}{2} \tilde{v}_0 + \frac{V}{2\beta} I(n, \beta), \quad (2)$$

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

где  $\beta = 1/k_B T$  – обратная температура,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $n = N/V$  – концентрация частиц,  $\tilde{v}(k)$  – фурье-образ потенциала  $v(r)$ ,  $\tilde{v}_0 = \tilde{v}(0)$  – его значение при  $k = 0$ ,  $F_{\text{id}} = Nk_B T \ln(n\lambda^3)$ ,  $\lambda^2 = \beta h^2 / 2\pi m_0$  – тепловая длина волны де Бройля,  $h$  – постоянная Планка,  $\Omega$  – область определения функции  $\tilde{v}(k)$ .

Примеры применения выражения (2), полученного в [8] методом коллективных переменных и в [9] с помощью эргодической теоремы Вейля, можно найти в [10, 11], где для прогнозирования свойств привлекались различные потенциалы, допускающие разложение Фурье.

## АСИМПТОТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ

При использовании приближения (2) следует учесть условие устойчивости взаимодействия  $\tilde{v}(k) \geq 0$  [12, 13], физическая трактовка которого состоит в том, что в системе невозможно скопление всех ее частиц в ограниченном объеме, другими словами, исключается коллапс системы. Решение этого неравенства с фурье-образом

$$\tilde{v}(k) = \frac{A}{k^2 + a^2} - \frac{B}{k^2 + b^2}$$

потенциала (1) определяет область изменения безразмерных параметров  $\delta = b/a$  и  $\varepsilon = B/A$ , состоящую из двух частей: сектора  $G_1 = \{(\delta, \varepsilon) : 0 < \delta < 1, 0 < \varepsilon < \delta^2\}$  и полосы  $G_2 = \{(\delta, \varepsilon) : \delta \geq 1, 0 \leq \varepsilon \leq 1\}$ , представленных на рис. 1. В секторе  $G_1$  параметры  $\delta$  и  $\varepsilon$  принимают такие значения, при которых конкуренция первого слагаемого в (1), отвечающего за отталкивание на малых расстояниях, и второго, создающего притяжение на больших  $r$ , приводит к образованию потенциальной ямы. В полосе  $G_2$  при  $\delta \geq 1$  при любых  $r$  в (1) доминирует первое слагаемое, поэтому потенциал преобразуется к отталкивательному потенциалу, подобному потенциалу Юкавы. Здесь ограничимся рассмотрением случая, когда параметры  $\delta$  и  $\varepsilon$  принимают значения из области  $G_1$ .

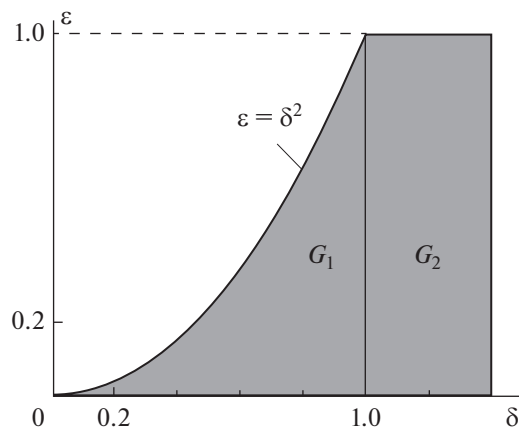


Рис. 1. Область устойчивости потенциала (1).

Интеграл  $I(n, \beta)$ , устанавливающий связь свободной энергии (2) с параметрами потенциала (1), равен

$$I(n, \beta) = \frac{a^3}{6\pi} \left( 1 + \delta^3 - \left[ Q^3(x) - 3\delta q(x)Q(x) \right] \right) + \frac{a^3}{4\pi} [1 - \varepsilon\delta]x, \quad (3)$$

где  $Q(x) = \sqrt{1 + \delta^2 + xd + 2\delta q(x)}$ ,  $q(x) = \sqrt{1 + xD}$ ,  $x = n\beta w$ ,  $w = A/a^2$ ,  $d = 1 - \varepsilon$ ,  $D = 1 - \varepsilon/\delta^2$ .

