

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 541.12+536.77

КОНТИНУАЛЬНОЕ КВАЗИХИМИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ
В ПАРОЖИДКОСТНЫХ СИСТЕМАХ

© 2020 г. Е. В. Вотяков^а, Ю. К. Товбин^{б,*}

^аThe Cyprus Institute, Energy Environment and Water Research Center, Nicosia 2121, Cyprus

^бРоссийская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова, 119991 Москва, Россия

*e-mail: tovbinyk@mail.ru

Поступила в редакцию 30.11.2019 г.

После доработки 30.11.2019 г.

Принята к публикации 10.12.2019 г.

Для повышения точности описания распределений молекул парожидкостной системы использовано континуальное квазихимическое приближение, в котором учитывается смещение центра масс молекулы от центра ячейки в рамках модели решеточного газа, а также (как и в ее дискретном варианте) прямые корреляции взаимодействующих молекул. Принято, что плотность вероятности для нахождения молекулы внутри ячейки есть непрерывная функция ее координаты. Разработан алгоритм решения системы интегральных уравнений относительно парной функции распределения. Исследовано влияние континуального описания распределения частиц на концентрационные зависимости основных термодинамических функций. Показано, что подход позволяет дать объяснение концентрационной зависимости эффективного параметра латерального взаимодействия.

Ключевые слова: молекулярная теория, модель решеточного газа, квазихимическое приближение, парная функция распределения, континуальное распределение молекул

DOI: 10.31857/S0044453720080324

Современные теоретические работы, направленные на расчет термодинамических свойств флюидов используют либо численное моделирование на основе методов Монте-Карло или молекулярной динамики, либо методы, опирающиеся на теорию интегральных уравнений, с различными приближениями для их замыкания (в частности, упрощенный вариант – теория функционала плотности). Каждый из этих подходов имеет свои достоинства и недостатки, обусловленные точностью описания, сложностью моделирования и величиной компьютерных ресурсов, необходимых для проведения расчетов.

В данной работе используется модификация модели решеточного газа (МРГ) [1–3], требующая гораздо меньших компьютерных ресурсов, чем в численном эксперименте, менее трудоемкая, чем интегральные уравнения, и обеспечивающая лучшую точность в околокритической области, чем теория функционала плотности, а также более гибкая, чем все перечисленные теории, для микроненородных систем, в частности для расчета свойств границ раздела фаз (адсорбции и поверхностного натяжения).

Подходы с МРГ, как правило, используют простейшие аппроксимации, позволяющие замкнуть уравнения на распределения компонен-

тов смеси: приближение молекулярного поля (ПМП) или квазихимическое приближение (КХП). Однако ПМП (аналогично теории функционала плотности) обладает серьезным дефектом, связанным с пренебрежением эффектов корреляций в пространственном распределении компонентов, что не позволяет его использовать для задач химической кинетики – получающиеся уравнения для равновесного распределения из кинетического рассмотрения не согласуются с прямым построением уравнений для равновесного распределения [2, 3]. КХП свободно от этого недостатка и дает возможность самосогласованного описания равновесия и кинетики в конденсированных фазах при любых степенях отклонения от равновесия и любых плотностях.

В работах [3–6] МРГ была расширена за счет движения частиц внутри ячейки и построены уравнения, описывающие смещения частиц из центра ячейки. Движение центра масс частицы внутри ячейки приводит к тому, что плотность вероятности для нахождения молекулы внутри ячейки есть непрерывная функция ее координаты.

В традиционной дискретной форме записи состояния занятости узлов $1 \leq f \leq N$ задаются с помощью величин $\gamma_f^j : \gamma_f^j = 1$, если в узле находится

молекула сорта i , иначе $\gamma_f^i = 0$; $1 \leq i \leq s$, где s — число разных состояний занятости любого узла, включая вакансию. Решеточная система рассматривается как система, находящаяся в равновесии с внешним термостатом, определяющим химический потенциал молекул, поэтому при статистическом описании удобно использовать большой канонический ансамбль. Полная энергия смеси в большом каноническом ансамбле записывается следующим образом [2]:

$$H = \sum_f \sum_i v_f^i \gamma_f^i - \sum_{f,g} \sum_{i,j} \varepsilon_{fg}^{ij} \gamma_f^i \gamma_g^j, \quad (1)$$

