

PROBLEM OF CONDENSATION IN STATISTICAL PHYSICS

M. Ushcats, Candidate of Technical sciences, Associate Professor
Admiral Makarov National University of Shipbuilding, Ukraine

The author considers an accurate expression for the cluster expansion of the configuration integral of the system of interacting particles. Investigations of this expression indicate the beginning of the gas-liquid transition at the singularity points of isothermal compressibility. It has also been shown that the adequacy boundary of the virial equation of state corresponds to these points – not the virial range singularities. At the high density region the inappropriate behavior of the cluster expansion has been discovered that may be related to the infinite limits of the cluster integrals, i.e. their independency on density.

Keywords: configuration integral, cluster expansion, virial equation of state, irreducible integral, virial coefficient.

Conference participant, National championship
in scientific analytics, Open European and Asian
research analytics championship

В современной физике до сих пор не существует строгой статистической теории фазовых переходов первого рода [1]. Известно, что практически любой потенциал парного взаимодействия, учитывающий и притяжение, и отталкивание молекул, должен при определенных условиях приводить к фазовым превращениям [2]. Это же подтверждают и различные численные эксперименты на базе методов Монте-Карло [3–7] и молекулярной динамики [6–11], но даже эмпирические [7, 8] (или полуэмпирические [12, 13]) уравнения состояния имеют в этой области термодинамически запрещенные участки с отрицательной сжимаемостью (так называемая, петля Ван-дер-Ваальса). Эти невозможные ни на практике, ни с точки зрения равновесной статистики, состояния искусственно заменяют участком постоянного давления, руководствуясь термодинамическими соображениями о равновесном сосуществовании двух фаз (например, правилом Максвелла [14]).

Один из основных современных статистических инструментов описания систем в плотных состояниях – уравнение Орнштейна-Цернике (ОЦ) [15] – имеет свое теоретическое обоснование в рамках иерархии уравнений Боголюбова–Борна–Грина–Кирквуда–Ивона (ББГКИ) [16], и, по сути, является эквивалентным классическому однофазному подходу Гиббса. К сожалению, ОЦ уравнение до сих пор остается незамкнутым, а все использующиеся на практике замыкания, являются аппроксимациями, адекватность которых оценивается эмпирически. Кроме того, существуют области состояний, где у ОЦ уравнения отсутствует единственное решение [17, 18].

Другой распространенный подход – вириальное уравнение состояния (ВУС) – выводится в приближении малой плотности числа частиц как на базе ББГКИ уравнений [19], так и на основе группового разложения конфигурационного интеграла канонического или большого канонического ансамбля Гиббса [1, 16, 20]. Как и любой бесконечный ряд, вириальное разложение для давления может расходиться, и

ПРОБЛЕМА КОНДЕНСАЦИИ В СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКЕ

Ушкац М.В., канд. техн. наук, доцент
Национальный университет кораблестроения
им. адмирала Макарова, Украина

Рассматривается точное выражение для группового разложения конфигурационного интеграла системы взаимодействующих частиц. Исследования этого выражения указывают на начало фазового перехода газ-жидкость в точках сингулярности изотермической сжимаемости. Показано, также, что именно эти точки, а не точки сингулярности самого вириального ряда, являются границей применимости вириального уравнения состояния. В области большой плотности, соответствующей жидкому и твердому состояниям, обнаружена неадекватность группового разложения, связанная с интегрированием в бесконечных пределах, т.е. с независимостью неприводимых интегралов от плотности.

Ключевые слова: конфигурационный интеграл, групповое разложение, вириальное уравнение состояния, неприводимый интеграл, вириальный коэффициент.

Участник конференции, Национального первенства
по научной аналитике, Открытого Европейско-Азиатского
первенства по научной аналитике

это относят к основным недостаткам ВУС наряду со сложностью вычисления вириальных коэффициентов старших порядков.

Нам до сих пор не известны точные границы адекватности ВУС и ОЦ уравнения. Некоторые исследователи предполагают прямую связь между участками фазовых переходов и точками сингулярности вириального ряда [21, 22] или областью расходимости ОЦ уравнения [17, 18], но эти предположения остаются недоказанными.

