УДК 536.758

И.И. Наркевич, проф.; Е.В. Фарафонтова, доц.;
А.А. Станчук, студ.; В.О. Доценко, студ. (БГТУ, г. Минск, РБ)

СТАТИСТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМЫ ОКОЛОКРИТИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО ЧИСЛЕННОГО РАСЧЕТА КРИТИЧЕСКИХ ИНДЕКСОВ

К настоящему времени в рамках двухуровневого статистического метода [1] сформулирована идея о принципиальной возможности сокращенного статистического описания термодинамических флуктуаций с помощью статистического ансамбля взаимодействующих *элементарных флуктуаций плотности* (ЭФП), которые возникают случайным образом на фоне однородной макроскопической системы с заданными термодинамическими параметрами. Для этого введены эффективные потенциалы взаимодействия одиночных ЭФП со средой ($\Psi(x_i)$) и друг с другом (для двух $\Psi(x_i, x_j)$, трех $\Psi(x_i, x_j, x_k)$ и так далее флуктуаций). В результате большой термодинамический функционал $\Omega\{\rho_l\}$ неоднородной системы с произвольным полем плотности ρ_l, сформированным с помощью соответствующего ансамбля ЭФП, можно представить в виде разложения по неприводимым эффективным потенциалам Ψ взаимодействия ЭФП, т. е. квазичастиц [2]:

$$\Omega\{\rho_l\} = \Omega\{\rho_{\text{ñð}}\} + \sum_{i=1}^{M} \Psi(x_i) + \sum_{i<j}^{M} \Psi(x_i, x_j) + \sum_{i<j<k}^{M} \Psi(x_i, x_j, x_k), \qquad (1)$$

$$\Psi_1(x_i) = \tilde{\Omega}(x_i), \quad \Psi(x_i, x_j) = \tilde{\Omega}(x_i, x_j) - \tilde{\Omega}(x_i) - \tilde{\Omega}(x_j), \qquad (2)$$

$$\Psi(x_i, x_j, x_k) = \tilde{\Omega}(x_i, x_j, x_k) - \tilde{\Omega}(x_i, x_j) - \tilde{\Omega}(x_j, x_k) - \tilde{\Omega}(x_i, x_k). \qquad (3)$$

Здесь $\tilde{\Omega}(x_i)$ – флуктуационная часть большого термодинамического потенциала системы с одиночной ЭФП (с амплитудой x_i в ее центре), которую можно рассматривать как энергию образования этой флуктуации, а $\tilde{\Omega}(x_i, x_j)$ и $\tilde{\Omega}(x_i, x_j, x_k)$ – аналогичные потенциалы системы с двумя и тремя ЭФП и т. д.

Все численные расчеты большого термодинамического потенциала Ω однородной системы, а, следовательно, и давления p ($\Omega = -pV$, V – объем системы) выполнены с помощью специальных компьютерных программ (разработанных с использованием системы Mathcad) для сферической наночастицы как молекулярной термодинамической системы, находящейся в равновесии с термостатом с заданными, но произвольными параметрами (μ – химический потенциал, θ – температура, ρ – плотность) в широкой области их значений, в том числе и в близкой окрестности с постепенно и с большой точностью локализованной критической точкой жидкость – газ. При этом все величины заранее обезразмерены с помощью линейного и энергетического параметров потенциала Леннард-Джонса. Численные расчеты выполнены для сферической наночастицы радиусом $R = 109{,}6$, что примерно соответствует 45 нанометрам. Она находится в термостате с плотностью $\rho = 1 / v = n / \omega$, здесь n – средние числа заполнения элементарных ячеек гипотетической кубической решетки, которая используется в статистическом методе условных распределений [3] для описания коррелированного распределения всех молекул по всему объему системы, v – молекулярный объем, ω – объем ячеек, для которых безразмерное расстояние между ближайшими узлами $d = 1{,}096$.

Равновесные значения чисел заполнения n, а значит, и плотностей ρ для сосуществующих фаз (жидкой и газообразной) определяются с помощью построения общих горизонтальных касательных к изотермам, которые проведены через точки, соответствующие максимальным значениям давления на зависимостях $p(n)$ при $\mu = const$.

В таблице приведены найденные с относительной погрешностью не более 2% значения параметров сосуществующих фаз для 8 температур θ, начиная с критической ($\theta_{\text{кр}} \simeq 2{,}08$, $v_{\text{кр}} \simeq 2{,}63$). Заметим, что отклонение теоретических значений параметров от экспериментальных ($\theta_{\text{êð}}^{\text{ýêñ}} \simeq 1{,}26$, $v_{\text{êð}}^{\text{ýêñ}} \simeq 3{,}16$) для простых веществ связано в первую очередь с приближениями, которые использовались при численном решении достаточно сложной системы уравнений (1)–(19) из работы [4].

Таблица – Значения параметров сосуществующих фаз в состоянии термодинамического равновесия при разных температурах

θ	μ	$n_{\text{г}}$	$n_{\text{ж}}$	p
2,08	–3,49	0,50	0,50	0,359
2,075	–3,51	0,42	0,58	0,358
2,0	–3,54	0,34	0,66	0,316
1,8	–3,62	0,21	0,79	0,214
1,6	–3,70	0,14	0,86	0,135
1,4	–3,80	0,08	0,92	0,076
1,2	–3,94	0,04	0,96	0,036
1,0	–4,10	0,02	0,98	0,013

По результатам расчетов выполнены теоретические построения фазовых диаграмм температура – плотность и давление – плотность во всем интервале фазового перехода жидкость – газ. Следует отметить, что использование гипотетической кубической решетки (число ближайших соседей $Z = 6$) привело к лучшему согласованию теоретических параметров критической точки с экспериментальными значениями для аргона по сравнению с результатами расчетов в работе [4], в которой использовалась гранецентрированная решетка ($Z = 12$). Следовательно, применение простой кубической решетки предпочтительнее для теоретического описания структуры флюидных фаз.

Выполненные в работе численные исследования показали, что точность расчетов, с которой проведена локализация критической точки, недостаточна для определения критических показателей [5], определяющих форму околокритических поверхностей и законы убывания поверхностного натяжения σ и поведения химического потенциала μ, изотермической сжимаемости κ и других характеристик при приближении к критической точке. Для их определения в дальнейших расчетах нужно увеличить относительную точность параметров критической точки на порядок, а может быть, и более того.

ЛИТЕРАТУРА

1. Наркевич И.И. Двухуровневый статистический метод описания неоднородных систем. Ч. 1. Симбиоз методов коррелятивных функций и термодинамических функционалов плотности: монография. Нордерштедт: LAP LAMBERT Academic Publishing RU, 2019. 114 с.

2. Наркевич И.И., Фарафонтова Е.В., Волосевич З.Г. Статистическое исследование амплитудных и спектральных характеристик энергии образования флуктуаций поля плотности в наноразмерных системах // Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. 2023. № 2 (272). С. 40–46.

3. Ротт Л.А. Статистическая теория молекулярных систем. – М.: Наука. 1979. – 280 с.

4. Решение модифицированного интегрального уравнения для потенциалов средних сил и расчет параметров фазовых переходов в гетерогенных системах, содержащих кристаллические наночастицы / И.И. Наркевич, Е.В.Фарафонтова, А.А. Кулеш, А.А. Рогач // Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. 2020. № 2 (236). С. 48–56.

5. Ма Ш. Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980. 298 с.