где $v_f^i = -\beta^{-1} \ln(A_f^i P_i)$ — одночастичный вклад в энергию системы, обусловленный взаимодействием молекулы сорта i с узлом решетки f ($1 \leq f \leq N$), и отношением статсумм молекул, находящихся в решеточной системе и в термостате; $\beta = (k_B T)^{-1}$, k_B — константа Больцмана; P_i — парциальное давление молекул i в термостате, для вакансии $a_f^i P_i = 1$; $A_f^i = (F_f^i) \beta \exp(\beta Q_f^i) / F_i$ — локальная константа удерживания для частицы i на узле f (для адсорбции и абсорбции это константа Генри); F_f^i — статсумма молекул i в узле f , F_i — статсумма молекулы i в газовой фазе термостата, Q_f^i — энергия связи молекулы i с узлом f (это взаимодействие с поверхностью при адсорбции или с твердым телом в междоузельном пространстве при абсорбции). В рассматриваемой ниже объемной фазе $Q_f^i = 0$. Вклад латерального взаимодействия описывается через ε_{fg}^{ij} — энергию парного взаимодействия ближайших частиц i и j , находящихся на узлах f и g ; $\varepsilon_{fg}^{iV} = 0$ (энергия взаимодействия любой частицы i с вакансией равна нулю). Индекс g пробегает по всем узлам $z(\chi)$ координационной сферы χ . Для простоты ограничимся учетом взаимодействия ближайших соседей.

В континуальном описании движения молекулы внутри ячеек введем случайную величину $\gamma_f^i(r)$, которая определяет событие того, что центр массы частицы i находится в точке r внутри ячейки f , $r \in v(f)$, где $v(f)$ — объем ячейки f [4–6]. Тогда полная энергия смеси формально запишется как $H = H_1 + H_2$, где

$$H_1 = \sum_{f,i} \int_{v(f)} v_f^i(r) \gamma_f^i(r) dr_i, \quad (2)$$

$$H_2 = -\frac{1}{2} \sum_{f,g} \sum_{i,j} \int_{v(f)} \int_{v(g)} \varepsilon_{ij}(r_{fg}) \gamma_f^i(r) \gamma_g^j(r) dr_i dr_j,$$

где, как и выше, величина $v_f^i(\mathbf{r}_i) = -\beta^{-1} \ln[a_f^i(\mathbf{r}_i) P_i]$, где $a_f^i(\mathbf{r}_i) = F_f^i(\mathbf{r}_i) \beta / F_i$ — локальная константа удерживания частицы i в ячейке f , она отражает посту-

пательное движение частицы i в ячейке f и усредненным образом ее колебания, которые не учитывают сорт соседних молекул; ε_{ij} — энергия взаимодействия частиц ij , имеющих координаты r_f^i и r_g^j в ячейках f и g .

В континуальном квазихимическом приближении (КХП) [6] все высшие функции распределений аппроксимируются через унарную $\theta_f^i(\mathbf{r}_i)$ и парные $\theta_{fg}^{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ функции распределения (ФР). В нем учитываются прямые корреляции между взаимодействующими частицами. В этом случае уравнения на равновесное распределение частиц записываются в виде: выражение для унарной функций распределений

$$\theta_f^V = \int_{v(f)} dr_i \theta_f^i(r_i) \exp\{\beta(v_f^i(r_i | \alpha) - v_f^V)\} \times \times t_{fg}^{ij}(r_i, r_j) \exp\{-\beta \varepsilon_{fg}^{ij}(r_i, r_j)\}, \quad (3)$$

и уравнение для парных ФР имеет подобный вид с учетом фиксации частицы l на фрагменте $\{\zeta\}$ относительно частицы i (здесь $g \neq \zeta$, что обозначено как $\{g\} \in z$)

$$\theta_{f\zeta}^{V\ell}(r_i r_\ell) = \int_{v(f)} dr_i \theta_f^i(r_i) t_{f\zeta}^{i\ell}(r_i r_\ell) \times \times \exp[-\beta \varepsilon_{f\zeta}^{i\ell}(r_i r_\ell)] \sum_j \prod_{\{g\} \in z(v(g))} \int dr_j \times \times \exp\{\beta(v_f^i(r_i | \alpha) - v_f^V)\} t_{fg}^{ij}(r_i r_j) \exp\{-\beta \varepsilon_{fg}^{ij}(r_i r_j)\}. \quad (4)$$

