

М.В. УШКАЦ,^{1,2} Л.А. БУЛАВІН,¹ В.М. СИСОЄВ,¹ С.Ю. УШКАЦ²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
(Просп. Академіка Глушкова, 2, Київ 03680)

² Національний університет кораблебудування імені Адмірала Макарова
(Просп. Героїв України, 9, Миколаїв 54025; e-mail: mykhailo.ushcats@nuos.edu.ua)

КОНДЕНСАЦІЯ ГРАТКОВОГО ГАЗУ ТА ЇЇ ЗВ'ЯЗОК З РОЗБІЖНІСТЮ ВІРІАЛЬНИХ РОЗКЛАДІВ ЗА СТЕПЕНЯМИ АКТИВНОСТІ

УДК 533.75+536.4+536.92

Представлено ефективний алгоритм розрахунку звідних групових інтегралів високих порядків на основі набору незвідних інтегралів (віріальних коефіцієнтів). За його допомогою для специфічної моделі ґраткового газу була досліджена поведінка віріальних розкладів тиску й густини за степенями активності та нещодавно отриманих симетричних розкладів за степенями оберненої активності з урахуванням доданків дуже великих порядків. Отримані результати узгоджуються з іншими сучасними дослідженнями статистичної суми в термінах густини та розкривають фізичний зміст розбіжності вказаних розкладів в області конденсації.

Ключові слова: ґратковий газ, віріальні коефіцієнти, звідні групові інтеграли, активність, рівняння стану, конденсація.

1. Вступ

Нещодавно, для широкого кола моделей ґраткового газу, було запропоновано новий статистичний підхід [1–3], в якому використовується притаманна таким моделям симетрія “частинка–дірка”. Для загального й добре відомого віріального рівняння стану (ВРС) [4, 5]:

$$\frac{P}{k_B T} = \rho \left(1 - \sum_{k \geq 1} \frac{k}{k+1} \beta_k \rho^k \right), \quad (1)$$

застосовність якого обмежена малою густиною числа частинок ρ , було отримано [1] симетричне рівняння (СВРС):

$$\frac{P}{k_B T} = \rho_0 \ln \left(\frac{\rho_0}{\rho'} \right) + \rho_0 \frac{u_0}{k_B T} +$$

$$+ \rho' \left(1 - \sum_{k \geq 1} \frac{k}{k+1} \beta_k \rho'^k \right) + \rho_0 \sum_{k \geq 1} \beta_k \rho'^k, \quad (2)$$

що є обмеженим, навпаки, дуже щільними станами (малою густиною числа дірок $\rho' = \rho_0 - \rho$), де ρ_0 – густина щільного пакування ґраткового газу; u_0 – енергія однієї частинки в стані щільного пакування. До обох рівнянь (1), (2) входить також один спільний набір незвідних групових інтегралів $\{\beta_k\}$ (пов'язаних із відповідними віріальними коефіцієнтами [5]).

Існує досить значний досвід розрахунків таких незвідних інтегралів $\{\beta_k\}$ (тобто віріальних коефіцієнтів) для найрізноманітніших моделей міжмолекулярної взаємодії [6–14]. Однак, сучасні дослідження [3, 15–18] доводять, що за субкритичних температур границею застосовності ВРС (1) є точка нуля його ізотермічного модуля пружності, тобто густина ρ_C , яка визначається рівнянням

$$\sum_{k \geq 1} k \beta_k \rho_C^k = 1. \quad (3)$$

© М.В. УШКАЦ, Л.А. БУЛАВІН, В.М. СИСОЄВ,
С.Ю. УШКАЦ, 2017

Ця величина ρ_C визначає також максимальну густину числа дірок ρ' (й відповідну мінімальну густину $\rho = \rho_0 - \rho'$), за якої залишається застосовним СВРС (2).

