

УДК 538.9

© 2011 г. Н. Э. Дубинин<sup>1</sup>, А. А. Юрьев, Н. А. Ватолин

## НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭНЕРГИИ ГЕЛЬМГОЛЬЦА СИСТЕМЫ СРАВНЕНИЯ В МЕТОДЕ WCA

Предложенный нами ранее способ вывода выражения для расчета энтропии жидкости с известной парной корреляционной функцией применен к системе сравнения в методе Уикса—Чандлера—Андерсена (WCA). В результате получено выражение для энергии Гельмгольца, которое ранее в WCA-методе было выведено путем группового разложения относительно системы твердых сфер. Приводятся расчетные формулы для энтропии и внутренней энергии системы, которые значительно упрощают вычислительную процедуру.

*Ключевые слова:* жидкость, термодинамическая теория возмущений, метод WCA, парный потенциал, парная корреляционная функция, энергия Гельмгольца, энтропия, внутренняя энергия.

Метод Уикса—Чандлера—Андерсена (WCA) [1], как один из методов термодинамической теории возмущений (ТТВ) [2], активно используется для изучения структурных и термодинамических свойств широкого круга жидкостей [3–9]. Однако до сих пор в этом приближении не было получено выражений для энтропии и внутренней энергии в явном виде. Например, в работах [3, 4, 8] энтропия жидких металлов и их сплавов определялась численно как частная производная энергии Гельмгольца по температуре при постоянном объеме. В настоящей работе выведена формула для энтропии системы сравнения в WCA-методе ( $S_{0\text{WCA}}$ ) и показано, что она приводит к известному выражению для WCA-энергии Гельмгольца системы сравнения. В первом разделе кратко представлен формализм WCA-метода. В следующем разделе получено выражение для  $S_{0\text{WCA}}$ . В заключительной части приведены все конечные формулы, необходимые для проведения численных расчетов.

### WCA-ФОРМАЛИЗМ

Потенциальная энергия  $U$  и парный межатомный потенциал  $\varphi(r)$  записываются в ТТВ как сумма двух вкладов [2]:

$$U = U_0 + U_1, \quad (1)$$

$$\varphi(r) = \varphi_0(r) + \varphi_1(r), \quad (2)$$

где  $U_0$  и  $\varphi_0(r)$  относятся к системе сравнения;  $U_1$  и  $\varphi_1(r)$  являются возмущениями.

Энергия Гельмгольца  $F$  с точностью до первого порядка ТТВ выражается как [2]

$$F = F_0 + \langle U_1 \rangle_0, \quad (3)$$

где

$$\langle U_1 \rangle_0 = 2\pi\rho \int_0^{\infty} \varphi_1(r) g_0(r) r^2 dr, \quad (4)$$

<sup>1</sup>ned67@mail.ru.

$\rho$  – атомная плотность;  $g(r)$  – парная корреляционная функция. Здесь и далее все термодинамические функции записываются в расчете на один атом.

WCA-подход применяется к жидкостям с мягкой отталкивательной ветвью парного потенциала [1]:

$$\varphi_{0 \text{ WCA}}(r) = \begin{cases} \varphi(r) - \varphi(\lambda), & r < \lambda, \\ 0, & r \geq \lambda, \end{cases} \quad (5)$$

где  $\lambda$  – положение первого минимума  $\varphi(r)$ .

Основное приближение WCA-подхода связывает систему сравнения с модельной системой твердых сфер (HS) [1]:

$$y_{0 \text{ WCA}}(r) = y_{\text{HS}}(r). \quad (6)$$

Здесь  $y(r)$  есть перенормированная корреляционная функция:

$$y(r) = g(r) e^{\beta\varphi(r)}, \quad (7)$$

где  $\beta = 1/(k_B T)$ ,  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $T$  – абсолютная температура.

Из уравнений (6), (7) находим

$$g_{0 \text{ WCA}}(r) = y_{\text{HS}}(r) e^{-\beta\varphi_{0 \text{ WCA}}(r)}. \quad (8)$$

Из (8) путем группового разложения свободной энергии системы сравнения относительно свободной энергии HS-жидкости в [1] получено выражение для  $F_{0 \text{ WCA}}$ :

$$F_{0 \text{ WCA}} = F_{\text{HS}} - 2\pi\rho k_B T \int_0^{\infty} (g_{0 \text{ WCA}}(r) - g_{\text{HS}}(r)) r^2 dr, \quad (9)$$

где  $F_{\text{HS}} = 3k_B T/2 - TS_{\text{HS}}$ ;  $S$  – энтропия.