Подстановка (3) в (2) дает выражение для свободной энергии системы с ДУ-потенциалом, используемое в дальнейших вычислениях. Покажем, что термодинамические величины, получаемые из свободной энергии, содержат только два безразмерных параметра  $\delta$  и  $\varepsilon$ , отвечающих вкладу взаимодействия. Для этого запишем уравнение состояния (УС)

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{n}{\beta} + \frac{n^2 w}{2} D - \frac{a^3}{12\pi\beta} J(x), \quad (4)$$

где  $J(x) = 1 + \delta^3 - \left( Q^3(x) - 3\delta q(x)Q(x) - 3x \left[ \delta(q(x)Q_1(x) + Q(x)q_1(x)) - Q^2(x)Q_1(x) \right], q_1(x) = D/2q(x), Q_1(x) = (d + 2\delta q_1(x))/2Q(x) \right)$ .

В критической точке (КТ) выполняются условия

$$\left( \frac{\partial P}{\partial n} \right)_c = \frac{1}{\beta_c} \left( q^2(x_c) + \frac{a^3 x_c^2}{12\pi n_c} J_1(x_c) \right) = 0$$

$$\left( \frac{\partial^2 P}{\partial n^2} \right)_c = w \left( D + \frac{a^3 x_c}{12\pi n_c} (J_1(x_c) + x_c J_2(x_c)) \right) = 0, \quad (5)$$

где следующие ниже функции  $J_1(x)$ ,  $J_2(x)$  находятся дифференцированием  $J(x)$  по  $x$  и вычисляются в КТ:

$$J_1(x) = 3 \left[ \delta(q(x)Q_2(x) + 2q_1(x)Q_1(x) + Q(x)q_2(x)) - \left( 2Q(x)Q_1^2(x) + Q^2(x)Q_2(x) \right) \right],$$

$$q_2(x) = -D^2/4q^3(x),$$

$$Q_2(x) = (\delta q_2(x) - Q_1^2(x))/Q(x),$$

$$J_2(x) = 3 \left[ \delta(q(x)Q_3(x) + 3q_1(x)Q_2(x) + 3q_2(x)Q_1(x) + Q(x)q_3(x)) - \left( 2Q_1^3(x) + 6Q(x)Q_1(x)Q_2(x) + Q^2(x)Q_3(x) \right) \right],$$

$$q_3(x) = 3D^3/8q^5(x),$$

$$Q_3(x) = (\delta q_3(x) - 3Q_1(x)Q_2(x))/Q(x).$$

Исключая отношение

$$\frac{a^3}{12\pi n_c} = -\frac{q^2(x_c)}{x_c^2 J_1(x_c)} \quad (6)$$

из уравнений системы (5), приходим к уравнению относительно безразмерной неизвестной  $x_c = n_c \beta_c w = x(\delta, \varepsilon)$ :

$$J_1(x_c) + x_c q^2(x_c) J_2(x_c) = 0, \quad (7)$$

которое имеет универсальный характер, поскольку не содержит параметров конкретного вещества. С помощью (6) из УС (4) получим уравнение в приведенных координатах  $\tau = T/T_c$ ,  $\omega = n/n_c$ ,  $\Pi = P/P_c$ :

$$\Pi(\omega, \tau) = \frac{1}{Z_c} \left[ \omega\tau + \frac{x_c D \omega^2}{2} + \frac{q_c^2 \tau}{x_c^2 J_1(x_c)} J(\omega, \tau) \right], \quad (8)$$

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{R T_c} = 1 + \frac{x_c D}{2} + \frac{q_c^2}{x_c^2 J_1(x_c)} J(x_c), \quad (9)$$

где функции  $J(\omega, \tau)$ ,  $J_1(\omega, \tau)$  построены из соответствующих функций  $J(x)$ ,  $J_1(x)$ , определяемых после формул (4) и (5) с использованием замены  $x = x_c \omega/\tau$ .

С целью демонстрации предсказательных возможностей приближения (2) приведем несколько формул, получаемых из хорошо известных соотношений и используемых далее для расчета термодинамических свойств, о которых имеется соответствующая экспериментальная информация:

– молярная изобарная теплоемкость

$$C_p(\tau) = C_v(\tau) - \frac{\tau R (\partial \Pi / \partial \tau)_\varphi^2}{Z_c (\partial \Pi / \partial \varphi)_\tau}, \quad (10)$$

$$C_v(\tau) = -T^2 \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right) = C_v^{\text{id}} + R \frac{q_c^2 \omega}{J_1(x_c) \tau^2} J_1(\omega, \tau),$$

