

Ушкац М.В., Коваль С.С.

*Национальный университет кораблестроения имени адмирала Макарова,
Николаев, кафедра физики*

Численные исследования конфигурационного интеграла неидеального газа в разложении Майера.

Рассматривалась конфигурационная часть статистического интеграла неидеального газа в разложении Майера. Проведен точный подсчет членов этого разложения, содержащих первый неприводимый интеграл. Показано, что представление конфигурационного интеграла в виде экспоненты и выражение вириальных коэффициентов газа через неприводимые интегралы соответствующего порядка, широко используемые в настоящее время, могут давать неточные результаты. Получено термическое уравнение состояния, которое в области большой плотности значительно отличается от уравнения со вторым вириальным коэффициентом.

Для расчета термодинамических величин неидеального газа в рамках современной статистической физики чаще всего используется классическое приближение и сферически симметричный парноаддитивный потенциал межмолекулярного взаимодействия [1 – 11]. Такой подход приводит к вириальному разложению термодинамических функций по степеням плотности. Существуют и другие статистические модели [7, 8, 10, 11], но все они, как и вириальное разложение, плохо описывают поведение вещества в областях пониженной термодинамической устойчивости – окрестности критической точки и метастабильных состояниях жидкости и газа. До сих пор статистические методы не дали уравнения, которое, пусть и качественно, описывало бы фазовые переходы газ–жидкость, так как это делает, например, уравнение Ван-дер-Ваальса.

Термодинамические функции классической системы определяются либо статистическим интегралом по всему ее фазовому пространству, либо большой статистической суммой. В обоих случаях, интегрируя по пространству импульсов, выделяют статистический интеграл идеального газа, а оставшийся интеграл по конфигурационному пространству (так называемый конфигурационный интеграл)

$$Q_N = \frac{1}{V^N} \int_{V^{(N)}} e^{-\frac{U_N}{kT}} dV^{(N)}, \quad (1)$$

в котором U_N – потенциальная энергия взаимодействия всех молекул, и определяет полностью отклонения газа от идеальности.

На сегодняшний день точное аналитическое выражение конфигурационного интеграла (1) остается нерешенной математической задачей, хотя некоторые очень упрощенные выражения и были получены. В частности, уже традиционным стало использование группового разложения Майера [2], в котором экспонента суммарной энергии U_N (по сути – произведение экспонент энергий взаимодействия групп частиц) заменяется произведением двучленов

$$e^{-\frac{U_N}{kT}} = \prod_{i,j} (1 + f_{ij}) \cdot \prod_{i,j,k} (1 + f_{ijk}) \cdot \dots, \quad (2)$$

где $f_{ij} = e^{-\frac{u(r_{ij})}{kT}} - 1$, $f_{ijk} = e^{-\frac{u'(r_i, r_j, r_k)}{kT}} - 1$ и т.д. – функции энергий попарного $u(r_{ij})$, тройного $u'(r_i, r_j, r_k)$ и т.д. взаимодействий молекул, удобство использования которых заключается в том, что они отличны от нуля в очень малой области конфигурационного пространства.

Даже в приближении только попарных взаимодействий произведения в (2) принимают вид сложной суммы

$$e^{-\frac{U_N}{kT}} = 1 + \sum_{i,j} f_{ij} + \sum_{i,j,k,m} f_{ij} \cdot f_{km} + \sum_{i,j,\dots} f_{ij} \cdot f_{km} \cdot f_{lp} + \dots, \quad (3)$$

реальное интегрирование которой возможно только для ограниченного числа слагаемых.

Интеграл любого слагаемого в (3) можно представить в виде произведения неприводимых (irreducible) интегралов (интегралов $(k+1)$ -частичных неприводимых схем) вида

$$\beta_1 = \frac{1}{V} \iint f_{ij} dx_i dx_j,$$

$$\beta_2 = \frac{1}{2!V} \iiint f_{ij} f_{jk} f_{ik} dx_i dx_j dx_k \text{ и т.д.,}$$

которые берутся в бесконечных пределах, что практически не сказывается на точности ввиду очень быстрого убывания функций Майера $f_{ij}(r_{ij})$.