Из (9) и соотношения

$$F = E - TS \quad (10)$$

( $E$  – внутренняя энергия), записанного для системы сравнения в методе WCA как

$$F_{0 \text{ WCA}} = \frac{3}{2} k_B T + U_{0 \text{ WCA}} - TS_{0 \text{ WCA}}, \quad (11)$$

можно легко получить энтропию системы сравнения:

$$S_{0 \text{ WCA}} = S_{\text{HS}} + \frac{U_{0 \text{ WCA}}}{T} + 2\pi\rho k_B \int_0^{\infty} (g_{0 \text{ WCA}}(r) - g_{\text{HS}}(r)) r^2 dr. \quad (12)$$

Несмотря на очевидность данного выражения, мы не смогли найти его в имеющейся литературе. Более того, в работе [3] для WCA-энтропии дается сложное выражение, требующее численного расчета частных производных от энергии Гельмгольца и от диаметра твердой сферы  $\sigma$  по температуре, а в работах [4, 8] численное дифференцирование выполняется непосредственно по формуле

$$S_{\text{WCA}} \equiv S_{0 \text{ WCA}} = - \left( \frac{\partial F_{\text{WCA}}}{\partial T} \right)_{\rho}. \quad (13)$$

Ниже мы даем альтернативный вывод выражения (12), используя предложенный нами ранее общий подход [10] на основе стандартных термодинамических соотношений. Этот вывод является и новым способом получения выражения (9).

**ВЫВОД ВЫРАЖЕНИЯ ЭНТРОПИИ СИСТЕМЫ СРАВНЕНИЯ WCA**

Энтропию в методе WCA можно представить следующим образом:

$$S_{0\text{WCA}} = S_{\text{HS}} + \Delta S_{0\text{WCA}}, \tag{14}$$

где  $\Delta S_{0\text{WCA}}$  есть дополнительный вклад, возникающий ввиду различия между  $\varphi_{\text{HS}}(r)$  и  $\varphi_{0\text{WCA}}(r)$ .

Чтобы найти  $\Delta S_{0\text{WCA}}$ , мы используем процедуру, аналогичную той, которую использовали в [10] для получения энтропии жидкости с потенциалом прямоугольной ямы. Исходным является хорошо известное термодинамическое соотношение

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\rho = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_\rho, \tag{15}$$

которое переписывается следующим образом:

$$\left(\frac{\partial(\Delta S_{0\text{WCA}})}{\partial T}\right)_\rho = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U_{0\text{WCA}}}{\partial T}\right)_\rho. \tag{16}$$

Здесь

$$U_{0\text{WCA}} = 2\pi\rho \int_0^\infty \varphi_{0\text{WCA}}(r) g_{0\text{WCA}}(r) r^2 dr. \tag{17}$$

Тогда имеем

$$\Delta S_{0\text{WCA}} = \int \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U_{0\text{WCA}}}{\partial T}\right)_\rho dT. \tag{18}$$

Из уравнений (17) и (18), используя (8), получаем

$$\Delta S_{0\text{WCA}} = \frac{2\pi\rho}{k_B} \left( \frac{k_B}{T} \int_0^\lambda \varphi_{0\text{WCA}}(r) y_{\text{HS}}(r) e^{-\beta\varphi_{0\text{WCA}}(r)} r^2 dr + \right. \\ \left. + k_B^2 \int_0^\lambda y_{\text{HS}}(r) e^{-\beta\varphi_{0\text{WCA}}(r)} r^2 dr + \text{const} \right). \tag{19}$$

Чтобы определить неизвестную константу интегрирования, используем условие  $\Delta S_{0\text{WCA}} = 0$  при  $\varphi_{0\text{WCA}}(r) = \varphi_{\text{HS}}(r)$ :

$$\text{const} = -k_B^2 \int_\sigma^\lambda g_{\text{HS}}(r) r^2 dr. \tag{20}$$

В результате имеем

$$\begin{aligned} \Delta S_{0\text{WCA}} = & \frac{2\pi\rho}{T} \int_0^\lambda \varphi_{0\text{WCA}}(r) g_{0\text{WCA}}(r) r^2 dr + 2\pi\rho k_B \times \\ & \times \left( \int_0^\lambda g_{0\text{WCA}}(r) r^2 dr - \int_\sigma^\lambda g_{\text{HS}}(r) r^2 dr \right) = \frac{U_{0\text{WCA}}}{T} + \\ & + 2\pi\rho k_B \int_0^\infty (g_{0\text{WCA}}(r) - g_{\text{HS}}(r)) r^2 dr. \end{aligned} \quad (21)$$

Из (21) и (14) приходим к выражению (12), а из (11) и (12) – к выражению (9).

### ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ ЧИСЛЕННЫХ РАСЧЕТОВ

Имея полное описание системы сравнения (выражения (9), (12), (17)), приведем конечные выражения для расчета в методе WCA термодинамических функций, выраженных через независимые переменные  $T$  и  $\rho$ .

Из условия (8) и выражений (3), (4) энергию Гельмгольца в методе WCA можно записать как

$$\begin{aligned} F_{\text{WCA}} = & F_{0\text{WCA}} + 2\pi\rho \left( \int_\sigma^\infty \varphi_{1\text{WCA}}(r) g_{\text{HS}}(r) r^2 dr + \right. \\ & \left. + \varphi(\lambda) \int_0^\infty (g_{0\text{WCA}}(r) - g_{\text{HS}}(r)) r^2 dr \right). \end{aligned} \quad (22)$$

Далее из (22) и (9), (10), (12), учитывая, что  $S_{\text{WCA}} \equiv S_{0\text{WCA}}$ , получаем выражение для внутренней энергии:

$$\begin{aligned} E_{\text{WCA}} = & \frac{3k_B T}{2} + U_{0\text{WCA}} + 2\pi\rho \left( \int_\sigma^\infty \varphi_{1\text{WCA}}(r) g_{\text{HS}}(r) r^2 dr + \right. \\ & \left. + \varphi(\lambda) \int_0^\infty (g_{0\text{WCA}}(r) - g_{\text{HS}}(r)) r^2 dr \right). \end{aligned} \quad (23)$$

С учетом второго приближения метода WCA

$$\int_0^\infty (g_{0\text{WCA}}(r) - g_{\text{HS}}(r)) r^2 dr = 0 \quad (24)$$

выражения (22), (12) и (23) преобразуются соответственно к виду

$$F_{\text{WCA}} = F_{\text{HS}} + 2\pi\rho \int_\sigma^\infty \varphi_{1\text{WCA}}(r) g_{\text{HS}}(r) r^2 dr, \quad (25)$$

$$S_{\text{WCA}} = S_{\text{HS}} + \frac{U_{0\text{WCA}}}{T}, \quad (26)$$

$$E_{\text{WCA}} = \frac{3k_B T}{2} + U_{0\text{WCA}} + 2\pi\rho \int_\sigma^\infty \varphi_{1\text{WCA}}(r) g_{\text{HS}}(r) r^2 dr. \quad (27)$$

Полученные в работе в явном виде выражения для энтропии (26) и внутренней энергии (27) приводят к значительному упрощению расчета этих термодинамических функций в рамках WCA-процедуры.

Работа поддержана Министерством науки и образования (государственный контракт № 02.740.11.0641), Росийской программой научных школ (грант № 4319.2010.3) и РФФИ (проект № 11-03-01029-а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weeks J. D., Chandler D., Andersen H. C. Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids. – *J. Chem. Phys.*, 1971, **54**, p. 5237–5247.
2. Zwanzig W. High-temperature equation of state by a perturbation method. I. Nonpolar gases. – *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, p. 1420–1426.
3. Kumaravadivel R., Evans R. Entropy and structure factors of simple liquid metals. – *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1976, **9**, p. 3877–3889.
4. Bratkovsky A. M., Vaks V. G., Trefilov A. V. On the accuracy of the liquid theory approximate methods for the description of liquid metal thermodynamics. – *J. Phys. F: Metal Phys.*, 1983, **13**, p. 2517–2542.
5. Kahl G., Hafner J. A blip-function calculation of the structure of liquid binary alloys. – *J. Phys. F: Metal Phys.*, 1985, **15**, p. 1627–1638.
6. Regnaut C. Analysis of the liquid structure of 3d transition metals from the Wills–Harrison model. – *Z. Phys. B*, 1989, **76**, p. 179–184.
7. Saumon D., Chabrier G., Weis J. J. Application of hard sphere perturbation theory to a high-temperature binary mixture. – *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, p. 7395–7402.
8. Dubinin N. E., Yuryev A. A., Vatolin N. A. Thermodynamics of alkali-alkali liquid alloys. Calculation by pseudopotential method and thermodynamic perturbation theory. – *Thermochim. Acta*, 1998, **316**, p. 123–129.
9. Ben Amotz D., Stell G. Analytical implementation and critical tests of fluid thermodynamic perturbation theory. – *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, p. 10777–10788.
10. Dubinin N. E., Yuryev A. A., Vatolin N. A. Gibbs–Bogoliubov variational procedure with the square-well reference system. – *J. Non-Equilibrium Thermodynamics*, 2010, **35**, p. 289–300.

Учреждение Российской  
академии наук  
Институт металлургии  
УрО РАН  
Екатеринбург

Поступила в редакцию  
24 января 2011 г.