

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.196+536.758

## УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ЖИДКОСТИ ТВЕРДЫХ СФЕР

© 2008 Ю. Т. Павлюхин\*

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 31 мая 2007 г.*

Используя результаты моделирования методом Монте-Карло, рассчитаны уравнения состояния жидкости твердых сфер для 106 значений коэффициента заполнения  $\eta = 0,005—0,530$  (шаг 0,005). В области стабильности жидкой фазы достигнута абсолютная точность порядка 0,00001—0,00008. Обсуждается корректность полученных оценок точности. Проведено сравнение полученных результатов с предложенными в литературе уравнениями состояния жидкости твердых сфер.

**Ключевые слова:** жидкость твердых сфер, уравнение состояния жидкости твердых сфер.

Уравнение состояния (EOS) жидкости твердых сфер (HS) относительно просто получается при моделировании этой системы и является исходным для определения всех термодинамических величин. В литературе приведены десятки различных выражений для этого уравнения, полученные при анализе результатов моделирования. В специальном обзоре на эту тему [1] анализируется точность 22 наиболее известных выражений (этот список далеко не полный). Отметим, что область применения EOS жидкости HS не ограничивается только этой системой. Подобные выражения необходимы при анализе более реалистичных потенциалов, когда возникает необходимость учесть вклад в EOS части потенциала, связанной с отталкиванием [2]. Жидкость HS достаточно хорошо описывает эту важную часть межчастичных взаимодействий [2].

Выбор того или иного выражения EOS определяется не его простотой (в принципе, они все простые), а точностью, которую они обеспечивают при их использовании. Анализ сложившейся ситуации [1] показывает, что, к сожалению, в литературе крайне мало экспериментальных данных, которые можно использовать для оценки точности предлагаемых EOS. К таким данным естественным требованием является широкий диапазон варьирования плотности жидкости HS, высокая точность и ее корректная оценка. В полной мере таким условиям удовлетворяют работы [3—5].

Нами в [6] предпринята попытка моделирования второго порядка термодинамической теории возмущений для жидкости с потенциалом взаимодействия HS плюс прямоугольная яма. Это потребовало проведения большого объема вычислений в широком диапазоне изменения плотности жидкости HS. Параллельно с решением поставленной задачи были получены исходные данные для определения экспериментальных значений EOS. Эти результаты обладают, по нашему мнению, рекордной точностью для подобных вычислений, что было обусловлено спецификой поставленной в [6] задачи.

Поэтому в настоящей работе мы поставили целью эти данные рассчитать, но главное корректно оценить их точность. Это позволило провести сравнение известных из литературы уравнений состояния жидкости твердых сфер и тем самым ранжировать их по точности.

Моделирование жидкости HS методом Монте-Карло проводили на системе, содержащей  $N = 864$  частицы (подробней в [6]). Граничные условия — периодические. Всего моделировали

---

\* E-mail: pav@solid.nsk.su

106 жидкостей HS с коэффициентом заполнения  $\eta = 0,005\text{—}0,530$  (шаг 0,005). Как обычно,  $\rho = 6\eta/\pi$  — плотность. Для каждого значения коэффициента заполнения при моделировании было получено, в среднем,  $N_S = 140 \cdot 10^6$  ансамблей частиц. Для построения функции радиального распределения (ФРР) был выбран дискретный набор расстояний  $R_i = 1 + i\Delta R$ ,  $i = 0, 1, \dots$ ,  $\Delta R = 1/60$ . Для каждого ансамбля из  $N$  частиц определяли следующую величину:

$$Y_{i+1} \equiv Ny_{i+1}, \quad \langle Y_{i+1} \rangle = \frac{1}{2} N\rho \int_{R_i}^{R_{i+1}} g(\text{HS}; r) 4\pi r^2 dr = 12\eta N \int_{R_i}^{R_{i+1}} g(\text{HS}; r) r^2 dr. \quad (1)$$