$C_v^{\text{id}} = \frac{3}{2} R$ ,  $R$  – универсальная газовая постоянная:

$$\frac{\partial \Pi}{\partial \tau} = \frac{1}{Z_c} \left( \omega + \frac{q_c^2}{x_c^2 J_1(x_c)} \left( J(\omega, \tau) + \left( \frac{x_c \omega}{\tau} \right)^2 J_1(\omega, \tau) \right) \right),$$

$$\frac{\partial \Pi}{\partial \varphi} = -\frac{\tau \omega}{Z_c} \left( q^2(\omega, \tau) - \frac{q_c^2 \omega}{J_1(x_c) \tau^2} J_1(\omega, \tau) \right);$$

– коэффициент Джоуля–Томсона

$$\alpha_p(\tau) = \frac{-V_c}{\omega C_p(\tau)} \left[ \omega \tau \frac{(\partial \Pi / \partial \tau)_\varphi}{(\partial \Pi / \partial \varphi)_\tau} + 1 \right], \quad (11)$$

– скорость звука

$$u(\tau) = \frac{1}{\omega} \sqrt{\frac{P_c V_c}{M}} \left( \frac{Z_c \tau R}{C_v(\tau)} \left( \frac{\partial \Pi}{\partial \tau} \right)_\varphi^2 - \left( \frac{\partial \Pi}{\partial \varphi} \right)_\tau \right)^{1/2}, \quad (12)$$

где  $M$  – молярная масса вещества.

Функции (8)–(12) содержат только два параметра  $\delta$  и  $\varepsilon$ , значения которых в секторе  $G_1$  следует определить из условия наилучшего согласия с данными измерений.

Одним из индикаторов, дающих представление о качестве описания совокупности экспериментальных данных, служит функция

$$\Phi(\delta, \varepsilon) = \sum_{i=1}^k \left( \frac{X_i^{\text{exp}} - X_i^{\text{theor}}(\delta, \varepsilon)}{X_i^{\text{exp}}} \right)^2, \quad (13)$$

которая содержит экспериментальные  $X_i^{\text{exp}}$  и теоретические  $X_i^{\text{theor}}(\delta, \varepsilon)$  значения  $i$ -го свойства, вычисляемые по заданным  $P$  и  $T$ . Конкуренция слагаемых, образующих сумму (13), может привести к появлению минимума функции  $\Phi(\delta, \varepsilon)$ . Поэтому для адекватного воспроизведения совокупности свойств необходимо найти такие значения  $\delta$  и  $\varepsilon$ , при которых функция (13) достигает минимума.

Нахождение экстремума функции двух переменных сводится к решению системы нелинейных уравнений, вид которой зависит от свойств, входящих в (13). При этом неизвестно, какая из возможных систем имеет решение. Кроме того, для реализации какого-либо из численных методов требуется знание начального приближения. В общем случае ввиду перечисленных сложностей конкретных результатов на пути решения нелинейных систем достигнуто не было. Однако аналитическое решение задачи минимизации  $\Phi(\delta, \varepsilon)$  удается найти в асимптотическом случае при  $\delta \rightarrow 1 - 0$ , если параметры  $\delta$  и  $\varepsilon$  связаны уравнением  $\varepsilon = \delta^m$ ,  $m > 2$  (далее предельный переход при  $\delta \rightarrow 1 - 0$  вдоль кривых  $\varepsilon = \delta^m$ ,  $m > 2$  – единственный предел – E-предел).

При анализе результатов численного решения уравнения (7) установлено, что его корни  $x_c$  в E-пределе неограниченно возрастают, однако произведения  $x_c D$  и  $x_c d$ , входящие во все вспомогательные функции  $J(x)$ ,  $J_1(x)$  и др. (см. экспликации к формулам (4), (5)), принимают конечные значения, зависящие только от  $m$ . Поэтому в E-пределе вместо корня  $x_c$  естественно использовать одну из двух величин  $c_1(m) = x_c D$  или  $c_2(m) = x_c d$ , связанных предельным соотношением  $\lim_{\delta \rightarrow 1-0} \frac{c_2(m)}{c_1(m)} = \lim_{\delta \rightarrow 1-0} \frac{d}{D} = \frac{m}{m-2} = L_m$ , с помощью которого уравнение (7) преобразуется к уравнению относительно  $c_1(m)$

$$J_1^{(E)}(c_1) + c_1(m) \left( q^{(E)}(c_1) \right)^2 J_2^{(E)}(c_1) = 0. \quad (14)$$

Здесь функции  $J_1^{(E)}(c_1)$ ,  $J_2^{(E)}(c_1)$ ,  $q^{(E)}(c_1)$  получены из соответствующих функций  $J_1(x)$ ,  $J_2(x)$ ,  $q(x)$  заменой  $x_c D$  на  $c_1$  и  $x_c d$  на  $c_2 = c_1 L_m$ , индекс  $E$  обозначает, что функция получена в E-пределе.