Для континуальных унарных и бинарных ФР имеют место нормировочные соотношения

$$\int_{v(f)} \theta_f^i(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r} = \theta_f^i,$$

$$\theta_{fg}^{ij} = \int_{v(f)} \int_{v(g)} \theta_{fg}^{ij}(r_i r_j) dr_i dr_j, \quad (5)$$

$$\sum_{j=1}^s \theta_{fg}^{ij} = \theta_f^i,$$

где функции θ_f^i и θ_{fg}^{ij} являются обычными функциями дискретной решеточной задачи, $1 \leq i, j \leq s$ [2–4]. В континуальном КХП решение ищется относительно функции распределений $\theta_f^i(r_f^i)$ и $\theta_{fg}^{ij}(r_i r_j)$. Найденное решение системы уравнений позволяет рассчитать давление расширения и все другие термодинамические функции системы.

Общую запись этих интегральных уравнений будем конкретизировать для частицы сорта А и вакансий (в дискретной модели это число состояний занятости узла равно двум). Для практической реализации описания распределения частицы А внутри ячейки сделаем следующее построе-

ние: разобьем каждую ячейку с номером f на микроячейки. Центр микроячейки характеризуется своей координатой r_f , и будем считать, что частица сорта i , находящаяся в микроячейке с координатой r_f , описывает вероятность $\theta_f^i(r_f^i)$ нахождения указанной частицы в данной ячейке.

Само состояние частицы в положении r_f^i будем считать квазисортом частицы i . Таким образом, разделим узел-ячейку на микроячейки и будем считать что ситуация, когда центр масс частицы находится в микроячейке с координатой r_i , соответствует сорту i частиц:

$$\theta_f(r) \frac{dr}{V_f} = \theta_f^i(r_f^i)$$

$$\text{и } \theta_{fg}(r_i, r_j) \frac{dr_i}{V_f} \frac{dr_j}{V_g} = \theta_{fg}^{ij}(r_f^i, r_g^j).$$

Тогда интегрирование по объему ячейки представляет собой суммирование по всем микроячейкам что эквивалентно суммированию по всем сортам частиц $i = 1, \dots, s - 1$. Как и раньше, сорт s относится к вакансиям, положение частицы в ячейке не фиксируется своей координатой.

Такая дискретизация положений частицы по микроячейкам и представление микроячеек как эффективных сортов частиц позволяет формально выразить континуальная КХП-модель в виде дискретной многокомпонентной модели решеточного газа [7–12], которая может быть решена теми же средствами, что и обычное КХП в дискретной модели. В итоге, размерность редуцированной системы уравнений совпадает с числом микроячеек в каждой ячейке.

Ниже приводятся результаты сопоставления использования континуальной и дискретной версии КХП, чтобы продемонстрировать те отличия, к которым приводит учет континуальности решеточной модели. Расчеты проведены с учетом взаимодействия только между ближайшими соседями и ограничены областью однофазности состояний атомов аргона. Для континуального описания это означает, что учитываются все взаимодействия между различными положениями двух соседних частиц А, находящихся внутри этих двух микроячеек. Естественно, что при этом расстояния между частицами АА могут быть больше, чем параметр дискретной модели, равный $2^{1/2} \sigma$, где σ – параметр потенциала Леннард–Джонса, отвечающий твердой сфере частицы. Ограничения на сближение двух частиц АА определяются величиной σ .

На рис. 1 показаны распределения центра масс частицы А внутри центральной ячейки для двух решеток для переменной плотности флюида (поле слева), а также распределение функции $t_{VA}(r)$ (поле справа) при тех же условиях (здесь z – число

ближайших соседей, D – размерность системы, $\beta \epsilon$ – безразмерный энергетический параметр, n – число дроблений стороны ячейки). Функция $t_{VA}(r)$ отражает вероятность нахождения соседней частицы А относительно вакансии в центральной ячейке.

На рис. 1а продемонстрирован распределенный характер положения центра масс частицы А. Вероятность ее нахождения в центре больше, чем около границы ячейки. По мере увеличения плотности локализация частицы в центре становится более выраженной. Для газовых плотностей центр масс распределен практически постоянно вдоль сечения ячейки. Характер распределений для разных решеток одинаков, диапазон изменения смещений от центра определяется разными размерами ячеек.