К настоящему времени в физике успело сложиться устойчивое мнение о том, что классический (однофазный) статистический подход Гиббса применим только вне области фазовых переходов и, в принципе, не может описывать состояние системы внутри этой области. Однако винить в сложившейся ситуации следует, конечно же, недостаточность наших знаний и несовершенство используемого математического аппарата.

Действительно, в случае ОЦ уравнения мы еще просто не знаем его точного замыкания – нам неизвестен точный вид соответствующего бридж-функционала [18] (им заменяют учет бесконечного числа неприводимых схем непрямых корреляций).

В случае ВУС не следует забывать, что вириальное разложение не является точным выражением конфигурационного интеграла – это всего лишь его аппроксимация в термодинамическом пределе ($N \rightarrow \infty$) при малых плотностях $\rho = N/V$.

Существует возможность получить точное выражение группового разложения конфигурационного интеграла Q_N системы N частиц (вывод представлен в работе [23]) через, так называемые, неприводимые групповые интегралы β_k , то есть, по сути, через вириальные коэффициенты $B_{k+1} = -k\beta_k/(k+1)$

$$Q_N = V^N N! F^{(N)}, \quad (1)$$

где $F^{(N)}$ представляет собой коэффициент при y^N в разложении по степеням y следующей функции

$$F(y) = \left(1 - \sum_{k \geq 1} k \frac{\beta_k \rho^k}{N^k} y^k \right) \times \exp \left(y \left[1 - \sum_{k \geq 1} \frac{k}{k+1} \frac{\beta_k \rho^k}{N^k} y^k \right] + N \sum_{k \geq 1} \frac{\beta_k \rho^k}{N^k} y^k \right). \quad (2)$$

Такой способ выражения конфигурационного интеграла является более сложным по сравнению с вириальной аппроксимацией, но зато он не имеет ограничений, характерных для ВУС, за исключением двух упрощений, лежащих в основе самого группового разложения, а именно:

- парная аддитивность потенциала взаимодействия (существуют способы учесть неаддитивность, оставаясь в рамках группового разложения [24]);
- независимость неприводимых интегралов от плотности (упрощение, связанное с интегрированием всех неприводимых графов в бесконечных пределах).

Анализ выражения (1) с учетом функции (2) в термодинамическом пределе позволил прийти к нескольким важным выводам:

Во-первых, ни логарифм конфигурационного интеграла, ни давление не расходятся в точках сингулярности вириального ряда, а, значит, и проблема расходимости вириального разложения может считаться сегодня не имеющей физического смысла.

Во-вторых, было доказано [23], что при учете любого конечного числа неприводимых интегралов (или вириальных коэффициентов) в области температур ниже критической изотермы уравнения (1) полностью совпадают с изотермами вириального уравнения только до точки сингулярности изотермической сжимаемости ($\sum k \beta_k \rho^k = 1$) и принципиально отличаются при больших плотностях – давление, соответствующее уравнению (1) перестает зависеть от плотности.

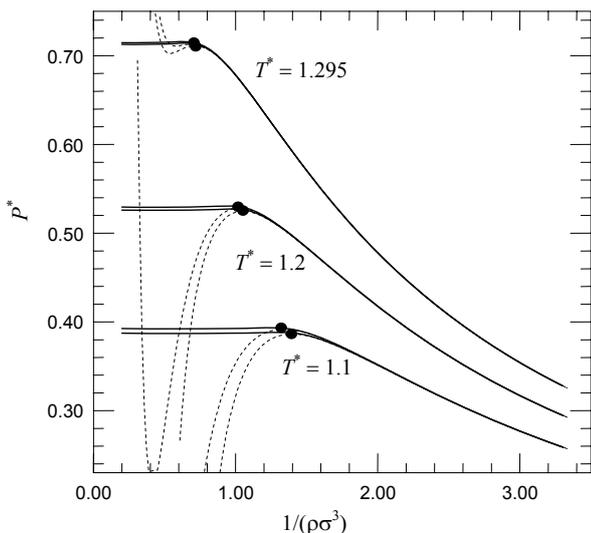


Рис. 1. Изотермы (1) (сплошная линия) и ВУС (пунктир) для трех температур при учете четырех вириальных коэффициентов (верхние кривые в каждой из трех групп) и восьми коэффициентов (нижние кривые) для потенциала Леннард-Джонса. Точками отмечено положение сингулярностей изотермической сжимаемости

Эти же выводы подтверждаются численными исследованиями. На рис. 1 представлены результаты расчетов с помощью ВУС и уравнения (1) ($N = 8000$) давления $P^* = P\sigma^3/\epsilon$ при различных температурах $T^* = kT/\epsilon$ для потенциала Леннард-Джонса (12-6) (ϵ и σ – параметры этого потенциала) с учетом различного числа вириальных коэффициентов (значения B_6 , B_7 и B_8 интерполировались на основании результатов работ [25, 26]).