Трудности, возникающие при поиске точного аналитического решения уравнения (14), оказались непреодолимыми, однако по результатам численных расчетов возможно построение аппроксимант для  $c_1(m)$  (или  $c_2(m)$ ) различной точности. Так, при  $2 < m < 15$  относительная погрешность формулы

$$c_1(m) = \frac{c_2(m)}{L_m} = \frac{1}{L_m} \left[ a_0 + \frac{a_1 m^2 + a_2 m + a_3}{(m-2)^{1.75}} \right]$$

( $a_0 = 1.3326$ ,  $a_1 = 0.2392$ ,  $a_2 = 2.5698$ ,  $a_3 = -6.0376$ ) не превышает 0.13%.

Для расчетов свойств в E-пределе подобным изменениям с учетом равенства

$$\frac{a^3}{n_c} = -\frac{12\pi \left( q^{(E)}(c_1) \right)^2}{c_1^2(m) J_1^{(E)}(c_1)}, \quad (15)$$

получаемого из (6), должны быть подвергнуты и термодинамические функции. К примеру, критическая сжимаемость в переменных  $m$  и  $c_1(m)$  имеет вид

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c} = 1 + \frac{c_1(m)}{2} + \frac{\left( q^{(E)}(c_1) \right)^2}{c_1^2(m) J_1^{(E)}(c_1)} J^{(E)}(c_1).$$

Таким образом, термодинамические функции, и, следовательно, функция-индикатор (13) в E-пределе  $\Phi(m)$  утрачивают зависимость от  $\delta$  и  $\varepsilon$  и содержат только один параметр  $m$ . Кроме того, заметим, что переход к E-пределу отражается и на исходном потенциале (1), преобразование которого к линейной комбинации потенциала Юкавы и экспоненциального потенциала показано в Приложении.

Выбор “управляющего” параметра  $m$  связан с требованием наилучшего согласия свойств модельной системы с данными измерений, а температура Бойля  $T_B$ , как показали расчеты, весьма чувствительна к изменениям  $m$ . Поэтому при установлении оптимального значения  $m$  в сумме (13) целесообразно учесть слагаемое, соответствующее температуре Бойля.

Извлекая из разложения УС (8) по степеням обратного объема множитель при  $1/V^2$ , получим второй вириальный коэффициент

$$B(T) = \frac{N_A w}{2k_b T} \left( D - \frac{a^3 w}{16\pi k_b T} \frac{(1+\delta)(\delta+\varepsilon^2) - 4\varepsilon\delta}{\delta(1+\delta)} \right)$$

и следующее из уравнения  $B(T) = 0$  выражение для температуры Бойля

$$T_B = \frac{a^3 w}{16\pi k_b D} \left( \frac{(1 + \delta)(\delta + \varepsilon^2) - 4\varepsilon\delta}{\delta(1 + \delta)} \right),$$

которое в Е-пределе принимает вид

$$T_B = -\frac{3T_c (q^{(E)}(c_1))^2}{8c_1 (m) J_1^{(E)}(c_1)} \left( \frac{2m^2 - 2m + 1}{(m - 2)^2} \right).$$

### СОПОСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТА С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Значение управляющего параметра  $m = 4.2186$ , минимизирующее функцию-индикатор  $\Phi(m)$ , установлено с учетом следующих экспериментальных величин для аргона:  $Z_c = 0.292$ ,  $T_B/T_c = 2.740$  [14],  $(\partial\Pi/\partial\tau)_c = 6.0$  [15]. Расчет зависимостей термодинамических свойств от температуры  $\tau = T/T_c$  выполняется при постоянном давлении  $\Pi = P/P_c$  с привлечением значений плотности  $\omega = n/n_c$ , вычисляемых с помощью УС (8).

