Физика и техника высоких давлений 1998, том 8, №1

УДК 536.7

И.К. Локтионов

КРИТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ КЛАССИЧЕСКИХ СИСТЕМ С ПАРНЫМИ ПОТЕНЦИАЛАМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Донецкий государственный технический университет
340000, г.Донецк, ул. Артема, 58

Статья поступила в редакцию 26 декабря 1997 года

Установлена связь между критическими параметрами классических однокомпонентных систем и характеристиками парного межатомного потенциала, допускающего разложение Фурье. Показано, что в некоторых специальных случаях эта задача может иметь аналитическое решение.

Одной из основных проблем статистической механики является проблема фазовых переходов. В самой общей постановке она весьма далека от решения. Данная работа продолжает исследования, начатые ранее в этом направлении [1,2], и посвящена расчету критических параметров однокомпонентных классических систем с парными потенциалами взаимодействия.

Решение задачи основано на полученном в работе [3] выражении для свободной энергии для классических однокомпонентных систем, которое имеет вид

$$F = -T\ln Z = F_{id} + \frac{N}{2}\left(n\tilde{v}_0 - v_0\right) - \frac{TV}{2}\int\limits_{\Omega^+}\frac{d^D\vec{k}}{(2\pi)^D}\ln\left(g_+(\vec{k})\sqrt{\pi N}\exp\left(X_+^2\right)\operatorname{erfc}\left(X_+\right)\right) -$$

$$-\frac{TV}{2}\int\limits_{\Omega^-}\frac{d^D\vec{k}'}{(2\pi)^D}\ln\left(g_-(\vec{k}')\sqrt{\pi N}\exp\left(X_-^2\right)\operatorname{erfc}\left(X_-\right)\right), \tag{1}$$

где F_{id} – свободная энергия идеального газа; V – объем, занимаемый системой; N – число частиц в ней; $n = N/V$ – плотность; $\beta = 1/T$; T – температура, измеряемая в энергетических единицах; $X_\pm = \sqrt{N}\left(g_\pm(\vec{k}) \pm 1\right)$; $g_\pm(\vec{k}) = 1/n\beta v^\pm(k)$; $\Omega^\pm$ – множество волновых векторов $\vec{k}$; фурье-трансформанта

$$\begin{cases} v^+(\vec{k}) = \tilde{v}(\vec{k}), & \vec{k} \in \Omega^+, \\ v^-(\vec{k}) = -\tilde{v}(\vec{k}), & \vec{k} \in \Omega^- \end{cases}$$

парного центрального потенциала зависит от модуля вектора $\vec{k}$; v_0, $\tilde{v}_0$ – значения потенциала и его фурье-трансформанты при $r = 0$ и $k = 0$ соответственно.

В работе будет рассмотрен случай, когда потенциал $v(|r|)$ имеет неотрицательную фурье-трансформанту $\left(\Omega^- = \varnothing\right)$, что соответствует отталкиванию в $\vec{k}$-пространстве. Отметим, что потенциал $v(|r|)$ с $\tilde{v}(k) > 0$ не обязательно является отталкивательным в координатном пространстве. Используя асимптотику интеграла вероятности при $X_+ >> 1$, находим выражение для свободной энергии в виде

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

Выражение (2) может быть получено методом коллективных переменных [4].
Из (2) найдем уравнение состояния[1]

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = P_{id} + \frac{n^2 v_0^+}{2} - \frac{T}{2}\int\limits_{\Omega^+}\frac{d^D\vec{k}}{(2\pi)^D}\left[\ln\left(1 + n\beta\, v^+(k)\right) - \frac{n\beta\, v^+(k)}{1 + n\beta\, v^+(k)}\right], \tag{3}$$

