Письма в ЖЭТФ, том 74, вып. 4, с. 220 – 223 © 2001 г. 25 августа

Парная радиальная функция распределения простых классических жидкостей

*Ю. В. Петров, Е. А. Шуряшкина**

Институт теоретической физики им. Л. Д. Ландау РАН, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

**Московский физико-технический институт, 171700 Долгопрудный, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 21 июня 2001 г.

После переработки 16 июля 2001 г.

Получена система обыкновенных дифференциальных уравнений для нахождения самосогласованного потенциала и парной радиальной функции распределения в простой классической жидкости с потенциальной энергией парного взаимодействия "голых" частиц в виде суммы потенциалов Юкавы для отталкивания при малых расстояниях между ними и притяжения при больших. Выбранная форма потенциала взаимодействия содержит достаточное количество параметров, чтобы аппроксимировать межатомное взаимодействие в реальных простых жидкостях. В предложенной модели имеет место фазовый переход пар – жидкость на линии конденсации в переменных температура – плотность.

PACS: 61.20.-p, 61.20.Ne

В физике классических простых жидкостей, описывающихся парным центральным потенциалом взаимодействия $v(r)$ составляющих их атомов, важное значение имеет парная корреляционная функция (парная радиальная функция распределения)[1]. Парную радиальную функцию распределения $w(r)$ определим как величину, задающую количество частиц dN в элементе объема dV на расстоянии r от выделенной частицы при средней концентрации частиц n_0:

$$dN = n_0 w(r) dV. \tag{1}$$

Или, учитывая, что $dN/dV = n(r)$ – концентрация частиц на расстоянии r от выделенной, получаем:

$$w(r) = \frac{n(r)}{n_0}. \tag{2}$$

Зная функцию $w(r)$, легко найти в зависимости от n_0 и температуры T такие важные термодинамические функции, как давление p (уравнение состояния) и внутреннюю энергию на атом ε [2]:

$$p = n_0 T - \frac{1}{6} n_0^2 \int r \frac{dv(r)}{dr} w(r) d\mathbf{r}, \tag{3}$$

$$\varepsilon = \frac{3}{2} T + \frac{1}{2} n_0 \int v(r) w(r) d\mathbf{r}. \tag{4}$$

Уже этих термодинамических функций достаточно, например, при изучении ударных волн в жидкостях.

Парный центральный потенциал $v(r)$ простых жидкостей, учитывающий обусловленное перекрытием орбиталей атомов отталкивание их при малых r и дисперсионное взаимодействие, приводящее к притяжению при больших r, обычно задается в виде аппроксимирующих его функций. Широко известен потенциал твердых сфер:

$$v_{hs} = \begin{cases} \infty, & r \le d \\ 0, & r > 0 \end{cases}. \tag{5}$$

Его недостатком является отсутствие притяжения, но зато интегральное уравнение Перкуса-Йевика [3] для парной корреляционной функции с таким потенциалом взаимодействия допускает точное решение [4, 5]. Это решение используется как базисное при исследовании термодинамических свойств жидкости в рамках теории возмущений [6 – 8]. В часто используемом потенциале Леннарда-Джонса

$$v_{LD}(r) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right) \tag{6}$$

точно учитывается диполь-дипольное притяжение атомов в неполярных жидкостях при больших r, но отталкивательный член имеет нефизическую особенность при $r \to 0$. В потенциале Кратцера

$$v_K(r) = 2\epsilon \left(\frac{1}{2} \left(\frac{\sigma}{r}\right)^2 - \frac{\sigma}{r} \right), \tag{7}$$

хорошо описывающем взаимодействие в полярных жидкостях при $r \to \infty$, также присутствует член, имеющий нефизическую особенность при $r \to 0$. Действительно, при $r \to 0$ асимптотика взаимодействия атомов должна иметь вид $v(r) \sim 1/r$. Напри-

мер, энергия взаимодействия двух атомов водорода на расстоянии $r \ll a_B$ (a_B – боровский радиус) равна

$$v_{\mathrm{HH}}(r) = e^2/r + E_{\mathrm{He}} - 2E_{\mathrm{H}} + O(r), \tag{8}$$

где e – заряд электрона, $E_{\mathrm{He}} = -78.9$ эВ и $E_{\mathrm{H}} = -13.6$ эВ – энергии соответственно атомов гелия и водорода в основном состоянии.