Представленные на рис. 2 результаты расчета  $C_p(T)$  при  $P = 10$  МПа показывают, что теоретические кривые 1, 3, в отличие от экспериментальной кривой 4, имеют минимумы при низких температурах. Немонотонное поведение теоретической зависимости 1 связано с тем, что УС (8) и выражение (10) содержат члены, пропорциональные  $(\omega(\tau)/\tau)^S$ , влияние которых оказывается доминирующим при уменьшении температуры.

Расчеты плотности  $\omega(\tau)$  по уравнениям (8), Редлиха–Квонга и Бергло, показанные на фрагменте рис. 2, качественно согласуются с данными измерений. Однако зависимость  $\omega(T)$ , полученная по УС (8), отличается значительно более резким возрастанием при понижении температуры  $T$ , следствием чего является неверное поведение изобарной теплоемкости. Слабо выраженный минимум существует и на кривой 2. Интересно отметить, что подобная картина поведения  $C_p(T)$  наблюдается в ксеноне при  $P \geq 10$  МПа [16].

Из рис. 3 видно, что все теоретические кривые 1–3 качественно согласуются с данными эксперимента [17]. При низких температурах результаты расчетов коэффициента Джоуля–Томсона  $\alpha_p(T)$  хорошо описывают реальную ситуацию. Это обусловлено тем, что влияние упомянутых выше членов вида  $(\omega(\tau)/\tau)^S$ , отвечающих за аномальное поведение изобарной теплоемкости и входящих в (11), компенсируется вкладом  $C_p(T)$  в зна-

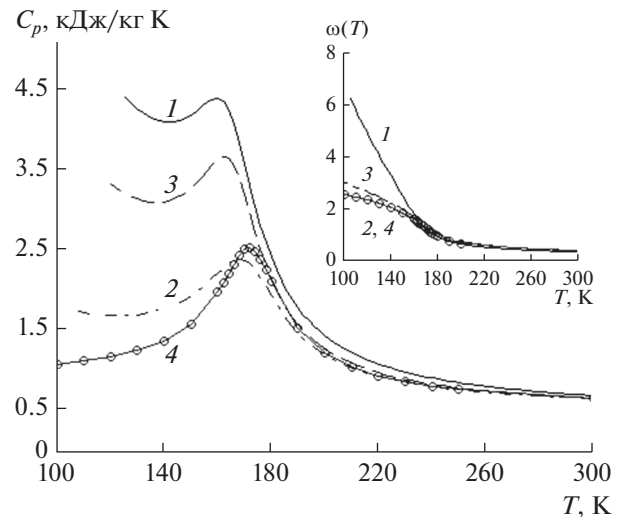


Рис. 2. Зависимость изобарной теплоемкости  $C_p(T)$  аргона при  $P = 10$  МПа: 1 – расчет по (8) в Е-пределе при  $m = 4.2186$ , 2 – УС Редлиха–Квонга, 3 – УС Бергло, 4 – эксперимент [14]; на фрагменте представлены зависимости  $\omega(T)$ , рассчитанные по соответствующим уравнениям 1–3 и экспериментальная кривая 4.

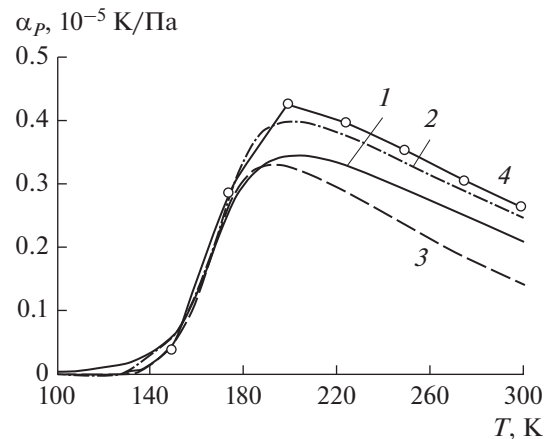


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента Джоуля–Томсона  $\alpha_p$  аргона при  $P = 10$  МПа: 1–4 – см. рис. 2.

менателе формулы (11). Относительная погрешность значения  $\alpha_p^{\max}$  для кривой 1 составляет  $\sim 18\%$ .