У роботі [2], з використанням тієї ж самої симетрії “частинка–дірка”, була розглянута інша пара симетричних рівнянь стану у вигляді розкладів тиску й густини за степенями активності z (величина, пов'язана з хімічним потенціалом μ та довжиною хвиль де Бройля молекул λ , $z = \lambda^{-3} \times \exp(\mu/k_B T)$):

$$\left. \begin{aligned} \frac{P}{k_B T} &= \sum_{n=1}^{\infty} b_n z^n \\ \rho &= \sum_{n=1}^{\infty} n b_n z^n \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

та

$$\left. \begin{aligned} \frac{P}{k_B T} &= \rho_0 \left(\frac{u_0}{k_B T} + \ln \frac{\rho_0}{\eta} \right) + \sum_{n \geq 1} b_n \eta^n \\ \rho &= \rho_0 - \sum_{n \geq 1} n b_n \eta^n \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

де η – обернена до активності величина,

$$\eta = \frac{\rho_0^2}{z} \exp\left(\frac{2u_0}{k_B T}\right).$$

Степеневі коефіцієнти $\{b_n\}$ рівнянь (4), (5) є, так званими, *звідними груповими інтегралами* [5], що точно (за умови необмеженого об'єму інтегрування) виражаються в термінах незвідних:

$$b_n = n^{-2} \sum_{\{j_k\}} \prod_{k=1}^{n-1} \frac{(n\beta_k)^{j_k}}{j_k!}, \quad (6)$$

де $\{j_k\}$ – усі можливі набори k чисел, що відповідають умові

$$\sum_{k=1}^{n-1} k j_k = n - 1. \quad (6a)$$

Розклади тиску й густини в рівняннях (4), (5) безпосередньо виражають логарифм великої статистичної суми та його похідну по хімічному потенціалу i , відповідно, мають більш строге статистичне обґрунтування у порівнянні з вірйальними

розкладами (1), (2) (на відміну від ВРС, вони були отримані на основі групового розкладу Майєрів [5] без додаткових обмежень на густину). На жаль, використання подібних параметричних рівнянь довгий час залишалось пов'язаним з певними математичними та технічними проблемами, й більш широкого практичного застосування набуло саме ВРС (1).

З одного боку, ряди для тиску й густини в (4) можуть розбігатись у щільних станах (за великих значень активності) [19, 20], але, з іншого боку, дослідження поведінки складових високих порядків у цих рядах залишається майже неможливим завдяки надзвичайній складності практичного використання співвідношення (6) (разом з умовою (6a)). Наприклад, в роботі [21] на основі розкладу рівняння Ван-дер-Ваальса за степенями густини була досліджена поведінка рівняння стану зі звідними груповими інтегралами, але тільки для систем дуже обмежених розмірів. Стосовно ґраткового газу, в роботі [2] були розраховані звідні групові інтеграли для моделі Лі–Янга [22] лише до сьомого порядку, і порівняння з поведінкою відповідних ВРС та СВРС продемонстрували значну різницю, навіть за густини, значно меншої ρ_C . Для адекватного порівняння поведінки розкладів за степенями густини (1), (2) та активності (4), (5) (і, тим більш, дослідження розбіжностей рядів у (4), (5)), останні повинні включати значно більшу кількість доданків ($n \rightarrow \infty$): ВРС та СВРС, навіть з кінцевим набором $\{\beta_k\}$, відповідають розкладам за степенями активності з необмеженим набором усіх звідних інтегралів $\{b_n\}$, що взагалі можуть бути визначені у (6) на основі того самого кінцевого набору незвідних $\{\beta_k\}$.

У цій роботі розглядається більш зручний, у порівнянні зі співвідношенням (6), зв'язок між звідними $\{b_n\}$ та незвідними $\{\beta_k\}$ груповими інтегралами (пункт 2) та за його допомогою досліджується поведінка розкладів (4) та (5) з урахуванням звідних інтегралів високих порядків (пункт 3), зокрема, характер їх розбіжності за великих значень z та η , відповідно.

2. Алгоритм розрахунку звідних групових інтегралів

Математично, рівняння (6), (6a), разом, означають, що величина $n^2 b_n$ є степеневим коефіцієнтом

при x^{n-1} такої функції:

$$F(x) = \exp\left(n \sum_{k=1}^{\infty} \beta_k x^k\right), \quad (7)$$

тобто

$$n^2 b_n = \frac{1}{(n-1)!} \left(\frac{\partial^{n-1} F}{\partial x^{n-1}}\right)_{x=0}. \quad (8)$$

Якщо функцію (7) представити у вигляді

$$F(x) = \exp[f(x)],$$

де

$$f(x) = n \sum_{k=1}^{\infty} \beta_k x^k,$$

то її похідна i -го порядку буде виражатись таким рекурсивним співвідношенням:

$$F^{(i)} = \frac{\partial^i F}{\partial x^i} = \sum_{k=1}^i \frac{(i-1)!}{(k-1)!(i-k)!} f^{(k)} F^{(i-k)},$$