Например, интеграл слагаемого $f_{ij} f_{jk} f_{ik} f_{il} f_{km}$ (соответствующий граф показан на рис. 1) определяется следующим образом:

$$\int_{V^{(N)}} f_{ij} f_{jk} f_{ik} f_{il} f_{km} dV^{(N)} = V^N \cdot \left(\frac{\beta_1}{V} \right)^2 \cdot \left(\frac{\beta_2}{V^2} \right).$$

Майер показал [2], что большая статистическая сумма может быть выражена через экспоненту суммы ряда, каждый член которого определяется неприводимым интегралом соответствующего порядка. В свою очередь, это привело

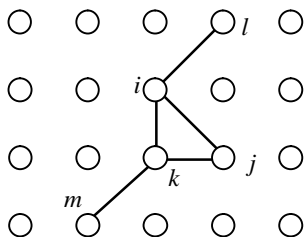


Рис. 1.

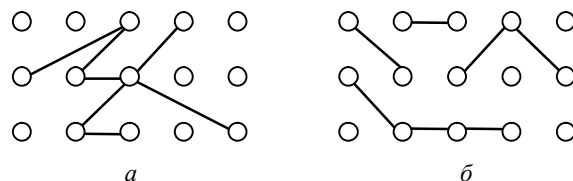


Рис. 2

его к вириальному уравнению, в котором каждый вириальный коэффициент определяется только через соответствующий неприводимый интеграл

$$B_{k+1} = -\frac{k}{k+1} \beta_k N^k. \quad (4)$$

На сегодня этот статистический вывод Майером вириального разложения «прижился» в физике настолько, что многие авторы [5-11] для различных областей состояния вещества используют выражение конфигурационного интеграла в виде экспоненты

$$Q = \exp\left(\sum_{k=1}^{N-1} \frac{\beta_k N}{k+1} \left(\frac{N}{V}\right)^k\right), \quad (5)$$

как точный результат интегрирования суммы (3), ссылаясь при этом на Майера и допуская серьезную неточность. Майер использовал выражение для большой статистической суммы, куда входит химический потенциал μ , и искал решение

в виде вириального разложения, исключая из него активность $z = \lambda^{-3} e^{\frac{\mu}{kT}}$ (λ – длина волны де Бройля). Сам Майер четко указывает на ограниченность полученных решений. Одно из условий применимости

$$\sum_{k=1}^{\infty} k \beta_k \left(\frac{N}{V}\right)^k < 1 \quad (6)$$

ограничивает адекватность вириального разложения, полученного Майером, в областях повышенной плотности при низких температурах (области конденсации и жидкости).

В связи с этим, встает вопрос о поведении конфигурационного интеграла Q (1) в представлении Майера как части статистического интеграла (а не большой статистической суммы) без ограничений в температуре и плотности (по крайней мере, в рамках классической модели). Термическое уравнение состояния в этом случае однозначно определяется Q

$$P = \frac{NkT}{V} + \left(\frac{\partial}{\partial V}(kT \ln Q)\right)_T. \quad (7)$$

Целью данной работы было получить точное выражение для суммы (3) в ограничении первой неприводимой схемы, а затем исследовать поведение соответствующего конфигурационного интеграла и уравнения состояния в сравнении с конфигурационным интегралом (5) и вириальным уравнением, ограниченным вторым вириальным коэффициентом (4) при $k = 1$.

Для решения первой задачи можно, задавшись определенным числом частиц N , в сумме (3) учесть все возможные комбинации произведений функций Майера, которые давали бы различные степени неприводимого интеграла β_1 , и подсчитать точное количество каждой такой комбинации. Тогда конфигурационный интеграл будет иметь вид полинома

$$Q_N = \sum A_k \left(\frac{\beta_1}{V}\right)^k. \quad (8)$$

Каждый интеграл β_1 соответствует одной двух-частичной связи (интеграл одной функции f_{ij}). A_k в (8) есть полное число способов, которыми можно некоторую совокупность частиц из общего числа N связать k связями, за исключением случаев, когда связи образуют замкнутую схему (т.е. дают неприводимый интеграл другого порядка). Например, такие графы как на рис. 1 должны исключаться из рассмотрения, а на рис. 2 показаны два подходящих графа при $k = 7$ для 8 (а) и 11 (б) частиц. Таким образом, k связями можно связать от $k+1$ до $2k$ частиц, Эти связи могут образовывать различные связанные группы частиц (непрерывные контуры на графах) в количестве от 2-х до $k+1$ частиц (от одной до k связей). На рис. 2 а всего одна такая семисвязная группа из восьми частиц, а на рис. 2 б две односвязных (двухчастичных) группы, одна двухсвязная (трехчастичная) и одна трехсвязная (четырёхчастичная).