На рис. 4 показаны данные измерений [14] и результаты расчетов скорости звука в аргоне при постоянном давлении  $P = 10$  МПа. Видно, что отклонения кривой 1, построенной по формуле (12), от экспериментальной 4 возрастают при понижении температуры. Количественные расхождения при качественно верном воспроизведении зависимости  $u_p(T)$  можно объяснить конкуренцией сомножителей  $C_v(T)$  и  $(\partial\Pi/\partial\tau)_\phi^2$  и наличием множителя  $1/\omega(\tau)$  в (12). Относительная погрешность  $u_p^{\min}$  для кривой 1 составляет  $\sim 15\%$ .

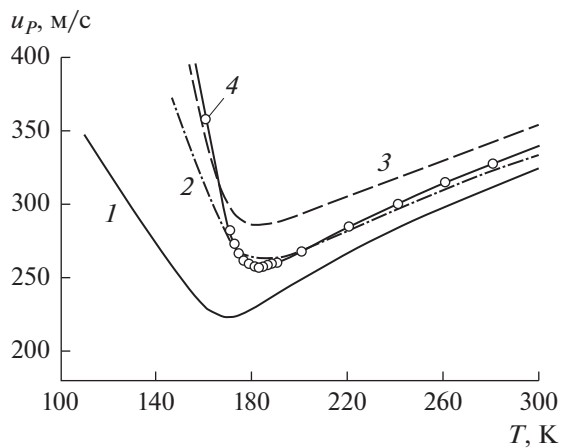


Рис. 4. Зависимость скорости звука  $u_p(T)$  в аргоне при  $P = 10$  МПа: 1–4 – см. рис. 2.

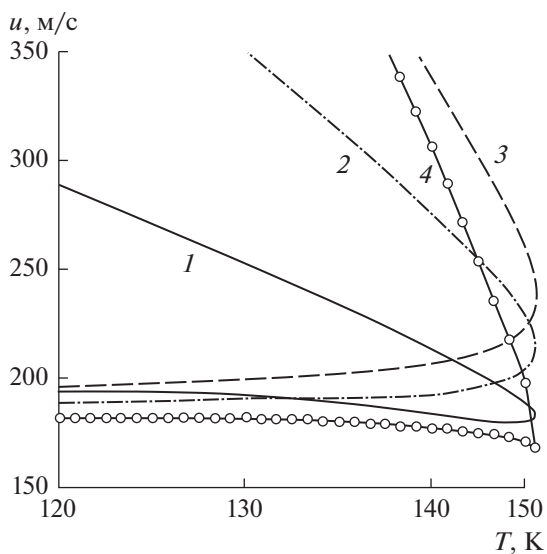


Рис. 5. Зависимость скорости звука  $u(T)$  в аргоне на бинадали: 1–4 – см. рис. 2.

Для расчета свойств модельной системы, в частности скорости звука, на бинадали необходимо определить плотности  $\omega_1, \omega_2$  сосуществующих фаз, которые являются решениями системы нелинейных уравнений, отвечающих условиям равновесия фаз:

$$\begin{cases} \Pi(\omega_1, \tau) = \Pi(\omega_2, \tau) \\ \mu(\omega_1, \tau) = \mu(\omega_2, \tau), \end{cases} \quad (16)$$

где  $\mu(\omega, \tau) = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{\omega, \tau} = \frac{\tau}{\beta_c} \left[ \ln \left( \frac{\omega}{\tau^{3/2}} n_c \lambda_c^3 \right) + \frac{x_c \omega}{\tau} D - \frac{q_c^2}{\tau x_c J_1(x_c)} \left( \frac{3}{2} (1 - \varepsilon \delta) + J_3(\omega, \tau) \right) \right]$ ,  $J_3(\omega, \tau) = 3 \left[ \delta(q(x) Q_1(x) + Q(x) q_1(x)) - Q^2(x) Q_1(x) \right]$ ,  $x =$

$= x_c \omega / \tau$ . При решении системы (16) в E-пределе необходимо сделать замену  $x_c D = c_1(m)$  и  $x_c d = c_2(m)$ . Скорость звука вычисляется по формуле (12) с учетом найденных решений  $\omega_1, \omega_2$  системы.