де $F^{(0)}$ означає саму функцію $F(x)$, а $f^{(k)}$ є похідною k -го порядку від внутрішньої функції $f(x)$,

$$f^{(k)} = \frac{\partial^k f}{\partial x^k} = n \sum_{m=k}^{\infty} \frac{m!}{(m-k)!} \beta_m x^{m-k}.$$

Значення цих похідних у точці $x = 0$:

$$f_0^{(k)} = f^{(k)}|_{x=0} = n \cdot k! \beta_k,$$

та

$$F_0^{(i)} = n \sum_{k=1}^i \frac{(i-1)!}{(i-k)!} k \beta_k F_0^{(i-k)}, \quad (9)$$

де $F_0^{(0)} = F(0) = 1$.

Введемо позначення

$$B_i = \frac{F_0^{(i)}}{i!}.$$

Тоді рівняння (9) трансформується у

$$B_i = n \sum_{k=1}^i \frac{k}{i} \beta_k B_{i-k}, \quad (10)$$

де $B_0 = 1$.

Згідно з рівнянням (8),

$$n^2 b_n = \frac{F_0^{(n-1)}}{(n-1)!} = B_{n-1},$$

або

$$b_n = \frac{B_{n-1}}{n^2}. \quad (11)$$

Математично, таке визначення будь-якого звідного групового інтеграла b_n (11) в термінах незвідних групових інтегралів $\{\beta_k\}$ за допомогою рекурсивного співвідношення (10) залишається тотожним рівнянню (6) разом з умовою (6а), але, водночас, воно є набагато більш зручним та дозволяє ефективно проводити числові розрахунки звідних групових інтегралів навіть дуже високих порядків.

3. Характер розбіжності розкладів за степенями активності

Поведінка розкладів тиску й густини у рівняннях (4), (5) була досліджена на прикладі єдиної моделі ґраткового газу, для якої є відомими точні параметри фазового переходу газ-рідина [22], а саме, тиск P_0 та значення густини в точках кипіння ρ_L і сухої насиченої пари ρ_G :

$$\left. \begin{aligned} \frac{P_0}{\rho_0 k_B T} &= \ln(1+a) + \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi \ln\left(\frac{1 + \sqrt{1 - ab^2 \sin^2 \varphi}}{2}\right) d\varphi \\ \rho_L &= \rho_0 - \rho_G \\ \rho_G &= \frac{\rho_0}{2} \left(1 - \sqrt{\frac{\sqrt{(1+a)\sqrt{1-6a+a^2}}}{1-a}}\right) \end{aligned} \right\}, \quad (12)$$

де

$$a = \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right), \quad b = 4 \frac{1-a}{(1+a)^2}.$$

У цій двовимірній моделі Лі-Янга абсолютно тверді частинки притягують інші тільки у чотирьох сусідніх до себе комірках квадратної ґратки (потенціал прямокутної потенціальної ями глибиною ε), і енергія однієї частинки у стані щільного пакування $u_0 = -2\varepsilon$ (параметр, що входить до рівнянь (2), (5)).

В роботі [2] для цієї моделі були розраховані незвідні групові інтегралі $\{\beta_k\}$ до шостого порядку (віріальні коефіцієнти до сьомого порядку). На

базі цієї інформації, за допомогою представленого у попередньому пункті алгоритму, були проведені розрахунки відповідних звідних групових інтегралів $\{b_n\}$ з метою використання в (4), (5).

На рис. 1 продемонстровано ізотерми ВРС (1) та СВРС (2), отримані з урахуванням п'яти перших незвідних інтегралів $\{\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, \beta_5\}$, разом із ізотермами рівнянь (4), (5), що включають звідні групові інтеграли $\{b_n\}$ різних порядків, розраховані на базі того самого набору незвідних. В областях адекватності ВРС та СВРС ($\rho < \rho_C$ та $\rho' < \rho_C$, відповідно) ізотерми віріальних розкладів за степенями густини (1), (2) і активності (4), (5) добре збігаються (цілком очікувано), але поза точкою нуля ізотермічного модуля пружності ρ_C (коли в рівняннях (1) та (4) її перевищує густина числа частинок ρ , а в рівняннях (2) та (5) – густина числа дірок ρ') поведінка цих розкладів починає принципово відрізнятися (див. рис. 1). З ростом порядку розкладів за степенями активності (4), (5) їх ізотерми в цій області, замість того, щоб наближатись до ізотерм відповідних ВРС (1) та СВРС (2), стають більш плоскими.