Мы выберем парный центральный потенциал взаимодействия между атомами жидкости в виде

$$v(r) = \epsilon \frac{pe^{-a\alpha r} - e^{-b\alpha r}}{\alpha r} \tag{9}$$

с параметром α размерности обратной длины и энергетическим параметром ϵ; p, a, b – безразмерные числа, причем $a > b$, $p > 1$. Подходящим выбором параметров в (9) можно аппроксимировать потенциалы взаимодействия реальных атомов с асимптотическим кулоновским отталкиванием при $r \to 0$, экспоненциально спадающим с ростом r обменным отталкиванием и притяжением при больших r. В качестве примера рассмотрим потенциал

$$v(r) = \epsilon \frac{2e^{-2\alpha r} - e^{-\alpha r}}{\alpha r}. \tag{10}$$

Обозначим

$$v_1(r) = e^{-2\alpha r}/r, \quad v_2(r) = e^{-\alpha r}/r, \tag{11}$$

так что

$$v(r) = \frac{\epsilon}{\alpha}(2v_1(r) - v_2(r)). \tag{12}$$

При этом особенно важно, что функции $v_1(r)$ и $v_2(r)$ являются функциями Грина уравнений

$$\Delta v_1(\mathbf{r}) - 4\alpha^2 v_1(\mathbf{r}) = -4\pi\delta(\mathbf{r}), \tag{13}$$

$$\Delta v_2(\mathbf{r}) - \alpha^2 v_2(\mathbf{r}) = -4\pi\delta(\mathbf{r}). \tag{14}$$

Введем функции

$$\varphi_1(\mathbf{r}) = \int n(\mathbf{r}')v_1(\mathbf{r} - \mathbf{r}')d\mathbf{r}', \tag{15}$$

$$\varphi_2(\mathbf{r}) = \int n(\mathbf{r}')v_2(\mathbf{r} - \mathbf{r}')d\mathbf{r}'. \tag{16}$$

Удобно ввести в качестве единицы измерения длины $1/\alpha$, плотности – $\alpha^3/4\pi$, функций φ_1 и φ_2 – α. Тогда, учитывая, что $v_1(r)$ и $v_2(r)$ удовлетворяют уравнениям (13) и (14), для $\varphi_1(\mathbf{r})$ и $\varphi_2(\mathbf{r})$ получаем

$$\Delta\varphi_1(r) - 4\varphi_1(r) = -n(r), \tag{17}$$

$$\Delta\varphi_2(r) - \varphi_2(r) = -n(r), \tag{18}$$

$n(r)$ – концентрация частиц на расстоянии r от выделенной в качестве начала отсчета частицы. Для классических частиц $n(r)$ подчиняется распределению Больцмана:

$$n(r) = \xi n_0 e^{-\epsilon\varphi(r)/\alpha T}, \tag{19}$$

где

$$\frac{\epsilon}{\alpha}\varphi(r) = \frac{\epsilon}{\alpha}\int n(\mathbf{r}')v(\mathbf{r} - \mathbf{r}')d\mathbf{r}' = \frac{\epsilon}{\alpha}(2\varphi_1(r) - \varphi_2(r)) \tag{20}$$