То есть  $Y_{i+1}$  — число различных пар частиц в системе в интервале расстояний  $R_i \leq r < R_{i+1}$ . В (1) приведено точное среднее значение этой величины, а коэффициент 1/2 показывает, что каждая пара частиц учитывается один раз ( $g(\text{HS}; r)$  — ФРР жидкости HS). При моделировании оценка  $\langle Y_{i+1} \rangle$  получается усреднением по  $N_S$  системам. Аналогично оценивали дисперсию этой величины:

$$\sigma_i^2 = \langle (Y_i - \langle Y_i \rangle)^2 \rangle. \quad (2)$$

Для каждой плотности в области  $r \approx 1$  экспериментальную ФРР аппроксимировали полиномом (т.е. задача статистической обработки сводилась к случаю линейной регрессии) и с помощью МНК определяли коэффициенты полинома:

$$y(r, \mathbf{a}) = \sum_{\alpha=1}^m a_\alpha \Delta r^{\alpha-1}; \quad \Delta r = r - 1; \quad Z = \frac{P}{\rho T} = 1 + 4\eta y(r=1, \mathbf{a}) = 1 + 4\eta a_1. \quad (3)$$

Здесь  $Z$  — уравнение состояния (EOS);  $P$  — давление;  $T$  — температура. Неизвестные коэффициенты  $a_\alpha$  (или вектор параметров  $\mathbf{a}$ ) определялись с помощью МНК минимизацией  $\chi^2$ :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{N^2}{\sigma_i^2} [y_i - y(i, \mathbf{a})]^2, \quad y(i+1, \mathbf{a}) = \sum_{\alpha=1}^m a_\alpha \cdot 12\eta \int_{R_i}^{R_{i+1}} \Delta r^{\alpha-1} r^2 dr \equiv \sum_{\alpha=1}^m a_\alpha \cdot F_{i+1}(\alpha). \quad (4)$$

Используя стандартные методы регрессионного анализа [ 7, 8 ], получаем наилучшие линейные оценки вектора параметров:

$$a_\alpha = \sum_{\beta=1}^m M_{\alpha\beta}^{-1} C_\beta, \quad M_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^n w_i F_i(\alpha) F_i(\beta), \quad C_\beta = \sum_{i=1}^n w_i y_i F_i(\beta), \quad w_i \equiv \frac{N^2}{\sigma_i^2}. \quad (5)$$

Здесь матрица  $M$  — информационная матрица Фишера. Оценка дисперсии  $\sigma^2(\alpha)$  для параметра  $a_\alpha$  из (5) равна [ 7, 8 ]:

$$\sigma^2(\alpha) = M_{\alpha\alpha}^{-1}. \quad (6)$$

Таким образом, для проведения статистического анализа экспериментальных данных необходимо обеспечить корректное использование соотношений (4)—(6). Для этого необходимо выбрать значения параметра  $m$  в (3) и  $n$  в (4). Выбор этих параметров обусловлен следующими соображениями. Аппроксимация ФРР функциями (3) всегда содержит некоторую систематическую ошибку. Поэтому надо обеспечить, чтобы среднеквадратичная систематическая неточность при использовании (3) для аппроксимации функций типа ФРР жидкости HS была существенно меньше, чем ошибка моделирования. Для этого при выборе  $m$  и  $n$  мы моделировали величину  $Y_i$  в (1) с помощью ФРР из решения уравнения Перкуса—Йефика. В результате проведенного анализа было получено, что значения  $n = 30$  и  $m = 11$  обеспечивают необходимую точность при выбранных условиях моделирования. В этом случае аппроксимация решения уравнения Перкуса—Йефика функциями (3) дает ошибку на порядок меньше, чем данные моделирования.

В результате получаем оценку параметра  $a_1$  из (5) и его дисперсии согласно (6). Далее получают оценки величины  $Z$  и ее ошибки  $\sigma_Z(\eta)$  из (3). Полученные результаты приведены в табл. 1. Отметим, что область плотностей  $\eta > 0,495$  соответствует метастабильным состояниям. В наших экспериментах стабильность жидкости HS в этой области связана с размерами выбранных систем. Для числа частиц  $N = 864$  только при  $\eta = 0,535$  наблюдаются признаки появ-

