ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ПЕРВОГО РОДА В КЛАССИЧЕСКИХ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ С ПАРНЫМ ОТТАЛКИВАТЕЛЬНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Локтионов И.К., Коротин К.В.
Донецкий государственный технический университет,
кафедра высшей математики

Abstract
Loktionov I.K., Korotin K.V. First-order phase transition in a classical one-component system with paired push off potential. *First-order phase transition was found in a classical one-component system with central paired push off interaction potential allowing Fourier analysis. The model system critical parametrs was found.*

Во многих научных и инженерных расчетах нельзя обойтись без использования сведений о термодинамических свойствах веществ. Основными методами определения термодинамических характеристик являются следующие: теоретический, экспериментальный и полуэмпирический. Примером одного из этих подходов может служить разработанный Л. П. Филипповым [1] метод вычисления давления насыщенных паров по критическим параметрам, которые являются "паспортными данными" любого вещества.

Настоящая работа продолжает серию работ [2-4], посвященных исследованию фазовых переходов в классических однокомпонентных системах с парными центральными потенциалами взаимодействия $v(|\vec{r}|)$ на основе метода факторизации, предложенного ранее в [5] для вычисления конфигурационного интеграла. В основе данного сообщения лежит выражение для свободной энергии системы, размещенной в объеме V, N частиц которой взаимодействуют посредством парного потенциала, допускающего разложение Фурье [2]

$$F = F_{id} + \frac{N}{2}\left(n\widetilde{v}_0 - v_0\right) + \frac{TV}{2}\int\limits_{(\Omega^{\pm})} D\vec{k}\,\ln\left(1 + n\beta\widetilde{v}(k)\right) \qquad (1)$$

F_{id} - свободная энергия идеального газа, $T = 1/\beta$ - температура в энергетических единицах, $v_0 = v(0)$, $\widetilde{v}(k)$ - фурье-трансформанта потенциала взаимодействия, $\widetilde{v}_0 = \widetilde{v}(0)$, $D\vec{k} = d^D k/(2\pi)^D$, D -размерность пространства.

Зная F мы можем исследовать все термодинамические свойства системы. Найдем уравнение состояния, с помощью которого можно обнаружить наличие фазового перехода

$$P = P_{id} + \frac{n^2\widetilde{v}_0}{2} - \frac{T}{2}\int D\vec{k}\left(\ln\left(1 + n\beta\widetilde{v}(k)\right) - \frac{n\beta\widetilde{v}(k)}{1 + n\beta\widetilde{v}(k)}\right) \qquad (2)$$

и запишем систему уравнений, определяющих критическую точку

$$\left\{\left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial n^2}\right)_T = 0\right\}. \qquad (3)$$

Условия (3) представляют собой один из возможных вариантов задания критического состояния и являются общеизвестными. Решение системы (3) в общем виде или получение каких-либо заключений по этому поводу, исключая проблему сходимости интегралов в (3), затруднительно. Однако цель может быть достигнута в некоторых специальных случаях.

Предположим, что потенциал взаимодействия имеет вид

$$v(r) = (A/2a)\exp(-ar), \qquad (4)$$

где $A > 0$, $a > 0$. В одномерном случае потенциалу (4) соответствует фурье-трансформанта

$$\widetilde{v}(k) = A/\left(k^2 + a^2\right). \qquad (5)$$

Интегрируя (2) с фурье-трансформантой (5), получим уравнение состояния в форме

$$P = nT + \frac{n^2\tilde{v}_0}{2} - \frac{Ta}{4}\left[\frac{2+n\beta\tilde{v}_0}{\sqrt{1+n\beta\tilde{v}_0}} - 2\right]. \tag{6}$$

Тогда система (3) принимает вид

$$\begin{cases} 1+n\beta\tilde{v}_0 - \dfrac{a\beta\tilde{v}_0}{8}\dfrac{n\beta\tilde{v}_0}{(1+n\beta\tilde{v}_0)^{3/2}} = 0, \\ \beta\tilde{v}_0 - \dfrac{a(\beta\tilde{v}_0)^2}{16}\dfrac{2-n\beta\tilde{v}_0}{(1+n\beta\tilde{v}_0)^{5/2}} = 0. \end{cases} \tag{7}$$

Система (7) решена точно и имеет положительное решение

$$n_c = \frac{a}{30(5/3)^{3/2}}, \quad \beta_c = \frac{20(5/3)^{3/2}}{a\tilde{v}_0}, \quad n_c\beta_c\tilde{v}_0 = \frac{2}{3} \tag{8}$$