З одного боку, дуже швидкі зміни густини при наближенні активності z у (4) або оберненої активності η у (5) до певної величини, що відповідає густині ρ_C у (3) вказують саме на розбіжність рівнянь (4), (5) в околі точки ρ_C . При цьому, швидкість розбіжності розкладів густини (тобто швидкість зміни густини з ростом активності) в цих рівняннях повинна значно перевищувати швидкість розбіжності відповідних розкладів тиску, що призводить до спостережуваної сталості тиску на ізотермах.

З іншого боку, така поведінка цілком узгоджується із сучасними дослідженнями групового розкладу статистичної суми в термінах густини [3, 15–18], де була виключена залежність від активності: по-перше, підтверджується неадекватність ВРС (та СВРС) поза точкою нуля ізотермічного модуля пружності ρ_C , а, по-друге, сталість тиску на ізотермах вказує на конденсацію у відповідній області.

Слід зазначити, що подібна поведінка спостерігається з урахуванням різного числа незвідних інтегралів (віріальних коефіцієнтів). На жаль, обмеженість відомого набору коефіцієнтів призводить до все ще помітної різниці між результатами розрахунків та розв'язком Лі–Янга (12), однак зі

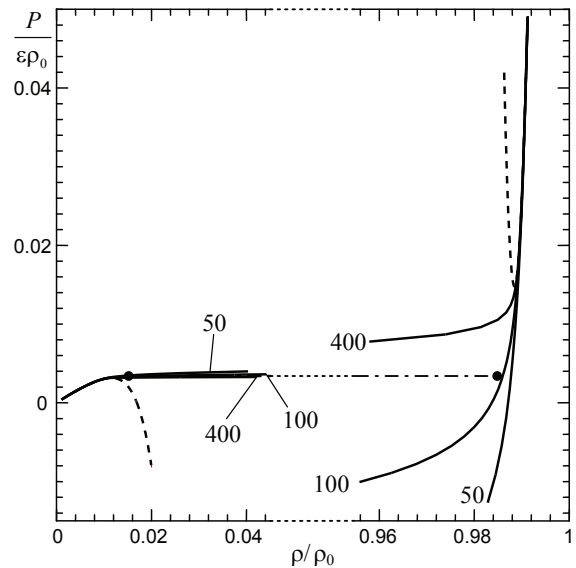


Рис. 1. Ізотерми рівнянь (4) (зліва), (5) (зправа) (максимальний порядок звідних інтегралів вказаний на рисунку), а також ВРС (1), СВРС (2) (відповідні пунктирні лінії), для ґраткового газу Лі–Янга за субкритичної температури $T = 0,4\epsilon/k_B$ з урахуванням перших п'яти незвідних інтегралів. Горизонтальний відрізок (штрих-пунктир) відповідає розв'язку Лі–Янга (12)

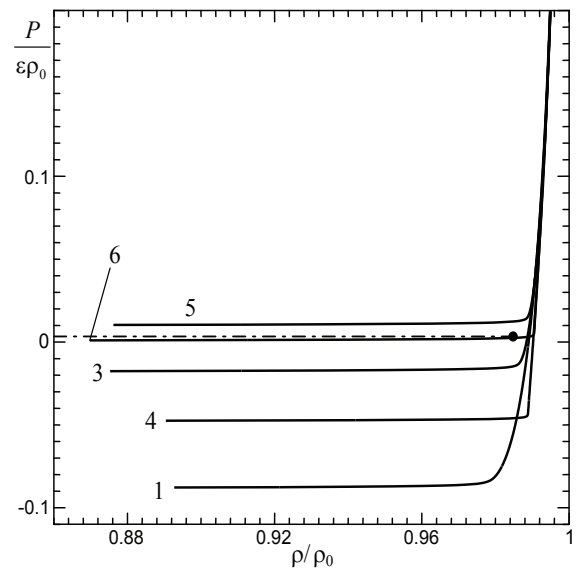


Рис. 2. Ізотерми рівняння (5) зі звідними інтегралами до 800-го порядку для ґраткового газу Лі–Янга за субкритичної температури $T = 0,4\epsilon/k_B$ з урахуванням різного числа незвідних інтегралів (максимальний порядок вказаний на рисунку). Горизонтальний відрізок (штрих-пунктир) відповідає розв'язку Лі–Янга (12)

збільшенням цього набору ізотерми все ж таки поступово (хоча й складним чином) наближаються до точного розв'язку (див. рис. 2).