Постоянство давления указывает на то, что точка сингулярности изотермической сжимаемости должна считаться точкой сухого насыщенного пара, то есть принадлежать бинодали, а не спинодали, как считалось ранее, тем более что вириальное уравнение и не должно описывать метастабильные состояния, принципиально невозможные в рамках статистики Гиббса.

На рис. 2 показаны соответствующие кривые конденсации для различного числа вириальных коэффициентов, а также экспериментальные бинодаль и спинодаль. Эти кривые лежат ближе к спинодали, но с ростом числа учитываемых коэффициентов они заметно приближаются к бинодали. К сожалению, ограниченность числа известных вириальных коэффициентов высших порядков, как и значительная погрешность их значений (особенно для B_7 и B_8), пока не позволяют уверенно экстраполировать положение кривой конденсации, при $k \rightarrow \infty$.

Точное выражение (1) для группового разложения конфигурационного интеграла может описывать начало процесса конденсации, не противоречащее законам термодинамики, но в области очень большой плотности его поведение не соответствует действительности – отсутствуют признаки жидкого и твердого состояний.

Главная причина такой неадекватности может быть заложена в самой сути группового разложения – это интегрирование всех неприводимых схем в бесконечных пре-

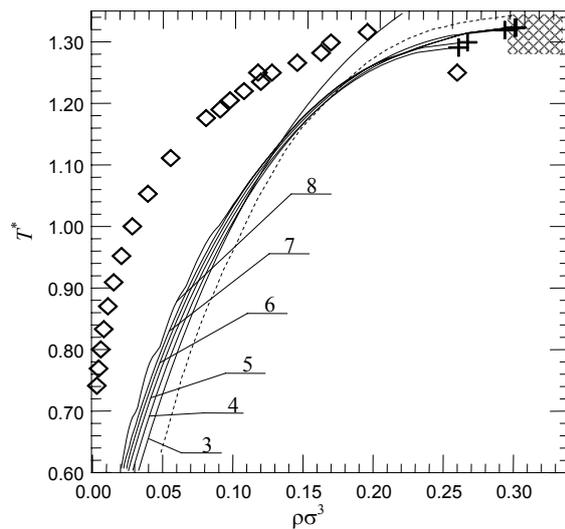


Рис. 2. Кривые конденсации с учетом различного числа вириальных коэффициентов (номера приводятся на рисунке). Символы (+) показывают соответствующие критические точки, символами (◇) обозначены точки бинодали [5], пунктирная кривая соответствует спинодали [8], в заштрихованной прямоугольной области лежат критические параметры, полученные в разных работах [3–9]

делах. При низких температурах все известные на сегодня неприводимые интегралы старших порядков положительны, т.е. учитывают скорее притяжение, а не отталкивание (независимо от плотности!). Поэтому, неудивительно, что учет сил притяжения дает начало процесса конденсации, но отсутствие сил отталкивания в принципе не может остановить этот процесс. Интегрирование в реальных пределах при уменьшении объема должно постепенно уменьшать групповые интегралы и даже менять их знак.

С другой стороны, выводы, сделанные с учетом только первых семи неприводимых интегралов, могут оказаться преждевременными. Возможно, что учет интегралов высших порядков изменит ситуацию. В любом случае, эти вопросы требуют дальнейших серьезных исследований.