Критические параметры (8) позволяют рассчитать фактор сжимаемости $Z_c = P_cV_c/RT_c \cong 0{,}275$. Для разных исследованных веществ $Z_c < 0{,}375$ [6]. С помощью (8) уравнение состояния (6) для одного моля вещества приводится к безразмерной форме

$$\pi = \frac{1}{Z_c}\left(\frac{\tau}{\varphi} + \frac{1}{3\varphi^2} - 5\left(\frac{5}{3}\right)^{3/2}\tau\left[\frac{3+1/\tau\varphi}{\sqrt{1+2/3\tau\varphi}} - 3\right]\right), \tag{9}$$

$\tau = T/T_c, \varphi = V/V_c, \pi = P/P_c$ - приведенные температура, объем и давление соответственно. Изотермы, построенные по уравнению состояния (9) при $0 < \tau < 1$ имеют петлеобразный характер "вандерваальсовского" типа и вертикальную асимптоту в нуле$(\varphi = 0)$, в отличие от изотерм Ван-дер-Ваальса $(\varphi = 1/3)$.

Уравнение спинодали имеет вид

$$\left(\frac{\partial\pi}{\partial\omega}\right)_T = \frac{\tau}{Z_c}\left[1 + \frac{2\omega}{3\tau} - \left(\frac{5}{3}\right)^{5/2}\frac{\omega}{\tau^2(1+2\omega/3\tau)^{3/2}}\right] = 0 \tag{10}$$

$(\omega = n/n_c = 1/\varphi)$. В критической точке при $\tau = 1, \varphi = \omega = 1$ выполняется равенство $(\partial\pi/\partial\omega) = 0$, т.е. изотермическая сжимаемость бесконечна, а для всех докритических изотерм $(0<\tau<1)$ существует область абсолютно неустойчивых состояний, в которой $(\partial\pi/\partial\omega)<0$, что свидетельствует о фазовом переходе первого рода.

Обычно теоретическая модель дает много вопросов для обсуждения. Предлагаемая модель не является исключением.

Во-первых, аналитическое решение системы (3) не ограничивается рассмотренным выше случаем. Точное решение может быть найдено для потенциалов с фурье-трансформантой вида (5) в пространствах размерности $D=2,3$, а также для потенциалов с фурье-трансформантой вида $\tilde{v}(k)=A/\left(k^4+a^4\right)$ в пространствах размерности $D=1,2,3$. Выбор этих потенциалов обусловлен рядом удобных математических свойств.

Во-вторых, потенциал (4) является отталкивающим. Поэтому могут возникнуть определенные сомнения по поводу наличия фазового перехода с системе с отталкиванием. Авторам работы [7] удалось, используя теорию среднего поля и метод Монте-Карло, продемонстрировать появление фазового перехода в системе с потенциалом Юкавы. Сейчас трудно указать системы с чисто отталкивательным потенциалом. Может быть их не существует вообще и модель имеет академический интерес. Тем не менее следует отметить, что потенциалы с неотрицательными фурье-трансформантами необязательно являются отталкивательными. К примеру, суперпозиция потенциалов Морзе или потенциалов Юкавы (при определенном выборе коэффициентов сохраняется неотрицательность $\tilde{v}(k)$) обладают качественными свойствами "реальных" потенциалов. Это обстоятельство вызывает надежду на получение количественного согласия результатов расчета термодинамических свойств с экспериментальными данными.

И наконец, в-третьих, выражение (1) для свободной энергии позволяет найти критические индексы β,γ, которые совпадают с классическими. Но в отличие от теории среднего поля в представленной модели взаимодействие зависит от расстояния, а критические параметры связаны с характеристиками межатомного потенциала.

Литература

1. Филиппов Л.П. Подобие свойств веществ. – М.: МГУ, 1979. – 232 С.

2. А.Ю. Захаров, И.К. Локтионов, Я.И. Грановский. Фазовый переход второго рода – «из первых принципов» // ФТВД, 1996, Т.6, № 3, С. 88-96.

3. И.К. Локтионов. Критические параметры однокомпонент-ных классических систем с парными потенциалами взаимодействия // ФТВД, 1998, Т. 8, №1, С. 70-74.

4. А.Ю. Захаров, И.К. Локтионов, Я.И. Грановский Теория фазового перехода в однокомпонетнтных классических системах // ТВТ, 1997, Т. 35, № 3, С. 367-372.

5. Zakharov A.Yu. Exact calculation method of the partion function for one-component classical systems with two-body interactions //Phys. Lett. A.– 1990.– V.147, № 8,9.–PP.442-444.

6. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления / Пер. с англ. А.И. Мицека и Т.С. Шубиной; Под ред. С.В. Вонсовского. – М.: Мир, 1973. – 420 С.

7. M. Dijkstra, R. Van Roij Vapour-liquid coexistence for repulsive point-Yukawa fluids // J. Phys. Condens. Matter, 1998, V. 10, № 6, PP. 1219-1228.