Т а б л и ц а 1

Результаты расчета уравнения состояния (EOS) согласно (4)—(6) в зависимости от коэффициента заполнения  $\eta$ . В скобках дана оценка ошибки  $\sigma z(\eta)$  для последней значащей цифры EOS

$\eta$	EOS	$\eta$	EOS	$\eta$	EOS	$\eta$	EOS	$\eta$	EOS
0,005	1,02023(1)	0,110	1,58980(3)	0,215	2,58968(4)	0,320	4,43008(6)	0,425	8,06033(6)
0,010	1,04097(1)	0,115	1,62548(3)	0,220	2,65351(4)	0,325	4,55113(6)	0,430	8,30918(6)
0,015	1,06224(1)	0,120	1,66225(3)	0,225	2,71941(4)	0,330	4,67609(6)	0,435	8,56704(7)
0,020	1,08406(1)	0,125	1,69985(3)	0,230	2,78719(4)	0,335	4,80547(6)	0,440	8,83506(6)
0,025	1,10641(1)	0,130	1,73854(3)	0,235	2,85689(5)	0,340	4,93872(6)	0,445	9,11347(7)
0,030	1,12940(1)	0,135	1,77838(3)	0,240	2,92880(4)	0,345	5,07667(6)	0,450	9,40203(7)
0,035	1,15291(1)	0,140	1,81920(3)	0,245	3,00271(5)	0,350	5,21911(6)	0,455	9,70189(7)
0,040	1,17704(2)	0,145	1,86117(3)	0,250	3,07894(5)	0,355	5,36646(7)	0,460	10,01437(7)
0,045	1,20181(2)	0,150	1,90426(3)	0,255	3,15741(5)	0,360	5,51871(6)	0,465	10,33793(7)
0,050	1,22728(1)	0,155	1,94872(3)	0,260	3,23854(5)	0,365	5,67619(7)	0,470	10,67573(7)
0,055	1,25330(2)	0,160	1,99427(4)	0,265	3,32168(5)	0,370	5,83888(7)	0,475	11,02656(7)
0,060	1,28011(2)	0,165	2,04104(4)	0,270	3,40769(5)	0,375	6,00751(7)	0,480	11,39247(7)
0,065	1,30752(2)	0,170	2,08940(4)	0,275	3,49635(5)	0,380	6,18223(7)	0,485	11,77300(7)
0,070	1,33572(2)	0,175	2,13886(4)	0,280	3,58773(5)	0,385	6,36237(7)	0,490	12,16972(7)
0,075	1,36464(2)	0,180	2,18975(4)	0,285	3,68191(6)	0,390	6,54949(7)	0,495	12,58489(8)
0,080	1,39433(2)	0,185	2,24217(4)	0,290	3,77894(6)	0,395	6,74298(7)	0,500	13,01744(8)
0,085	1,42480(2)	0,190	2,29608(4)	0,295	3,87925(6)	0,400	6,94330(7)	0,505	13,47095(8)
0,090	1,45614(2)	0,195	2,35148(4)	0,300	3,98253(5)	0,405	7,15115(6)	0,510	13,9445(2)
0,095	1,48820(2)	0,200	2,40854(3)	0,305	4,08928(6)	0,410	7,36639(6)	0,515	14,4393(2)
0,100	1,52121(2)	0,205	2,46707(4)	0,310	4,19930(6)	0,415	7,58958(6)	0,520	14,9611(3)
0,105	1,55510(3)	0,210	2,52743(4)	0,315	4,31269(6)	0,420	7,82058(6)	0,525	15,5076(3)
								0,530	16,0772(5)

ления кристаллической фазы. В этом случае для  $N_S > 10^6$  у ФРР наблюдается "кристаллический" пик в области расстояний  $\sqrt{2}$ . Анализ зависимости величины  $Z$  от  $N_S$  выявил немонотонный характер ее поведения в области метастабильной фазы для  $\eta > 0,505$ . Вероятно, это связано с "предкристаллизационными" флуктуациями в системе (см. [ 6 ]). Поэтому для этих значений плотности в табл. 1 в качестве ошибок значений  $Z$  даны оценки этих флуктуаций. В области  $\eta \leq 0,505$  подобных явлений не наблюдается.