References:

1. A. Isihara. Statistical physics (Academic Press, 1971).
2. Andrea Collecchio, Wolfgang König, Peter Mörters and Nadia Sidorova. Phase Transitions For Dilute Particle Systems with Lennard-Jones Potential. Communications in Mathematical Physics. Volume 299, Number 3 (2010), 603-630.
3. Panagiotopoulos A.Z. Molecular simulation of phase coexistence: Finite-size effects and determination of critical parameters for two- and three-dimensional Lennard-Jones fluids. Int. J. Thermophys. Volume 15, Number 6 (1994), 1057-1072.
4. Xiaoli Feng, Zhixin Li and Zengyuan Guo. Monte Carlo simulation of thermodynamic properties for two-dimensional Lennard-Jones fluids. Chinese Science Bulletin. Volume 45, Number 21 (2000), 2004-2009.
5. David A. Kofke. Direct evaluation of phase coexistence by molecular simulation via integration along the saturation line. J. Chem. Phys. 98, 4149 (1993).
6. Phil Attard. Stochastic molecular dynamics: A combined Monte Carlo and molecular dynamics technique for isothermal simulations. J. Chem. Phys. 116, 9616 (2002).
7. J. Karl Johnson, John A. Zollweg, Keith E. Gubbins. The Lennard-Jones equation of state revisited. Mol. Phys. 78, 3 (1993) 591-618.
8. J.J. Nicolas, K.E. Gubbins, W.B. Streett, D.J. Tildesley. Equation of state for the Lennard-Jones fluid. Molecular Physics Vol. 37, Iss. 5, 1979, 1429-1454.
9. Lotfi, J. Vrabec, and J. Fischer. Vapour liquid equilibria of the Lennard-Jones fluid from the NpT plus test particle method. Mol. Phys. 76, 1319 (1992).
10. Tatsuto Kimura, Shigeo Maruyama. Molecular dynamics simulation of heterogeneous nucleation of a liquid droplet on a solid surface. Microscale Thermophysical Engineering. Vol. 6, Iss. 1, 2002, 3-13.
11. Hiroshi Watanabe, Nobuyasu Ito, and Chin-Kun Hu. Phase diagram and universality of the Lennard-Jones gas-liquid system. J. Chem. Phys. 136, 204102 (2012).
12. Van Der Waals, J.D. The equation of state for gases and liquids. Nobel Lectures in Physics: 254–265 (1910).
13. Jiri Kolafa and Ivo Nezbeda. The Lennard-Jones fluid: an accurate analytic and theoretically-based equation of state. Fluid Phase Equilibria 100, 1 – 34 (1994).
14. Maxwell, J.C. The scientific papers of James Clerk Maxwell (Dover Publications, New York, 1965) 424.
15. L.S. Ornstein and F. Zernike, Accidental deviations of density and opalescence at the critical point of a single substance. Proc. Acad. Sci. 17, 793-806 (1914).
16. R. Balescu, Equilibrium and Nonequilibrium Statistical mechanics (John Wiley, New York, 1975).
17. D.A. Tikhonov, G. N. Sarkisov. Singularities of Solution of the Ornstein–Zernike Equation within a Gas–Liquid Transition Region. Russ. J. Phys. Chem. Vol. 74, No. 3, 2000, pp. 470–476.
18. Саркисов Г Н “Приближенные уравнения теории жидкостей в статистической термодинамике классических жидких систем” УФН 169 625–642 (1999).
19. Боголюбов Н.Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. – М.; Л.: ОГИЗ. Гос. изд-во техн.-теорет. лит., 1946. – 118 с.
20. Дж. Майер, М. Гепперт-Майер. Статистическая механика. М.: Мир, (1980). 544 с.
21. A.G. Vompe and G.A. Martynov, J. Chem. Phys. 106, 6095 (1997).
22. E.M. Apfelbaum, V.S. Vorob'ev, and G.A. Martynov. Regarding convergence curve of virial expansion for the Lennard-Jones system. J. Chem. Phys. 127, 064507 (2007).
23. M.V. Ushcats. Equation of State Beyond the Radius of Convergence of the Virial Expansion. Phys. Rev. Lett. 109, 040601 (2012).
24. Robert Hellmann and Eckard Bich. A systematic formulation of the virial expansion for nonadditive interaction potentials. J. Chem. Phys. 135, 084117 (2011).
25. A.J. Schultz, D.A. Kofke. Sixth, seventh and eighth virial coefficients of the Lennard-Jones model. Molecular Physics 107, 21, 2309-2318 (2009).
26. Andrew J. Schultz, Nathaniel S. Barlow, Vipin Chaudhary, David A. Kofke. Mayer Sampling Monte Carlo calculation of virial coefficients on graphics processors. Molecular Physics, 1 (2012).