Пусть имеется набор $\{m_i\}$ из $k+1$ чисел ($i = 0, 1, \dots, k$), каждое из которых m_i задает количество i -связных ($i+1$ -частичных) групп, на которые можно разбить N частиц (m_0 определяет число одночастичных групп, т.е. число частиц, не задействованных в связях). Число способов такой выборки из N пронумерованных частиц

$$\frac{N!}{\prod_{i=0}^k m_i! [(i+1)!]^{m_i}}. \quad (9)$$

Набор $\{m_i\}$ должен удовлетворять двум условиям

$$\left. \begin{aligned} \sum_{i=0}^k i \cdot m_i &= k \\ \sum_{i=0}^k (i+1) \cdot m_i &= N \end{aligned} \right\}. \quad (10)$$

Первое условие в (10) означает, что общее число связей по всем группам должно составлять k , а второе – общее число частиц (включая незадействованные в связях) равно N .

Число различных способов образовать i -связную группу из $i+1$ частиц равно $(i+1)^{i-1}$, а число различных способов образовать все группы согласно с набором $\{m_i\}$ составляет, соответственно $\prod_{i=0}^k [(i+1)^{i-1}]^{m_i}$. С учетом (9) число способов реализации набора $\{m_i\}$

$$N! \prod_{i=0}^k \frac{1}{m_i!} \left(\frac{(i+1)^{i-2}}{i!} \right)^{m_i}. \quad (11)$$

Для определения A_k в (8), т.е. полного числа комбинаций функций Майера в сумме (3), дающих при интегрировании k -тую степень первого неприводимого интеграла, остается только просуммировать (11) по всем возможным наборам $\{m_i\}$, удовлетворяющим условиям (10).

$$A_k = N! \sum_{\{m_i\}} \left[\prod_{i=0}^k \frac{1}{m_i!} \left(\frac{(i+1)^{i-2}}{i!} \right)^{m_i} \right]. \quad (12)$$

Соответственно, конфигурационный интеграл (8) принимает следующий вид

$$Q_N = N! \sum_{k=0}^{N-1} \left[\left[\frac{\beta_1}{V} \right]^k \sum_{\{m_i\}} \left[\prod_{i=0}^k \frac{1}{m_i!} \left(\frac{(i+1)^{i-2}}{i!} \right)^{m_i} \right] \right]. \quad (13)$$

Для сравнения с широко используемым интегралом (5), представленным в виде полинома, (с учетом только первой неприводимой схемы)

$$Q = \exp\left(\frac{N^2\beta_1}{2V}\right) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \left[\frac{N^2\beta_1}{2V} \right]^k \quad (14)$$

можно переписать (13) следующим образом:

$$Q_N = \sum_{k=0}^{N-1} a_k \left[\frac{N^2\beta_1}{2V} \right]^k, \quad (15)$$

где степенной коэффициент связан с коэффициентом в (12) $a_k = \frac{2^k A_k}{N^{2k}}$.

Так как в термодинамические выражения первый неприводимый интеграл β_1 входит в составе безразмерного аргумента $\eta = \frac{N\beta_1}{V}$, то для использования в практических расчетах удобнее всего представить (13) в форме

$$Q_N = \sum_{k=0}^{N-1} b_k \eta^k, \quad (16)$$

где $b_k = \frac{A_k}{N^k}$.

К сожалению, полиномы (13), (15) и (16) не сводятся в точности к элементарной математической функции. Степенные коэффициенты A_k , a_k и b_k для каждого k при определенном числе частиц N должны рассчитываться численно с использованием всех возможных наборов $\{m_i\}$, т.е с учетом всех решений системы (10). Даже с использованием современной вычислительной техники эти вычисления представляют собой довольно сложную задачу. С ростом числа частиц N число рекурсий (а значит затраты машинных ресурсов и времени) при подборе решений (10) возрастает приблизительно пропорционально шестой степени N . Запоминание промежуточных результатов уменьшает эту зависимость до третьей степени и значительно ускоряет процесс вычислений, но требует использования больших объемов машинной памяти. Существующая 32-х битная адресация памяти ограничивает число частиц до 1500, даже с использованием компромиссов между объемом памяти и скоростью вычислений (до нескольких часов).