Из рис. 1б (поле справа) следует, что соседняя частица А отражает отсутствие рядом другой частицы А, и центр ее распределения смещен в сторону вакансии. Положение максимума зависит от типа решетки, плотности системы и от температуры. Для малых плотностей распределение частиц рядом с вакансией практически равномерное.

Влияние температуры системы при фиксированной плотности показано на рис. 1 для тех же сечений ячейки для распределения центральной частицы А (рис. 1в) и для частицы А рядом с вакансией (рис. 1г). Характер кривых на рис. 1а и 1б аналогичен рассмотренному выше. Здесь следует отметить, что для любой фиксированной плотности кривые распределения центра масс при разных температурах должны давать постоянную величину среднего значения плотности. Отличия связаны с тем, что демонстрируется только одно сечение ячейки, а внутри нее распределение не является сферически симметричным. В целом, при интегрировании по объему ячейки условие нормировки, естественно, сохраняется (все изложенное относится и к кривым на поле рис. 1а). Помимо анизотропии распределения частиц внутри ячейки отличия между кривыми на рис. 1г связаны с тем, что эти функции напрямую зависят от температуры.

Относительные распределения двух частиц АА позволяют рассчитать радиальную функцию распределения $g(r)$ [13, 14]. Она представлена на вставке рис. 2 для плоской гексагональной решетки. Кривая не содержит отдельных вкладов от множества отдельных координационных сфер, которые наблюдаются в твердом теле [15]. Тем не менее, на ней можно выявить характерные для жидкого состояния размытые пики для групп молекул, находящихся на разных расстояниях.

Основное поле рис. 2а демонстрирует изотермы, рассчитанные в КХП для разных температур с увеличением температур от критической (кривая 1) до надкритических (кривые 2–4) во