Результаты расчета скорости звука на линии равновесия фаз в аргоне приведены на рис. 5 в сопоставлении с данными наблюдений [14]. Видно, что теоретическая кривая 1 для скорости звука в модельной системе демонстрирует не только качественные особенности эксперимента почти всюду в расчетном диапазоне температур, но и неплохое количественное согласие с экспериментом с погрешностью не более 10% для газовой ветви (нижняя часть кривой 1), исключая узкую окрестность КТ, где можно заметить участок, на котором функция  $u(T)$  возрастает. Подобное возрастание, но в более широком температурном интервале, наблюдается для газовых ветвей кривых 2 и 3, построенных по уравнениям Редлиха–Квонга и Бергло, что не соответствует данным измерений.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для описания равновесных термодинамических свойств системы, моделирующей простую жидкость с DY-потенциалом, применяется один из распространенных статистических способов учета взаимодействия, основанный на вычислениях КИ.

Определение значений четырех параметров потенциала взаимодействия, обеспечивающих воспроизведение данных измерений с минимально возможными для рассматриваемой модели погрешностями, удается свести к нахождению одного управляющего параметра, что позволяет обойти известные трудности, возникающие при решении систем нелинейных уравнений. Оптимальное значение этого параметра установлено с учетом трех экспериментальных величин  $Z_c, T_B, (\partial \Pi / \partial \tau)_c$  и использовано для расчета зависимостей  $C_p(T), \alpha_p(T), u_p(T)$ .

Как видно из приведенных результатов, в надкритической области наилучшее согласие с экспериментом имеет зависимость  $\alpha_p(T)$ , для скорости звука  $u_p(T)$  расхождение с экспериментом увеличивается с уменьшением температуры и ростом плотности, поведение  $C_p(T)$  при низких температурах не соответствует экспериментальной картине.

Теоретическая зависимость скорости звука  $u(T)$  на газовой ветви бинадали воспроизводит данные измерений с погрешностью не более 10%, однако расхождения возрастают на ветви жидкой фазы при понижении температуры.



Сопоставление полученных результатов с экспериментом и более точными решениями [6, 10] позволяет установить область, в которой приближение (2) в сочетании с ДУ-потенциалом становится неприменимым. Расчеты модели в рамках рассмотренного формализма не дают адекватного описания жидкого состояния, что, по-видимому, является следствием влияния многочастичных сил, которые проявляются и в области высоких давлений. Кроме того, можно ожидать, что модель окажется непригодной в области чрезвычайно высоких температур, где происходит ионизация нейтральных частиц. Поэтому, возможно, для корректировки результатов с целью улучшения их согласия с экспериментом необходимо рассмотрение более сложной модели потенциала, учитывающей зависимости его параметров от плотности и температуры.

Автор выражает искреннюю благодарность проф. А.Ю. Захарову за полезные дискуссии и обсуждение результатов.

### ПРИЛОЖЕНИЕ

Преобразование ДУ-потенциала (1) в Е-пределе к линейной комбинации потенциала Юкавы и экспоненциального потенциала.

1. Потенциал (1) представим в виде

$$\begin{aligned} v(r) &= \frac{1}{4\pi r} (Ae^{-ar} - Be^{-br}) = \\ &= \frac{Ae^{-ar}}{4\pi r} (1 - \delta^m e^{a(1-\delta)r}). \end{aligned} \quad (17)$$

2. Нуль потенциала – решение уравнения  $v(r) = 0$  определяется равенством

$$r_0 = \lim_{\delta \rightarrow 1-0} \frac{\ln(B/A)}{b-a} = \frac{1}{a} \lim_{\delta \rightarrow 1-0} \frac{\ln \delta^m}{\delta - 1} = \frac{m}{a}.$$

3. Координата минимума  $r_{\min}$  – решение уравнения  $v'(r) = 0$ , которое в случае потенциала (17) принимает вид

$$\delta^m (a\delta r_{\min} + 1) = (ar_{\min} + 1) \exp(ar_{\min} [\delta - 1])$$

и в Е-пределе имеет решение

$$r_{\min} = \frac{m}{2a} (1 + \sqrt{1 + 4/m}) = \frac{r_0}{2} (1 + \sqrt{1 + 4/m}). \quad (18)$$

Так как параметр  $a$  является функцией  $n_c$  (см. (15)), то  $r_0$  и  $r_{\min}$  зависят от  $n_c$ . Подобная качественная зависимость при фиксированном  $m$  обнаруживается у инертных газов.