Корректность выбора значений  $n = 30$  и  $m = 11$  можно проверить следующим независимым способом. Если вместо (2) предположить, что имеет место случай равных дисперсий, т.е.  $\sigma_i^2 = \text{const} \equiv \sigma^2$ , то величину  $\sigma^2$  можно оценить из [ 7, 8 ]:

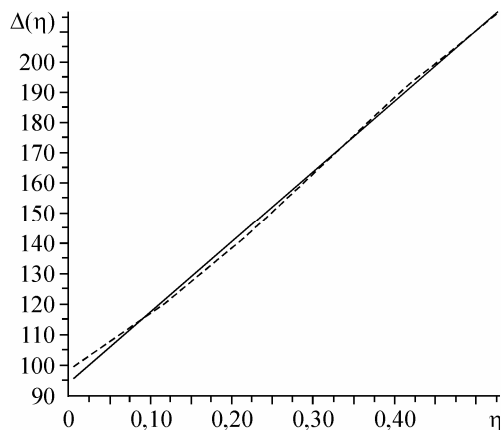
$$\frac{\sigma^2}{N^2} = \frac{1}{(n-m)} \sum_{i=1}^n [y_i - y(i, \mathbf{a})]^2. \tag{7}$$

Здесь функция  $y(i, \mathbf{a})$  из (4) минимизирует (7). Если далее, используя  $\sigma^2$  из (7), получить оценки (6), то оказывается, что они на 10—15 % превышают ошибки, приведенные в табл. 1, т.е. вполне согласуются между собой.

Анализ зависимости  $\sigma_Z(\eta)$  от плотности позволил установить следующее эмпирическое соотношение для этой величины:

$$\Delta(\eta) \equiv \frac{\sigma_Z(\eta)}{\eta} \sqrt{\Delta N_{0,5}(\eta)} \approx 94 + 233\eta, \quad \Delta N_{0,5}(\eta) \equiv 24\eta N N_S \int_1^{1,5} g(\text{HS}; r) r^2 dr, \quad \eta \geq 0,005. \tag{8}$$

На рисунке приведены экспериментально полученные значения  $\Delta(\eta)$  и результаты их аппрок-



Зависимость величины  $\Delta(\eta)$  из (8) от условий моделирования. Прерывистая линия — результаты расчета согласно (4)—(6), непрерывная — соотношение (8)

симуляции согласно (8). Используя выражение  $Z$  в (3), из (8) можно получить априорные оценки точности ФРП  $\delta g(r)$  в области  $r \approx 1$  согласно

$$\delta g(r) \approx \delta g(r=1) \approx \frac{94 + 233\eta}{4\sqrt{\Delta N_{0,5}(\eta)}},$$

$$\eta \geq 0,005. \quad (9)$$

Соотношения (8) и (9) полезны при планировании численного эксперимента. Подчеркнем, что оценка ошибки в (9) относится к точности определения функции  $y(i, \mathbf{a})$  в (4) после проведения процедуры МНК согласно (4)—(6).

Для оценки точности различных уравнений состояния  $Z_{\text{EOS}}$  часто используется критерий AAD (averaged absolute percentage deviation) [ 1, 5 ]:

$$\text{AAD} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|Z_{\text{EOS}} - Z_{\text{SIM}}|}{Z_{\text{SIM}}}. \quad (10)$$

Здесь  $Z_{\text{SIM}}$  — данные моделирования. Наибольшие отклонения  $Z_{\text{EOS}}$  от  $Z_{\text{SIM}}$  обычно наблюдаются для больших плотностей. Но выражение (10) примерно на порядок уменьшает вклад этой области, поэтому целесообразно проводить оценку и абсолютной ошибки стандартным способом:

$$\text{ASD} = 100 \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Z_{\text{EOS}} - Z_{\text{SIM}})^2}. \quad (11)$$