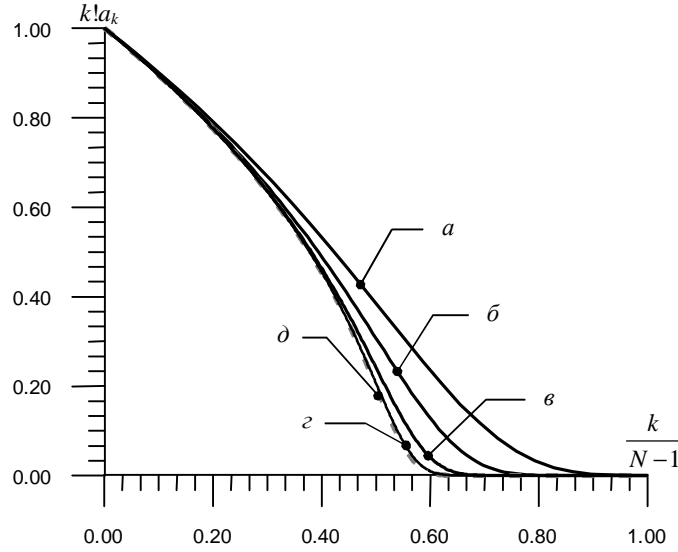


Рис. 3. Зависимость отношения степенных коэффициентов в (15) и (14) от относительного номера для различного числа частиц: $a - N = 25$; $б - N = 100$; $в - N = 400$; $г - N = 800$; $д - N = 1500$.

Проведенные компьютерные вычисления позволяют сравнить разложения по степеням Q_N в (15) и Q в (14). Из рис. 3 видно, что степенной коэффициент a_k в (15) убывает с ростом k значительно быстрее, чем в разложении экспоненты (14).

На рис. 4 приводятся результаты сравнения интегралов (14) и (16) для различных значений параметра $\eta = \frac{N\beta_1}{V}$. Из рисунка видно, что разница между интегралами с увеличением числа частиц растет, стремясь к некоторому фиксированному значению. Для параметра $\eta = 1$ разница составляет более 80% (отличие в 4 раза!). При меньших значениях этого параметра разница тоже довольно заметна, несмотря на то, что эти значения отвечают условию (6), т.е. согласно Майеру лежат в области применимости экспоненциального разложения (14). Такие серьезные отличия в значениях конфигурационного интеграла не могут не сказываться на уравнении состояния.

В безразмерной форме уравнение состояния Ван-дер-Ваальса имеет вид

$$p = \frac{8t}{3v-1} - \frac{3}{v^2}, \quad (17)$$

где $p = P/P_K$; $t = T/T_K$; $v = V/V_K$ (P_K , T_K , V_K – критические давление, температура и объем).

Конфигурационные интегралы (14) и (16) с использованием (7) приводят, соответственно, к следующим уравнениям состояния:

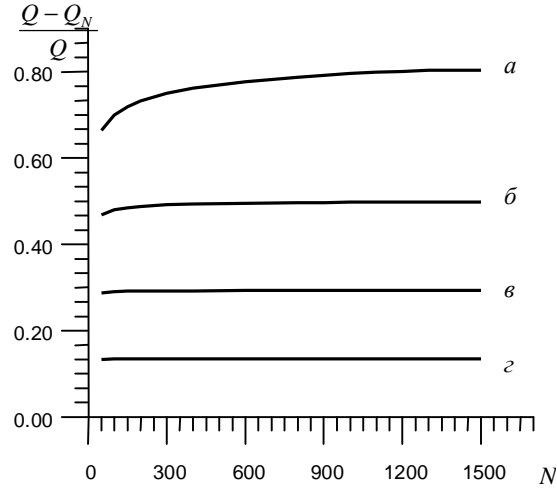


Рис. 4. Зависимость относительной разницы интегралов (14) и (16) от числа частиц при различных значениях параметра h :
 $a - h = 1$; $б - h = 0.75$; $в - h = 0.5$; $г - h = 0.25$.

$$p = \frac{8t}{3v} \left(1 - \frac{1}{2}\eta \right), \quad (18)$$

$$p = \frac{8t}{3v} \left(1 - \frac{\sum_{k=1}^{N-1} kb_k \eta^k}{\sum_{k=0}^{N-1} Nb_k \eta^k} \right). \quad (19)$$

Для определения β_1 в настоящей работе использовался потенциал Сазерленда (потенциалы различного вида дают разные зависимости β_1 от температуры, но для качественного сравнения уравнений это не имеет большого значения).

