

УДК 536.7;538.956;541.12

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ПРЕДЕЛЬНО РАЗБАВЛЕННОЙ БИНАРНОЙ СМЕСИ
ТВЕРДЫХ СФЕР ПРИ ВЫСОКИХ ПЛОТНОСТЯХ**

Ю.В. Аграфонов, Т.В. Бирюлина

**THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF EXTREMELY-DILUTED HARD-SPHERE BINARY MIXTURE
AT HIGH DENSITIES**

Yu.V. Agrafonov, T.V. Biryulina

Введение

Знание частичных функций распределения (прежде всего, G_{ij}) дает возможность определить различные структурные и термодинамические свойства системы. Двухчастичная функция распределения G_{ij} может быть найдена из обобщенного уравнения Орнштейна-Цернике (ОЦ):

$$\omega_1 = n \int G_2 S_{12} d(2) + \ln a, \quad (1)$$

$$h_{12} = C_{12} + n \int G_3 C_{13} h_{23} d(3). \quad (2)$$

Для двухкомпонентной системы твердых сфер в случае предельного разбавления, когда концентрация растворенного вещества $n_\alpha \rightarrow 0$, а концентрация растворителя $n_\beta \rightarrow n$ (где n – полная плотность системы), второе уравнение имеет вид:

$$h_{12}^{\beta\beta} = C_{12}^{\beta\beta} + n \int C_{13}^{\beta\beta} h_{23}^{\beta\beta} d(3^\beta), \quad (3)$$

$$h_{12}^{\alpha\beta} = C_{12}^{\alpha\beta} + n \int C_{13}^{\alpha\beta} h_{23}^{\beta\beta} d(3^\beta), \quad (4)$$

$$h_{12}^{\alpha\alpha} = C_{12}^{\alpha\alpha} + n \int C_{13}^{\alpha\beta} h_{23}^{\alpha\beta} d(3^\beta). \quad (5)$$

При кристаллизации, благодаря структурным отличиям между жидкостью и кристаллом, параметры жидкости меняются скачкообразно, поэтому структурно-однородное уравнение ОЦ, описывающее жидкую фазу, должно перестать существовать в точке фазового перехода к кристаллическому состоянию. Из многих предложенных к настоящему времени уравнений замыкания, связывающих функции h_{12} и C_{12} , уравнение Мартынова–Саркисова содержит условие потери устойчивости уравнения ОЦ при плотности, близкой к плотности кристаллизации [1]. Мы нашли, что максимальная плотность, при которой еще существует действительное решение уравнения ОЦ с этим замыканием для однокомпонентной жидкости, равна $n=1.012$ ($\eta=0.53$) [2]. С другой стороны, критерий фазового перехода связывается с достижением структурным фактором максимального значения, равного $S(k)=2.85$. В этом случае плотность однокомпонентной системы равна $n=0.936$ ($\eta=0.494$).

В данной работе мы вычисляем значения структурного фактора и фактора сжимаемости для двухкомпонентного предельно разбавленного раствора при плотностях $n=1.012$ и $n=0.936$. Решение рассматриваемой системы параметрически зависит от соотношения диаметров частиц $m=\sigma_\alpha/\sigma_\beta$ сорта α и β . Мы рассматриваем два случая: когда частицы примеси в два раза меньше ($m=1/2$) и в два раза больше ($m=2$) частиц раствора.

Структурный фактор

Структурный фактор $S(k)$ позволяет построить распределение плотности и структуру вещества. В кристаллах он характеризует способность одной элементарной ячейки когерентно рассеивать излучение в зависимости от внутреннего строения ячейки (числа атомов, их координат, атомных факторов). Такая связь структурного фактора с индивидуальными рассеивающими свойствами каждой кристаллической структуры лежит в основе структурных исследований кристаллов. Экспериментально в жидкостях структурный фактор находится из рассеяния рентгеновских лучей.

Со структурным фактором связан фурье-образ функции G_{12} , что позволяет определять ее из эксперимента:

$$S(k) - 1 = \frac{I(\vec{k})}{I_0(\vec{k})} = \frac{N}{V} \int d\vec{r}_{12} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_{12}} G_{12}(r_{12}), \quad (6)$$

где \vec{k} – волновой вектор падающего излучения, $I(\vec{k})$ – интенсивность волны, рассеянной системой N частиц, $I_0(\vec{k})$ – интенсивность рассеяния некоррелированными частицами, V – объем системы.

Для детального описания смесей необходимо знание частичного структурного фактора, в то время как эксперимент позволяет получить только общий структурный фактор, являющийся их суммой, которая нелинейно зависит от соотношения, концентрации и т. п. входящих компонент. Несмотря на то, что существуют некоторые методики, позволяющие экспериментально определять частичный структурный фактор, они ограничены узкой применимостью, недостаточной точностью или высокой стоимостью [3]. При помощи частичных функций распределения мы можем обойти указанные трудности и получить значения структурного фактора для каждого сорта частиц.