Крім того, на якісному рівні математична розбіжність розкладів у рівняннях (4), (5) цілком відповідає термодинамічним уявленням щодо фазових переходів I роду і, зокрема, правилу Максвелла: зміни густини відбуваються практично за сталих значень тиску та активності (тобто хімічного потенціалу).

4. Висновки

Рекурсивний зв'язок між звідними та незвідними груповими інтегралами на основі рівнянь (10), (11) є набагато ефективнішим за традиційне співвідношення (6) та дозволяє обчислювати звідні інтеграли $\{b_n\}$ досить високих порядків (що складають сотні й, навіть, тисячі) на базі будь-якого відомого набору незвідних інтегралів $\{\beta_k\}$ (віріальних коефіцієнтів).

Цей зв'язок робить можливими всебічні дослідження поведінки давно відомого рівняння стану (4) у вигляді розкладів тиску й густини за степенями активності з урахуванням доданків дуже великих порядків, що раніше було пов'язане зі значними труднощами практичного характеру.

Зокрема, для відомої моделі ґраткового газу Лі-Янга [22] була досліджена поведінка рівняння (4) разом із нещодавно отриманим симетричним рівнянням стану (5) в області, де адекватність відповідних віріальних розкладів за степенями густини (1), (2) стає сумнівною. Незважаючи на дуже обмежений набір відомих незвідних інтегралів (віріальних коефіцієнтів) та помітні кількісні відхилення розрахованих ізотерм від точного розв'язку (12), на якісному рівні проведені дослідження дозволяють зробити декілька важливих висновків.

Перш за все, застосовність добре відомого ВРС (1), яке від самого початку було отримане у ролі заміни рівняння (4) з метою уникнути проблем, пов'язаних із розбіжністю його рядів за степенями активності [4, 5, 20], все одно виявляється обмеженою областю збіжності цих рядів, а саме, точкою ρ_C (3) нуля ізотермічного модуля пружності, що цілком узгоджується із сучасними дослідженнями групового розкладу статистичної суми в термінах густини [3, 15–18]. Те саме стосується симетричних рівнянь (2), (5) для щільних станів ґраткового га-

зу: СВРС (2) є застосовним тільки в області збіжності більш загального рівняння (5).

Розкладання тиску й густини за степенями активності в (4), (5) з урахуванням доданків великих порядків наочно демонструють розбіжність в околі точки ρ_C , але характер цієї розбіжності вказує не на якусь математичну неадекватність групового розкладу статистичної суми (як вважалося раніше [4]), а, навпаки, має досить ясний фізичний зміст, що відповідає традиційним термодинамічним уявленням стосовно процесу фазового переходу газ–рідина: зміна густини системи відбувається за сталих значень температури, тиску й хімічного потенціалу.

Таким чином, дослідження дійсної поведінки розкладів за степенями активності з великою кількістю доданків якісно підтверджують припущення деяких дослідників [19, 20] щодо зв'язку між конденсацією та розбіжністю цих розкладів. Також, це добре узгоджується з результатами інших досліджень [3, 15–18, 21], що вказують саме на густину ρ_C , як на точку конденсації (точку бінодалі).

Більше того, спостережувана поведінка рівнянь (4), (5), що, по суті, виражають логарифм великої статистичної суми (ряд для тиску) та його похідну по хімічному потенціалу (ряд для густини), надає можливе статистичне пояснення процесу конденсації (та оберненому процесу кипіння): математична розбіжність ряду означає принципове збільшення внеску доданків високих порядків у загальну суму (тобто статистичної ваги відповідних звідних інтегралів високих порядків у статистичній сумі) або якісне зростання імовірності існування великих кластерів. Для рівняння (4) це означає появу крапель рідини (великих кластерів частинок) у газоподібній фазі, тобто початок конденсації, а для рівняння (5) – появу газових бульбашок (великих кластерів “дірок”) у рідкій фазі, тобто початок кипіння.