4. Подставляя в (17) параметр  $A = a^2 x_c / n_c \beta_c$ , найденный из равенства  $x_c = n_c \beta_c w$ , приходим к следующему выражению:

$$v(r) = \frac{e^{-ar} a^3 (x_c d) (1 - \delta^m e^{a(1-\delta)r})}{ar n_c 4\pi \beta_c d}.$$

Учитывая, что  $\lim_{\delta \rightarrow 1-0} (1 - \delta^m e^{a(1-\delta)r}) / d = 1 - r/r_0$ ,  $x_c d = c_1(m) L_m$ , и равенство (15), получим

$$\begin{aligned} V^{(E)}(r) &= \lim_{\delta \rightarrow 1-0} v(r) = \\ &= f(m) \left(1 - \frac{r}{r_0}\right) \frac{\exp(-ar)}{ar} k_B T_c, \quad (19) \\ f(m) &= -\frac{3L_m (q^{(E)}(c_1))^2}{c_1(m) J_1^{(E)}(c_1)}. \end{aligned}$$

Потенциал  $V^{(E)}(r)$  является неявной функцией  $n_c$ . Покажем, что глубина потенциальной ямы  $V^{(E)}(r_{\min})$  пропорциональна  $T_c$ , но не зависит от  $n_c$ . Для этого из (18) выразим величины  $ar_{\min} = m(1 + \sqrt{1 + 4/m})/2$  и  $r_{\min}/r_0 = (1 + \sqrt{1 + 4/m})/2$ , подставляя которые в (19), найдем

$$\begin{aligned} V^{(E)}(r_{\min}) &= -\frac{f(m)}{4} \left(1 - \sqrt{1 + \frac{4}{m}}\right)^2 \times \\ &\times \exp\left(-\frac{m}{2} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{4}{m}}\right]\right) k_B T_c, \end{aligned}$$

что соответствует предположению [18] о линейной связи глубины потенциала с критической температурой и качественно подтверждается наблюдаемой для инертных газов зависимостью  $V_{\min}$  от  $T_c$  при  $m = \text{const}$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Byung Chan Eu, Young Gie Ohr*. Thermodynamically Consistent Equation of State of Hard Sphere Fluids // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. № 5. P. 2264.
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. *Lin Y.-Z., Li Y.-G., Lu J.-F., Wu W.* Monte-Carlo Simulation for the Hard-core two-Yukawa Fluids and Test of the two-Yukawa Equation of State // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. № 22. P. 10165.
4. *Krejci Jan, Nezbeda Ivo, Melnyk R., Trokhymchuk A.* EXP6 Fluids at Extreme Conditions Modeled by two-Yukawa Potentials // J. Chem. Phys. 2010. V. 133. 094503.
5. *Guerin H.* Analytical Equation of State for Double Yukawa and Hard Core Double Yukawa Fluids: Application to Simple and Colloidal Fluids // Physica A. 2002. V. 304. P. 327.
6. *Bahaa Khedr M., 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. Захаров А.Ю., Локтионов И.К. Классическая статистика однокомпонентных систем с модельными потенциалами // ТМФ. 1999. Т. 119. № 1. С. 167.
8. Зубарев Д.Н. Вычисление конфигурационных интегралов для системы частиц с кулоновским взаимодействием // ДАН СССР. 1954. Т. 35. № 4. С. 757.
9. 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.
10. Локтионов И.К. Исследование температурных зависимостей термодинамических свойств паров цезия в модели с парным трехпараметрическим потенциалом взаимодействия // ТВТ. 2012. Т. 50. № 3. С. 384.
11. Локтионов И.К. Исследование равновесных теплофизических свойств простых жидкостей на основе четырехпараметрического осциллирующего потенциала взаимодействия // ТВТ. 2014. Т. 52. № 6. С. 402.
12. 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.
13. Baus M., Tejero C.F. Equilibrium Statistical Physics: Phases of Matter and Phase Transitions. Brussels–Madrid: Springer, 2008. 374 p.
14. 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.
15. Казанер М.Г. Максимумы термодинамических свойств и переход газа к жидкости в надкритической области // ЖФХ. 1958. Т. 32. № 2. С. 332.
16. Sifner O., Klomfar J. Thermodynamic Properties of Xenon from the Triple Point to 800 K with Pressures up to 350 MPa // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1994. V. 23. № 1. P. 63.
17. Landolt-Bornstein. Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, Aufl. 6, Bd.2, Teil 4. Berlin–Hedelberg: Springer, 2013. P. 757.
18. Уленбек Г. Фундаментальные проблемы статистической механики // УФН. 1971. Т. 103. Вып. 2. С. 275.