– самосогласованная потенциальная энергия частицы в точке на расстоянии r от выделенной частицы. Выберем в качестве единицы измерения температуры ϵ и заменим единицу измерения функций φ_1, φ_2 и φ на $\frac{4\pi n_0}{\alpha^3}\alpha = \frac{4\pi n_0}{\alpha^2}$. Окончательно получаем единицы измерения: длины – $1/\alpha$, плотности – $\alpha^3/4\pi$, функций φ_1, φ_2, φ – $4\pi n_0/\alpha^2$, температуры – ϵ. В этих единицах получаем систему обыкновенных дифференциальных уравнений для φ_1 и φ_2:

$$\Delta\varphi_1 - 4\varphi_1 = -\xi e^{-\nu(2\varphi_1 - \varphi_2)}, \tag{21}$$

$$\Delta\varphi_2 - \varphi_2 = -\xi e^{-\nu(2\varphi_1 - \varphi_2)}. \tag{22}$$

Здесь мы обозначили:

$$\nu = 4\pi n_0/\alpha^3 T, \tag{23}$$

Δ – радиальная часть оператора Лапласа в сферических координатах: $\Delta = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r$. Входящий в уравнения (21) и (22) параметр ξ определяется из условия, что при $r \to \infty$ концентрация частиц равна среднему числу частиц n_0, то есть при $r \to \infty$

$$\xi e^{-\nu(2\varphi_1 - \varphi_2)} = 1. \tag{24}$$

При этом $\varphi_1(r)$ и $\varphi_2(r)$ стремятся к следующим значениям:

$$\varphi_{10} = \frac{1}{4}, \quad \varphi_{20} = 1. \tag{25}$$

Тогда

$$\xi = e^{\nu(2\varphi_{10} - \varphi_{20})} = e^{-\nu/2}. \tag{26}$$

Таким образом, система дифференциальных уравнений для φ_1 и φ_2 принимает вид

$$\Delta\varphi_1 - 4\varphi_1 = -e^{\nu(\varphi_2 - 2\varphi_1 - 1/2)}, \tag{27}$$

$$\Delta\varphi_2 - \varphi_2 = -e^{\nu(\varphi_2 - 2\varphi_1 - 1/2)}. \tag{28}$$

Рассмотрим поведение функций φ_1 и φ_2 при больших r. Положим $\varphi_1 = \frac{1}{4} + \bar{\varphi}_1$, $\varphi_2 = 1 + \bar{\varphi}_2$ и линеаризуем систему (27) и (28) при малых значениях $\bar{\varphi}_1$ и $\bar{\varphi}_2$. Введя новые функции

$$\bar{f}_1(r) = r\bar{\varphi}_1(r), \quad \bar{f}_2(r) = r\bar{\varphi}_2(r), \tag{29}$$

получаем систему уравнений:

$$\bar{f}_1'' - (2\nu + 4)\bar{f}_1 + \nu\bar{f}_2 = 0, \tag{30}$$

$$\bar{f}_2'' - 2\nu\bar{f}_1 + (\nu - 1)\bar{f}_2 = 0 \tag{31}$$

или, выражая $\bar{f}_2$ через $\bar{f}_1$, линейное уравнение для $\bar{f}_1$:

$$\bar{f}_1^{(4)} - (\nu + 5)\bar{f}_1'' - (2\nu - 4) = 0. \tag{32}$$

Его характеристические числа q удовлетворяют соотношению:

$$q_{1,2}^2 = \frac{1}{2}\left(\nu + 5 \pm \sqrt{(\nu+5)^2 + 4(2\nu - 4)}\right). \tag{33}$$