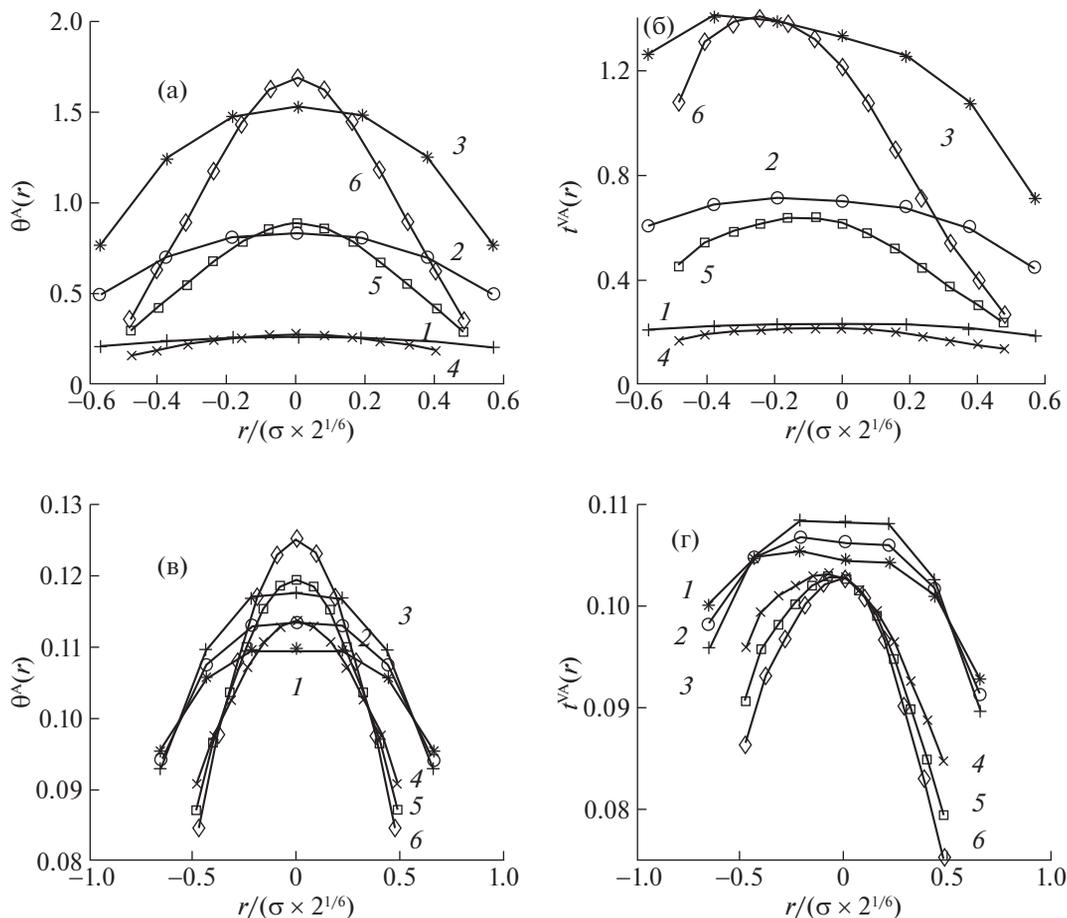


Рис. 1. Распределение центра масс в ячейке (а, в) и условная парная вероятность для нахождения центра масс в ячейке рядом с пустой ячейкой (б, г); (а, б): $z = 12$, $D = 3$, $\beta\epsilon = 1.6$, $n = 7$ (1–3) и $z = 6$, $D = 2$, $\beta\epsilon = 2.2$, $n = 12$ (4–6), $\theta^A = 0.2$ (1, 4), 0.5 (2, 5), 0.8 (3, 6); (в, г): $\theta^A = 0.1$, $z = 12$, $D = 3$ (1–3) и $z = 6$, $D = 2$ (4–6), $\beta\epsilon = 1.8$ (1, 4), 1.6 (2), 1.4 (3), 2.2 (5), 2.5 (6).

всем диапазоне плотностей. На поле рис. 2б показаны соответствующие данным изотермам значения эффективных параметров латерального взаимодействия, которые зависят от плотности для каждой из изотерм слева.

Решение системы интегральных уравнений позволяет найти искомые функции распределений, показанные на рис. 1 и 2, и с их помощью рассчитать энергетические параметры

$$\hat{\epsilon}_{AA} = \frac{1}{\theta_{fg}^{AA}} \sum_{f,g} \int \int \epsilon_{fg}^{AA}(r_f^A, r_g^A) \theta_{fg}^{AA}(r_f^A, r_g^A) dr_f^A dr_g^A,$$

где сумма по f и g берется по всем парам ближайших ячеек [4–6]. Физический смысл этого выражения легко понять на примере малых плотностей, когда КХП-формулы приводят к аналитическим связям между парными функциями и локальными заполнениями на любой решетке (с характерным размером макро- и микроячеек):

$$\theta_{fg}^{AA}(r_f^A, r_g^A) = \theta_f^A(r_f^A) \theta_g^A(r_g^A) \exp[\beta\epsilon_{fg}^{AA}(r_f^A, r_g^A)].$$

Тогда эффективный параметр $\hat{\epsilon}_{AA}$ равен отношению средних величин на разных шкалах (макро и микро) $\hat{\epsilon}_{AA} = \langle \epsilon_{AA} \theta_{AA} \rangle_{\text{micro}} / \theta_{AA}$, где $\theta_{AA} = \theta^2 \times \exp[\beta\epsilon_{AA}(r_0)]$, r_0 – среднее расстояние между частицами в дискретной модели, и $\langle \epsilon_{AA} \theta_{AA} \rangle_{\text{micro}} = \sum_{f,g} \int \int \epsilon_{fg}^{AA}(r_f^A, r_g^A) \theta_f^A(r_f^A) \theta_g^A(r_g^A) \times \exp[\beta\epsilon_{fg}^{AA}(r_f^A, r_g^A)] dr_f^A dr_g^A$. Отсюда следует, что эффективный параметр $\hat{\epsilon}_{AA}$ всегда меньше величины параметра латерального взаимодействия, используемого в обычной модели МРГ. На рис. 2б этот параметр при указанных температурах меняется от 0.64 до 0.76.