$$\beta_1 = 4\pi \int_0^{\infty} \left(e^{-\frac{u(r)}{kT}} - 1 \right) r^2 dr = \frac{2}{3} \pi D^3 \left(\sum_{i=1}^{\infty} \frac{(u_0/kT)^i}{i!(2i-1)} - 1 \right),$$

где D – диаметр молекул; u_0 – минимальное значение потенциала. Параметры потенциала Сазерленда D и u_0 можно связать с критическими параметрами газа Ван-дер-Ваальса, а значит η в (18) и (19) можно выразить через безразмерные v и t :

$$\eta = \frac{2}{3v} \left(\sum_{i=1}^{\infty} \frac{(\alpha/t)^i}{i!(2i-1)} - 1 \right). \quad (20)$$

Параметр α в (20) связан с параметрами потенциала. В данной работе его значение принималось равным 2, что обеспечивало наилучшее совпадение (19) с уравнением Ван-дер-Ваальса в критической области.

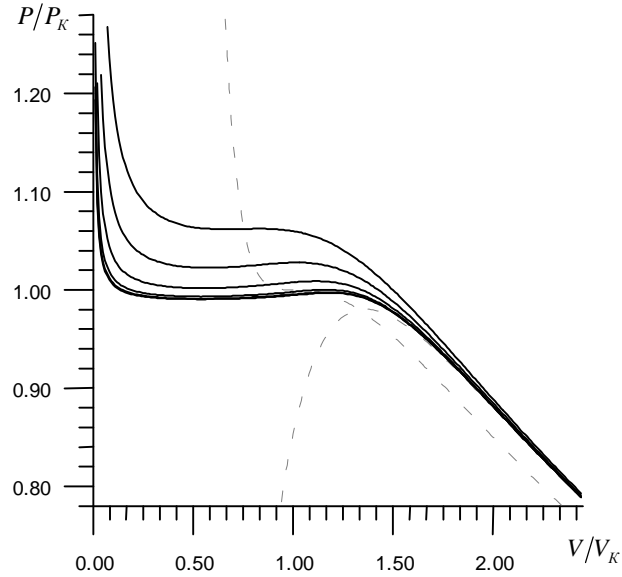


Рис. 5. Критические изотермы уравнения состояния (19) (сплошные линии) для различного числа частиц N (начиная с верхней кривой): 150; 300; 600; 900; 1200; 1500 (нижние кривые, соответствующие двум последним значениям N , практически сливаются). Пунктиром показаны изотермы Ван-дер-Ваальса (17) и уравнения со вторым вириальным коэффициентом (18).

Уравнение состояния (19), полученное на основе разложения конфигурационного интеграла (16), зависит от используемого числа частиц N , но с ростом их числа зависимость быстро ослабевает. Так, использование $N > 800$ уже практически не сказывается на виде изотерм (рис. 5).

С другой стороны, изотермы уравнения (19), как и ожидалось, значительно отличаются от изотерм (18), особенно в областях большой плотности при температурах ниже температуры Бойля (рис. 5, 6), причем их вид в этих областях больше отвечает реальному поведению вещества. В интегралах (5) и (14) вклад β_1 оказывается слишком завышенным по сравнению с настоящим, что и приводит при большой плотности к значительной отрицательной сжимаемости в (18).

Как правило, к основным недостаткам метода Майера относят именно то, что вириальное разложение на основе интеграла (5) не дает адекватного описания поведения вещества в области конденсации, даже с учетом вириальных коэффициентов высших порядков. В качестве основной причины указывают на неточность приближения парноаддитивного потенциала [5-8].

Результаты исследований, проведенных в настоящей работе, указывают на то, что причиной такой неадекватности может быть, скорее, неточность выражения конфигурационного интеграла в виде экспоненты (5). По мнению авторов, повсеместно используемое сегодня выражение вириальных коэффициентов (4) через неприводимые интегралы соответствующего порядка является неприменимым (!) в областях большой плотности.