При этом дискриминант $(\nu + 5)^2 + 4(2\nu - 4) = \nu^2 + 18\nu + 9 > 0$ при всех $\nu > 0$. Но если $q_1^2 = \frac{1}{2}\left(\nu + 5 + \sqrt{(\nu+5)^2 + 4(2\nu - 4)}\right) > 0$ при всех ν, то $q_2^2 = \frac{1}{2}\left(\nu + 5 - \sqrt{(\nu+5)^2 + 4(2\nu - 4)}\right) > 0$ при $\nu < 2$, но $q_2^2 < 0$ при $\nu > 2$. Это значит, что при $\nu < 2$ $\bar{f}_1$ и $\bar{f}_2$ асимптотически при больших r представляются в виде двух затухающих экспонент, а при $\nu > 2$ к экспоненциально затухающей функции вида $C_1 \exp(-q_1 r)$ добавляется осциллирующее решение вида $C_2 \sin(\sqrt{-q_2^2} r) + C_3 \cos(\sqrt{-q_2^2} r)$. Решение при $\nu < 2$ естественно отождествить с газовой фазой, а при $\nu > 2$ – с наличием конденсированной фазы, то есть жидкое состояние возможно только при $\nu > 2$. Таким образом, аналитическое решение системы уравнений (27), (28) при больших r позволяет сделать вывод, что в данной модели наблюдается фазовый переход с образованием жидкой конденсированной фазы. Уравнение линии конденсации в переменных температура – концентрация имеет вид $\nu = 2$.

Для нахождения парной корреляционной функции при произвольных r необходимо решить систему дифференциальных уравнений (27), (28). Эти уравнения нужно дополнить граничными условиями при $r \to 0$. Потенциал v_{10} выделенной нами частицы (находящейся в $r = 0$) при $r \to 0$ имеет вид

$$v_{10} = e^{-2r}/r \approx 1/r - 2. \tag{34}$$

К нему еще нужно добавить потенциал $\tilde{\varphi}_1$, создаваемый остальными частицами в точке $r = 0$. Его вычислим, приняв, что при $r \le d$ $(d < 1)$ концентрация $n(r) = 0$, а при $r > d$ положим $n(r) = n_0$:

$$\tilde{\varphi}_1(0) = \int n(r) v_1(r) d\mathbf{r} = 4\pi n_0 e^{-2d} \frac{1}{4}(1 + 2d). \tag{35}$$

Аналогично, при $r \to 0$

$$v_{20} = \frac{e^{-r}}{r} \approx \frac{1}{r} - 1, \tag{36}$$

$$\tilde{\varphi}_2(0) = \int n(r) v_2(r) d\mathbf{r} = 4\pi n_0 e^{-d}(1 + d). \tag{37}$$

В используемых нами единицах концентрации

$$\tilde{\varphi}_1(0) = \frac{1}{4} e^{-2d}(1 + 2d), \quad \tilde{\varphi}_2(0) = e^{-d}(1 + d). \tag{38}$$

Обозначив $\tilde{\varphi}_2(0) = c$, имеем $\tilde{\varphi}_1(0) \approx c^2/4$, так что при $r \to 0$

$$\varphi_1(r) \simeq 1/r - 2 + c^2/4, \quad \varphi_2(r) \simeq \frac{1}{r} - 1 + c. \tag{39}$$

Для решения системы уравнений (27), (28) перейдем к функциям

$$f_1(r) = r\varphi_1(r), \quad f_2(r) = r\varphi_2(r). \tag{40}$$

Система уравнений для f_1 и f_2 выглядит следующим образом:

$$f_1'' - 4f_1 = -r \exp\left\{\nu\left(\frac{f_2 - 2f_1}{r} - \frac{1}{2}\right)\right\}, \tag{41}$$

$$f_2'' - f_2 = -r \exp\left\{\nu\left(\frac{f_2 - 2f_1}{r} - \frac{1}{2}\right)\right\}. \tag{42}$$

При $r \to 0$

$$f_1(r) \simeq 1 + (c^2/4 - 2)r, \quad f_2(r) \simeq 1 + (c - 1)r. \tag{43}$$

Окончательную систему уравнений напишем, используя функцию

$$u(r) = f_2(r) - 2f_1(r) - \frac{1}{2}r. \tag{44}$$

Тогда, введя функции $u'(r) = g(r)$, $f_2'(r) = g_2(r)$, получаем систему обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} &u' = g, \quad g' = 4u - 3f_2 + r(2 + e^{\nu u/r}), \\ &f_2' = g_2, \quad g_2' = f_2 - re^{\nu u/r} \end{aligned} \tag{45}$$