Аналогичный параметр для решетки $z = 12$ меняется около 0.5. Это значение объясняет давно замеченный факт при моделировании: решетка $z = 6$ дает лучшее описание экспериментальных данных по инертным газам [11, 16–19], чем $z = 12$. Хотя структурные данные [15, 20, 21] для инертных газов соответствуют окружению любого ато-

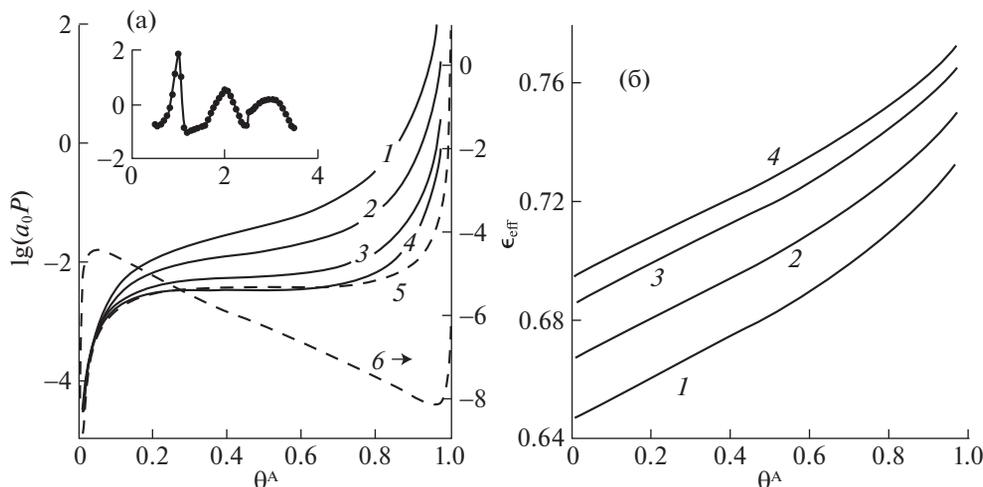


Рис. 2. Изотерма (а) и эффективный параметр латерального взаимодействия (б) в новой непрерывной (1–4) и традиционной дискретной модели в КХП (5, 6), $z = 6$, $D = 2$, $\beta\epsilon = 1.6$ (1), 1.8 (2), 2.0 (3), 2.1 (4), 0.81 (5), 2.1 (6). Вставка на поле (а) – радиальная функция распределения для $\beta\epsilon = 1.5$, $\theta_A = 0.9$.

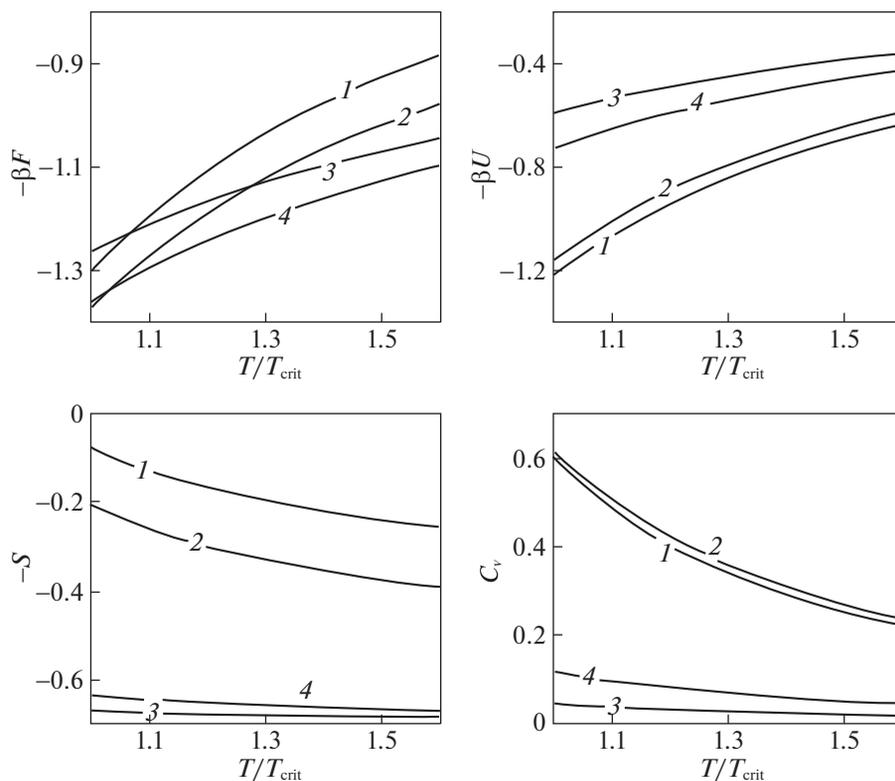


Рис. 3. Температурные зависимости свободной энергии F , потенциальной энергии U , энтропии S и теплоемкости C_v согласно новой непрерывной (1, 2) и дискретной (3, 4) модели в КХП при $\theta_A = 0.5$ в приведенных величинах, нормированных на соответствующую критическую температуру, $z = 12$ (1, 3), 6 (2, 4), $D = 3$.