Зная численное значение функций $G_{12}^{\beta\beta}(r_1, r_2)$, $G_{12}^{\alpha\beta}(r_1, r_2)$ и $G_{12}^{\alpha\alpha}(r_1, r_2)$ [2], мы можем вычислить структурный фактор двухкомпонентной смеси твердых сфер при высоких плотностях для случая предельно разбавленного раствора:

$$S(k) = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty h(r) \frac{\sin kr}{kr} r^2 dr. \quad (7)$$

Для рассматриваемых в данной работе соотношений частиц ($m=1/2$ и $m=2$) графики полученных значений $S(k)$ для обеих плотностей $n=1.012$ и $n=0.936$ приведены на рис. 1 и 2 соответственно.

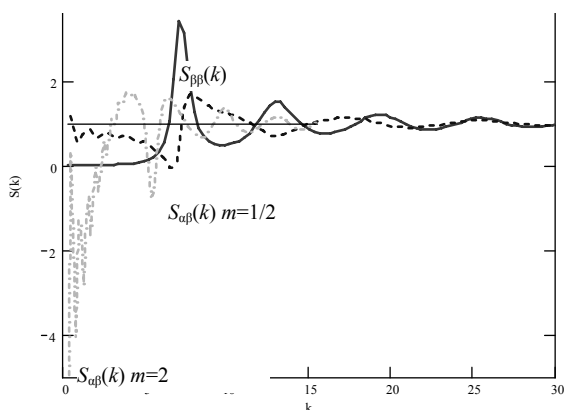


Рис. 1. Структурный фактор $S(k)$ при $n=1.012$.

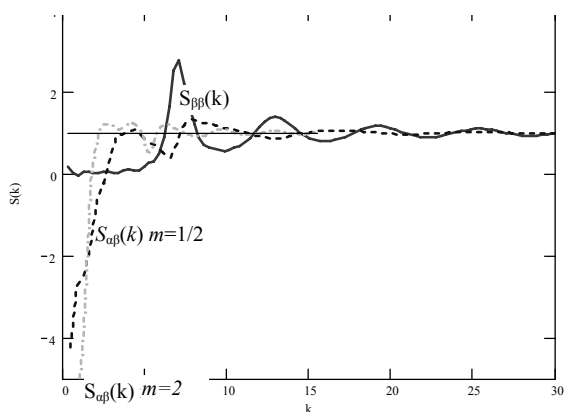


Рис. 2. Структурный фактор $S(k)$ при $n=0.936$.

Поведение функции $S_{\beta\beta}(k)$ для однокомпонентной системы имеет стандартный вид. Структурный фактор достигает максимума $S_{\max}(k)=3.431$ при $k=7.056$ ($n_0=1.012$). Максимального значения, равного $S(k)=2.85$ (при котором, согласно критерию Хансена–Верле [4], наступает кристаллизация), структурный фактор в нашем случае достигает при меньшей плотности, равной $n_0=0.936$. Но для плотности $n_0=1.012$ функция G_{ij} , описывающая взаимное расположение частиц друг относительно друга и отражающая структурные изменения, не имеет уширения второго пика, которое могло бы рассматриваться как указание на то, что здесь мы имеем дело уже с метастабильным состоянием.

Полученные значения структурного фактора согласуются с данными, известными из других источников. Так, например, для системы с плотностью $n_0=0.936$ и $m=1/2$ полученные результаты для $S_{\alpha\beta}(k)$ качественно совпадают с результатами работы [5], в которой для раствора частиц трех сортов с плотностью $n_0=0.936$ (частицы двух из них имеют малую концентрацию) приведены значения фурье-преобразования h_{ij} .

3. Фактор сжимаемости

Для классических жидкостей существует тесная связь между структурными и термодинамическими свойствами. Фактически для парного отталкивательного межмолекулярного потенциала все термодинамические функции могут быть выражены при

помощи радиальной функции распределения G_{ij} . Особенно упрощаются выражения для жидкостей с потенциалом твердых сфер, так как в этом случае внутренняя энергия сводится к энергии идеального газа и в уравнение для давления входит вместо всей радиальной функции распределения только ее контактное значение. Таким образом, знание радиальной функции распределения G_{ij} позволяет получить уравнение состояния системы.

Фактор сжимаемости (уравнение состояния) имеет вид

$$Z = \frac{P}{\rho kT} \tag{8}$$

Для системы твердых сфер фактор сжимаемости можно выразить следующим образом:

$$Z = 1 - 4\pi \frac{\rho}{6} \int_0^\infty r^3 \frac{d\Phi(r)}{dr} G(r) dr = 1 + \frac{2}{3} \pi \rho G(\sigma) \tag{9}$$

где $G(\sigma)$ – контактное значение радиальной функции распределения G_{ij} .