Проведенный в обзоре [ 1 ] анализ различных выражений  $Z_{\text{EOS}}$  позволяет выделить следующие наиболее точные (по критерию AAD) уравнения состояния (обозначения из [ 1 ]):

$$Z_{\text{CS}} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3}, \quad (12)$$

$$Z_{\text{H}} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - 0,67825\eta^3 - \eta^4 - 0,5\eta^5 - 1,7\eta^6}{1 - 3\eta + 3\eta^2 - 1,04305\eta^3}, \quad (13)$$

$$Z_{\text{EW}} = \frac{1 + 1,7227128\eta + 2,2532688\eta^2 + 0,8924486\eta^3 - 0,34302926\eta^4}{1 - 2,277287\eta + 1,3262417\eta^2}, \quad (14)$$

$$Z_{\text{K}} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - 2(\eta^3 + \eta^4)/3}{(1 - \eta)^3}, \quad (15)$$

$$Z_{\text{MV}} = \frac{1 + 1,056\eta + 1,6539\eta^2 + 0,3262\eta^3}{(1 - \eta)^3(1 + 0,056\eta + 0,5979\eta^2 + 0,3076\eta^3)}, \quad (16)$$

$$Z_{\text{KLM}} = 1 + 4x + 6x^2 + 2,3647684x^3 - 0,8698551x^4 + 1,1062803x^5 - 1,095049x^6 + 0,637614x^7 - 0,2279397x^{10} + 0,1098948x^{14} - 0,00906797x^{22}, \quad x = \eta/(1 - \eta). \quad (17)$$

Уравнения (12)—(17) приведены в работах [ 9, 10, 3, 1, 11, 4 ] соответственно. Формула (12) — это первое достаточно точное и наиболее популярное по настоящее время уравнение состояния, которое было получено феноменологически из формального анализа вириального разложения [ 9 ].

К этому перечню по соображениям точности добавим уравнение состояния из работы [ 12 ]:

$$Z_{\text{P1}} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - 0,63523\eta^3 - 0,10205\eta^4 - 3,3666\eta^5 + 4,2848\eta^6}{(1 - \eta)^3}. \quad (18)$$

Т а б л и ц а 2

Сравнение различных уравнений состояния (12)—(19) с экспериментальными данными из работ [3—5] и табл. 1 по критериям (10)—(11)

Параметр		$Z_{EOS}$							
		$Z_{CS}$	$Z_H$	$Z_{EW}$	$Z_K$	$Z_{MV}$	$Z_{KLM}$	$Z_{P1}$	$Z_{P2}$
AAD, $Z_{SIM}$ : [ 5 ],	$0,040 \leq \rho \leq 0,950$	0,22	0,19	0,17	0,17	0,21	0,16	0,17	0,17
AAD, $Z_{SIM}$ : [ 4 ],	$0,200 \leq \rho \leq 1,030$	0,21	0,15	0,13	0,01	0,09	<0,01	0,09	0,02
AAD, $Z_{SIM}$ : [ 3 ],	$0,057 < \rho < 0,884$	0,13	0,05	0,01	0,03	0,05	0,02	0,03	0,02
AAD, $Z_{SIM}$ : табл. 1,	$0,005 \leq \eta \leq 0,530$	0,14	0,06	0,05	0,05	0,07	0,03	0,05	<0,01
ASD, $Z_{SIM}$ : [ 5 ],	$0,040 \leq \rho \leq 0,950$	1,03	0,98	0,65	0,65	1,30	0,60	0,63	0,58
ASD, $Z_{SIM}$ : [ 4 ],	$0,200 \leq \rho \leq 1,030$	3,02	3,19	3,98	0,09	1,62	0,01	2,57	0,24
ASD, $Z_{SIM}$ : [ 3 ],	$0,057 < \rho < 0,884$	1,21	0,60	0,09	0,14	0,72	0,14	0,21	0,17
ASD, $Z_{SIM}$ : табл. 1,	$0,005 \leq \eta \leq 0,530$	1,45	1,29	1,50	1,50	0,86	0,15	0,98	0,06
AAD, $Z_{SIM}$ : табл. 1,	$0,450 \leq \eta \leq 0,475$	0,16	0,04	0,05	0,01	0,18	0,02	0,03	<0,01
AAD, $Z_{SIM}$ : табл. 1,	$0,480 \leq \eta \leq 0,500$	0,13	0,15	0,01	0,08	0,20	<0,01	0,05	0,01
ASD, $Z_{SIM}$ : табл. 1,	$0,450 \leq \eta \leq 0,475$	1,61	0,41	0,08	0,13	1,87	0,18	0,26	0,04
ASD, $Z_{SIM}$ : табл. 1,	$0,480 \leq \eta \leq 0,500$	1,53	1,95	2,00	1,08	2,47	0,07	0,63	0,09