с граничными условиями при $r \to 0$:

$$u(r) = -1 + \left(\frac{5}{2} + c - \frac{c^2}{2}\right) r, \; g(r) = \frac{5}{2} + c - \frac{c^2}{2},$$
$$f_2(r) = 1 + (c-1)r, \quad g_2(r) = c - 1. \tag{46}$$

Подходящий выбор параметра c определяет выход φ_1 и φ_2 на φ_{10} и φ_{20} при $r \to \infty$ (для функции u это означает выход на синусоидальное поведение). В качестве примера на рис.1 приведена функция $u(r)$

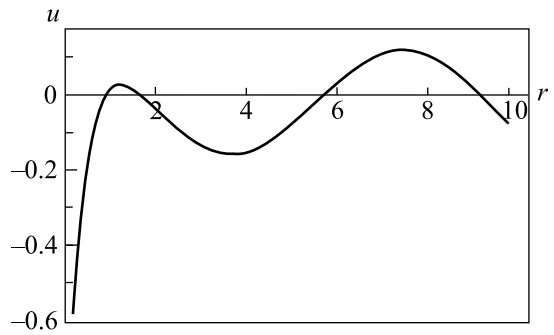

Рис.1. Функция $u(r)$ при значении параметра $\nu = 6$

для случая $\nu = 6$. Видно, что функция $u(r)$ при больших r действительно имеет характер синусоиды, причем период ее практически равен $2\pi/\sqrt{-q_2^2}$. На рис.2 показана парная корреляционная функция $w(r) = e^{\nu u(r)/r}$. Начиная уже, например, с положения r_2 второго максимума, $w(r)$ очень хорошо описывается своим асимптотическим выражением при $r \to \infty$, которое тогда можно записать, используя асимптотическое выражение для $u(r)$

$$u(r) = u(r_2)\cos(\sqrt{-q_2^2}(r - r_2)). \tag{47}$$

Таким образом, вместо обычных при нахождении корреляционных функций в жидкости интегральных

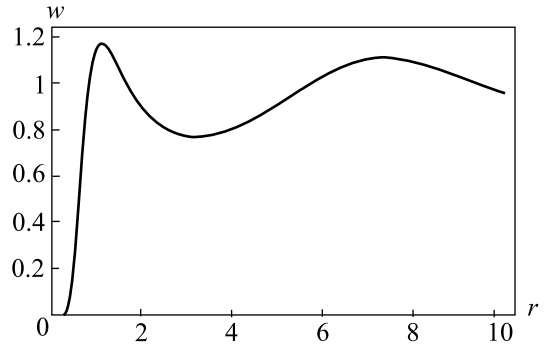

Рис.2. Радиальная функция распределения $w(r) = e^{\nu u(r)/r}$ (параметр $\nu = 6$)

уравнений мы получили систему обыкновенных дифференциальных уравнений с начальными условиями, численное решение которой может быть произведено стандартными методами, и, кроме того, имеем аналитическое асимптотическое поведение парной радиальной функции распределения при больших расстояниях между атомами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Программы поддержки ведущих научных школ.

1. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, М.: Наука, 1976.
2. Р. Балеску, *Равновесная и неравновесная статистическая механика*, М.: Мир, 1978.
3. J. K. Percus and G. J. Yevik, Phys. Rev. **110**, 1 (1958).
4. E. Thiele, J. Chem. Phys. **39**, 474 (1963).
5. M. S. Wertheim, Phys. Rev. Lett. **10**, 321 (1963).
6. J. D. Weeks, D. Chandler, and H. C. Andersen, J. Chem. Phys. **54**, 5237 (1971).
7. V. Verlet and J. J. Weis, Phys. Rev. **A5**, 939 (1972).
8. M. Banaszak, Y. C. Chiew, R. O'Lenick, and M. Radosz, J. Chem. Phys. **100**, 3803 (1994).