Известно, что для потенциала твердых сфер существуют и классические аналитические выражения для фактора сжимаемости: уравнение Карнахана–Старлинга [7], полученное из точных значений первых шести членов вириального разложения, которое до настоящего времени считается самым точным:

$$Z_1 = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} \tag{10}$$

где $\eta = \frac{\pi}{\sigma^3} \rho^3$ – безразмерная приведенная плотность;

уравнения для наиболее простого замыкания Перкуса–Йевики для системы твердых сфер в виде уравнений для сжимаемости и давления [8, 9]:

$$Z_2 = \frac{1 + \eta + \eta^2}{(1 - \eta)^3} \tag{11}$$

$$Z_3 = \frac{1 + 2\eta + 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} \tag{12}$$

несколько более точное, чем уравнение Карнахана–Старлинга, уравнение состояния Колафы:

$$Z_4 = \frac{1 + \eta + \eta^2 - 2(\eta^3 + \eta^4)/3}{(1 - \eta)^3} \tag{13}$$

Кроме вышеперечисленных, существуют и другие аналитические выражения для Z , но мы их рассматривать не будем.

Сравнение наших данных с результатами существующих аналитических выражений и данных численного эксперимента для потенциала твердых сфер приведено в табл. 1.

Таблица 1

Сравнение значений фактора сжимаемости (9) (Z), значений, полученных из уравнений (10) – (13) (Z_1, Z_2, Z_3, Z_4 соответственно), работы [10] (Z_{MS}), данных численного моделирования [11]

η	Z	Z_1	Z_2	Z_3	Z_4	Z_{MS}	$Z_{\text{эксп.}}$
0.494	11.792	12.464	13.392	10.609	12.489	12.037	12.5
0.53	15.191	15.995	17.427	13.131	15.966	–	–

Таблица 2

Фактор сжимаемости двухкомпонентной предельно разбавленной смеси твердых сфер.

система значение	чистый растворитель (частицы $\beta\beta$)	$m=1/2$		$m=2$	
		растворитель– растворенное (частицы $\alpha\beta$)	растворенное– растворенное (частицы $\alpha\alpha$)	растворитель– растворенное (частицы $\alpha\beta$)	растворенное– растворенное (частицы $\alpha\alpha$)
ρ	1.012	1.012		0.88	0.75
η	0.53	0.53		0.691	0.785
Z	15.191	11.573	10.238	17.291	19.841

Из приведенных данных видно, что полученные нами значения фактора сжимаемости для однокомпонентной системы согласуются с данными, известными из литературы и вычисленными другими способами.

Более сложный случай существует для систем, состоящих из нескольких компонент. До настоящего времени различные аппроксимирующие теории, эмпирические предположения и компьютерные эксперименты не дали достаточно точного уравнения для фактора сжимаемости и контактного значения радиальной функции распределения для смесей, за исключением простейших одномерных случаев [12].

Применим формулу (9) и вычислим фактор сжимаемости, используя значения частичных функций распределения. Для рассматриваемой нами двухкомпонентной предельно разбавленной смеси твердых сфер значения фактора сжимаемости приведены в табл. 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мартынов Г.А., Саркисов Г.Н. Статистическая теория фазовых переходов первого рода. I. Постановка задачи // Кристаллография. 1989. Т. 34, № 3. С. 541–544.
2. Аграфонов Ю.В., Бирюлина Т.В. Фазовый переход расплав–кристалл в двухкомпонентной системе // Известия ВУЗов. Физика. 2000. № 2. С. 54–61.
3. Gruner S., Akinlade O., Hoyer W. Determination of partial structure factors by reverse Monte Carlo modeling – a test of the method. // J. Phys.: Condens. Matter. 2006. V. 18. P. 4773–4780.

4. Hansen J.-P., Verlet L. Phase transition of the Lennard-Jones system // Phys. Rev. 1969. V. 184, N 1. P. 151–161.

5. Yuste S.B., Santos A., M. Lorez de Haro. Structure of multi-component hard-sphere mixtures // J. Chem. Phys. 1998. V. 108, N 9. P. 3683–3693.

6. Kang H.S., Ree F.H. New integral equation for simple fluids // J. Chem. Phys. 1995. V. 103, N 9. P.3629–3635.

7. Carnahan N.F., Starling K.E. // J. Chem. Phys. 1968. V. 51, N 2. P. 635–636.

8. Thiele E. Equation of state for hard spheres // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. P. 474.

9. Wertheim M.S. Exact solution of the Percus-Yevick integral equation for hard spheres // Phys. Rev. Lett. 1963. V. 10. P. 321–323.

10. Саркисов Г.Н. Метастабильные состояния в системе твердых сфер // Журнал физической химии. 2006. Т. 80, № 3. С. 396–399.

11. Alder B.J., Wainwright T.E. // J. Chem. Phys. 1960. V. 33. P. 1439.

12. Santos A., Yuste S.B., de Haro M.L. Contact values of the radial distribution functions of additive hard-sphere mixtures in d dimensions: A new proposal // J. Chem. Phys. 2002. V. 117, N 12. P. 5785–5793.

Иркутский государственный университет, Иркутск