Выражение (18) получено при аппроксимации ФПП жидкости HS в области  $1 \leq r < \infty$  ( $N = 8788$ ,  $N_S = 4096$ ,  $\eta = 0,10 - 0,50$  с шагом 0,01). Моделирование в условиях настоящей работы в задаче аппроксимации ФПП в области  $1 \leq r \leq 1,5$  дает следующие  $Z_{EOS}$  [ 13 ]:

$$\begin{aligned}
 Z_{P2} = & 1 + 4\eta + 10\eta^2 + 18,3648\eta^3 + 28,28\eta^4 + 39,53\eta^5 + 56,52\eta^6 - \\
 & - 0,317108\bar{\eta}^7 + 1,22433\bar{\eta}^8 - 1,93266\bar{\eta}^9 + 1,615487\bar{\eta}^{10} - \\
 & - 0,751037\bar{\eta}^{11} + 0,183969\bar{\eta}^{12} - 0,0185129\bar{\eta}^{13}, \quad \bar{\eta} = 4\eta.
 \end{aligned} \quad (19)$$

Первые семь членов в (19) определяются вириальным разложением уравнения состояния.

В табл. 2 дано сравнение данных табл. 1 с  $Z_{EOS}$  (12)—(19) по критериям (10), (11). Для сравнения приведены соответствующие расчеты с использованием  $Z_{SIM}$  из работ [3—5]. Отметим, что в работе [4] предлагается коррекция данных моделирования, связанная с зависимостью  $Z_{EOS}$  от числа частиц. Однако из табл. 2 следует, что заметных различий между выражениями (17) и (19) не наблюдается: данные моделирования в табл. 1 или в работах [3, 4] дают близкие значения AAD и ASD. Однако они заметно отличаются от результатов моделирования в [5]. Эти отличия превышают значения ошибок определения  $Z_{SIM}$ , приведенные в [5].

Особый интерес представляет поведение  $Z_{EOS}$  в области больших плотностей и, в первую очередь, скорость роста ошибки, что дает оценку точности определения производной  $Z_{EOS}$  по плотности (для расчета сжимаемости). Последние четыре строчки табл. 2 позволяют такие оценки сделать.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mulero A., Galan C., Cuadros F. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2001. – 3. – P. 4991 – 4999.
2. Wei Y.S., Sadus R.J. // AIChE J. – 2000. – 46, N 1. – P. 169 – 196.
3. Erpenbeck J.J., Wood W.W. // J. Stat. Phys. – 1984. – 35, N 3/4. – P. 321 – 340.
4. Kolafa J., Labik S., Malijevsky A. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2004. – 6. – P. 2335 – 2340.
5. Wu G.-W., Sadus R.J. // AIChE J. – 2005. – 51, N 1. – P. 309 – 313.
6. Павлюхин Ю.Т. // Журн. структур. химии. – 2006. – 47, Прилож. – С. S177 – S194.
7. Клетиков Н.П., Соколов С.Н. Анализ и планирование экспериментов методом максимума правдоподобия. – М.: Физматгиз, 1964.
8. Федоров В.В. Теория оптимального эксперимента. – М.: Наука, 1971.
9. Carnahan N.F., Stirling K.E. // J. Chem. Phys. – 1966. – 51, N 2. – P. 635 – 636.
10. Hall K.R. // Ibid. – 1970. – 57, N 6. – P. 2252 – 2254.
11. Malijevsky A., Veverka J. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 1999. – 1. – P. 4267 – 4270.
12. Павлюхин Ю.Т. // Журн. структур. химии. – 2000. – 41, № 5. – С. 988 – 1004.
13. Павлюхин Ю.Т. // Там же. – 2007. – 48, № 6. – С. 1139 – 1147.