ма 12 соседями, а не шестью. Этот факт так и оставался без объяснения. Данная модель позволяет дать ему корректную интерпретацию. Общая энергия взаимодействия равна $z\epsilon_{AA}$. В силу уменьшения средней энергии реального взаимодействия $\hat{\epsilon}_{AA}$ в 2 раза по сравнению с величиной

ϵ_{AA} получаем, что общей энергии взаимодействия соответствует величина $z = 6$ (т.е. $12\epsilon_{AA}/2 = 6\epsilon_{AA}$).

Данные рис. 1 и 2 показывают, что модель полностью снимает исходное локализованное состояние молекул и является аналогом интегральных непрерывных уравнений. Отметим также, что

предложенная версия континуального представления смещений не является единственной, возможна другая версия ее реализации, в которой задача сводится известной проблеме размещения на решеточной структуре больших частиц, блокирующих множество соседних узлов [7–12]. Преимущество каждого из подходов еще предстоит выяснить.

На рис. 3 показано сравнение между собой наиболее распространенных термодинамических функций, рассчитанных в дискретной и континуальной моделях в надкритической области при одинаковых приведенных температурах $\tau = T/T_{\text{крит}}$. Несмотря на использование одних и тех же параметров межчастичного взаимодействия отличия между кривыми значительно превосходят точность экспериментальных измерений, что необходимо учитывать при использовании континуального описания для интерпретации экспериментов.

Таким образом, предложенная версия описания континуального распределения молекул внутри ячеек МРГ позволяет в явном виде снять ограничение на фиксацию молекул в центре ячеек для дискретного варианта МРГ. Это значительно меняет концентрационные и температурные зависимости термодинамических функций. Данный подход позволяет дать молекулярную интерпретацию известных подходов с использованием эффективных параметров молекулярных моделей.

Следует отметить, что континуальная версия КХП теории расширяет возможность описания распределения молекул в парном приближении с учетом эффектов корреляции. Это позволяет построить коррелированную теорию типа функционала плотности, что качественно меняет ее смысл и позволяет выйти на самосогласованные расчеты кинетических характеристик, включая скорости элементарных стадий и диссипативные коэффициенты.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 18-03-00030а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hill T.L., Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications. N.Y.: McGraw-Hill Book Comp. Inc., 1956.
2. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ–твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 р.
3. Товбин Ю.К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит, 2012. 624 с.
4. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 5. С. 775.
5. Товбин Ю.К. // Там же. 2005. Т. 79. № 12. С. 2140.
6. Товбин Ю.К. // Там же. 2006. Т. 80. № 10. С. 1753.
7. Guggenheim E.A. Mixtures. Oxford: Claredon Press, 1952. 270 p.
8. Barker J.A. // J. Chem. Phys. 1956. V. 20. P. 1526.
9. Шахпаронов М.И. Введение в молекулярную теорию растворов. М.: ГИТТЛ, 1956. 507 с.
10. Пригожин И.Р. Молекулярная теория растворов. М.: Металлургия, 1990. 359 с.
11. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987.
12. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М. и др. Термодинамика равновесия жидкость–пар / Под ред. А.Г. Морачевского. Л.: Химия, 1989.
13. Фишер И.З. Статистическая теория жидкостей. М.: ГИФМЛ, 1961. 280 с.
14. Крокстон К. Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1979. 400 с.
15. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М.: Высшая школа, 1980. 328 с.
16. De Bour J. // Proc. Roy. Soc. 1952. V. 215. № A1120. P. 4.
17. Henderson D. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. № 3. P. 631.
18. Баталин О.Ю., Товбин Ю.К., Федянин В.К. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 12. С. 3020.
19. Парамонов Т.Г., Резников С.А., Сидоров Р.И. // Там же. 1980. Т. 54. № 12. С. 3104.
20. Гирифельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 929 с.
21. Пингс С. // Сб. Физика простых жидкостей. М.: Мир, 1973. Т. 2. С. 5.