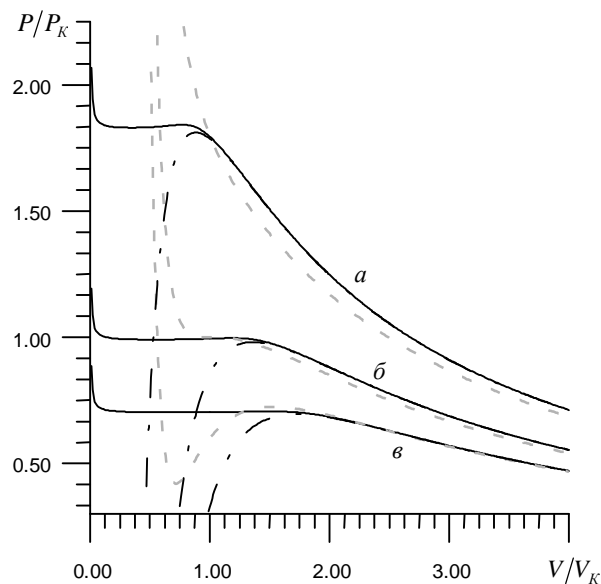


Рис. 6. Изотермы уравнений состояния (19) (сплошные линии), Ван-дер-Ваальса (17) (пунктир) и уравнения со вторым вириальным коэффициентом (18) (штрих-пунктир) для разных температур: а – $T = 1.2T_K$; б – $T = T_K$; в – $T = 0.9T_K$.

Конечно, нельзя ожидать, что учет одного только первого неприводимого интеграла β_1 , как в данной работе, даст точное описание поведения реальных газов, тем более в области пониженной термодинамической устойчивости. Само определение этого интеграла в бесконечных пределах, т.е. независимость его от объема, исключает даже приблизительный учет сил отталкивания молекул при низких температурах (когда β_1 имеет положительное значение).

В связи с этим, встает вопрос о влиянии на решение неприводимых интегралов высших порядков. Их значения могут быть отрицательными даже при низких температурах, а значит и соответствующий вклад (возрастающий при большой плотности), в принципе, должен учитывать молекулярное отталкивание.

Кроме того, предложенное Майером разложение экспоненты в конфигурационном интеграле в виде суммы (2), как уже отмечалось выше, не исключает использование потенциалов многочастичного взаимодействия, что открывает дополнительные возможности дальнейшего развития метода Майера.

Литература:

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Часть I. – М.: Наука. – 1976. – 584 с.
2. Майер Дж., Генперт-Майер М. Статистическая механика. – М.: Мир. – 1980. – 544 с.

3. Фейнман Р. Статистическая механика. Курс лекций. – М.: Мир. – 1975. – 407 с.
4. Кубо Р. Статистическая механика. – М.: Мир. – 1967. – 452 с.
5. Вукалович М.П., Новиков И.И. Уравнение состояния реальных газов. – М.-Л.: ГЭИ. – 1948. – 340 с.
6. Мейсон С., Сперлинг Т. Вириальное уравнение состояния. – М.: Мир. – 1972. – 280 с.
7. Полторак О.М. Термодинамика в физической химии. – М.: Высшая школа. – 1991. – 319 с.
8. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. – М.: Высшая школа. – 1982. – 456 с.
9. Isihara A. Statistical physics. – Academic Press. – 1971. – 438 p.
10. Huang K. Statistical mechanics. – John Wiley & Sons. – 1987. – 493 p.
11. Pathria R.K. Statistical mechanics. – Butterworth-Heinemann. – 1996. – 529 p.

Ushkats M.V., Koval S.S.

Numerical investigation of the non-ideal gas configuration integral with Mayer cluster expansion method

SUMMARY

Configuration integral as a part of the non-ideal gas partition function was treated with Mayer cluster expansion method. The exact account of the cluster expansion members, containing the first irreducible integral, was calculated. It was shown that the exponential representing of the configuration integral and the virial coefficients determining by the related order irreducible integrals, what are commonly used at the present time, can lead to some inaccuracies. The appropriate thermal state equation was derived, which considerably differs from the equation with the second virial coefficient in high density areas of the state.

Ушкац М.В., Коваль С.С.

Чисельні дослідження конфігураційного інтегралу неідеального газу в розкладанні Майєра

АНОТАЦІЯ

Розглядалася конфігураційна частина статистичного інтеграла неідеального газу в розкладанні Майєра. Проведено точний підрахунок членів цього розкладання, що містять перший незводний інтеграл. Показано, що вираз конфігураційного інтеграла у вигляді експоненти та зв'язок віриальних коефіцієнтів газу з незводними інтегралами відповідного порядку, які широко використовуються в наш час, можуть давати неточні результати. Отримано термічне рівняння стану, яке в області великої густини значно відрізняється від рівняння із другим віриальним коефіцієнтом.