1. M.V. Ushcats. High-density equation of state for a lattice gas. *Phys. Rev. E* **91**, 052144 (2015).
2. M.V. Ushcats, L.A. Bulavin, V.M. Sysoev, S.J. Ushcats. Virial and high-density expansions for the Lee–Yang lattice gas. *Phys. Rev. E* **94**, 012143 (2016).
3. M.V. Ushcats, L.A. Bulavin, V.M. Sysoev, V.Y. Bardik, A.N. Alekseev. Statistical theory of condensation – Advances and challenges. *J. Molec. Liq.* **224**, 694 (2016).
4. R. Balescu. *Equilibrium and Nonequilibrium Statistical mechanics* (John Wiley, 1975) [ISBN: 0471046000].

5. J.E. Mayer, M.G. Mayer. *Statistical Mechanics* (John Wiley, 1977), 2nd ed.
6. C. Feng, A.J. Schultz, V. Chaudhary, D.A. Kofke. Eighth to sixteenth virial coefficients of the Lennard-Jones model. *J. Chem. Phys.* **143**, 044504 (2015).
7. M.V. Ushcats. Modified Lennard-Jones model: Virial coefficients to the 7th order. *J. Chem. Phys.* **140**, 234309 (2014).
8. M.V. Ushcats. Communication: Low-temperature approximation of the virial series for the Lennard-Jones and modified Lennard-Jones models. *J. Chem. Phys.* **141**, 101103 (2014).
9. A.J. Schultz, D.A. Kofke. Vapor-phase metastability and condensation via the virial equation of state with extrapolated coefficients. *Fluid Phase Equilibria* **409**, 12 (2016).
10. М.В. Ушкац. Віріальні коефіцієнти для модифікованого потенціалу Ленард-Джонса. *УФЖ* **59**, 173 (2014).
11. М.В. Ушкац. Модифікація методу вибірки Майера для розрахунку віріальних коефіцієнтів вищих порядків. *УФЖ* **59**, 737 (2014).
12. М.В. Ушкац, С.Ю. Ушкац, А.А. Мочалов. Віріальні коефіцієнти потенціалу Морзе. *УФЖ* **61**, 166 (2016).
13. М.В. Ушкац, А.А. Гайша. П'ятий віріальний коефіцієнт для потенціалів Сазерленда, Морзе і Леннарда-Джонса. *Вісник Харківського Національного Університету ім. В.Н. Каразіна* **18**, 67 (2013).
14. М.В. Ушкац, К.Д. Евфимко. Шестой віріальний коефіцієнт для модифікованого потенціала Леннарда-Джонса. *Вісник Одеського Національного Університету ім. І.І. Мечникова* **19** (1), 37 (2014).
15. M.V. Ushcats. Equation of state beyond the radius of convergence of the virial expansion. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 040601 (2012).
16. М.В. Ушкац. *Вісник Харківського Національного Університету ім. В.Н. Каразіна* **17**, 6 (2012).
17. M.V. Ushcats. Adequacy of the virial equation of state and cluster expansion. *Phys. Rev. E* **87**, 042111 (2013).
18. M.V. Ushcats. Condensation of the Lennard-Jones fluid on the basis of the Gibbs single-phase approach. *J. Chem. Phys.* **138**, 094309 (2013).
19. J. Groeneveld. Two theorems on classical many-particle systems. *Phys. Lett.* **3**, 50 (1962).
20. O. Penrose. Convergence of fugacity expansions for fluids and lattice gases. *J. Math. Phys.* **4**, 1312 (1963).
21. E. Donoghue, J.H. Gibbs. Condensation theory for finite, closed systems. *J. Chem. Phys.* **74**, 2975 (1981).
22. T.D. Lee, C.N. Yang. Statistical theory of equations of state and phase transitions. II. Lattice gas and Ising model. *Phys. Rev.* **87**, 410 (1952).

Одержано 11.04.17

M.V. Ushcats, L.A. Bulavin, V.M. Sysoev, S.Yu. Ushcats

LATTICE GAS CONDENSATION AND ITS
RELATION TO THE DIVERGENCE OF VIRIAL
EXPANSIONS IN THE POWERS OF ACTIVITY

S u m m a r y

An efficient algorithm for the calculation of high-order reducible cluster integrals on the basis of irreducible integrals (virial coefficients) has been proposed. The algorithm is applied to study the behavior of the well-known virial expansions of the pressure and density in power series of activity up to very high-order terms, as well as recently derived symmetric power expansions in the reciprocal activity, in the framework of a specific lattice gas model. Our results are consistent with those obtained in other modern studies of the partition function in terms of the density. They disclose the physical meaning of the divergence that the mentioned expansions demonstrate in the condensation region.