которое совместно с системой уравнений

$$\begin{cases} \left(\dfrac{\partial P}{\partial n}\right)_T = T + nv_0^+ - \dfrac{T}{2}\displaystyle\int\limits_{\Omega^+}\frac{d^D k}{(2\pi)^D}\frac{n\left(\beta\, v^+(k)\right)^2}{\left(1 + n\beta\, v^+(k)\right)^2} = 0, \\ \left(\dfrac{\partial^2 P}{\partial n^2}\right)_T = v_0^+ - \dfrac{T}{2}\displaystyle\int\limits_{\Omega^+}\frac{d^D k}{(2\pi)^D}\frac{\left(\beta\, v^+(k)\right)^2\left(1 - n\beta\, v^+(k)\right)}{\left(1 + n\beta\, v^+(k)\right)^3} = 0, \end{cases} \tag{4}$$

являющейся одним из вариантов задания критического состояния, определяет критические давление, температуру и плотность. Поиск решений системы (4) в общем случае затруднителен, однако можно сформулировать необходимое условие ее разрешимости [5]:

$$\lim_{|\vec{k}|\to\infty}\left[\left(v^+(k)\right)^2 |\vec{k}|^D\right] = 0, \tag{5}$$

выполнение которого обеспечивает сходимость интегралов в (4).

В случае $D = 3$ система (4) имеет решение для потенциалов взаимодействия типа потенциалов Юкавы с фурье-трансформантой

$$\tilde{v}(k) = v^+(k) = A\big/\left(k^2 + a^2\right), \tag{6}$$

где $A > 0$, $a > 0$ – параметры потенциала взаимодействия.

Уравнение состояния (3) в результате интегрирования с фурье-трансформантой (6) принимает вид

---

[1] Подынтегральная функция $\varphi(x) = \ln(1 + x) - x/(1 + x)$ неотрицательна при любых значениях x, поэтому последнее слагаемое в уравнении (3) приводит к уменьшению давления.

$$P = nT + \frac{n^2\tilde{v}_0}{2} - \frac{Ta^3}{12\pi}\left[1 - \sqrt{1+n\beta\,\tilde{v}_0}\left(1 - \frac{n\beta\,\tilde{v}_0}{2}\right)\right]. \tag{7}$$

Дифференцирование этого выражения по n дает равенства

$$\begin{cases} \left(\dfrac{\partial P}{\partial n}\right)_T = T\left[1 + n\beta\,\tilde{v}_0 - \dfrac{a^3}{16\pi} n\left(\beta\,\tilde{v}_0\right)^2\left(1+n\beta\,\tilde{v}_0\right)^{-1/2}\right] = 0, \\ \left(\dfrac{\partial^2 P}{\partial n^2}\right)_T = \beta\,\tilde{v}_0\left[1 - \dfrac{a^3}{32\pi}\beta\,\tilde{v}_0\left(2+n\beta\,\tilde{v}_0\right)\left(1+n\beta\,\tilde{v}_0\right)^{-3/2}\right] = 0. \end{cases} \tag{8}$$

Система (8) решена точно и имеет положительное решение

$$n_0 = \frac{a^3}{12\pi\sqrt{3}}, \quad \beta_0 = \frac{1}{T_0} = \frac{24\pi\sqrt{3}}{a^3\,\tilde{v}_0}, \quad n_0\beta_0\tilde{v}_0 = 2. \tag{9}$$

Параметры (9) позволяют рассчитать критическую сжимаемость $Z_c = P_cV_0 / RT_0 = 2 - \sqrt{3} = 0{,}268$. Для исследованных веществ $Z_c < 0{,}375$ [6]. С помощью (9) уравнение состояния (7) приводится к безразмерной форме

$$\pi(\tau,\varphi) = \frac{1}{Z_c}\left(\frac{\tau}{\varphi} + \frac{1}{\varphi^2} - \sqrt{3}\left[1 - \sqrt{1+\frac{2}{\tau\,\varphi}}\left(1 - \frac{1}{\tau\,\varphi}\right)\right]\right), \tag{10}$$

где $\tau = T/T_0$, $\varphi = V/V_0$, $\pi = P/P_c$ – приведенные температура, объем и давление соответственно. Изотермы, построенные с помощью (10), представляют собой непрерывные кривые, имеющие при $0 < \tau < 1$ “ван-дер-ваальсовы” петли и вертикальную асимптоту $\varphi = 0$, как это и должно быть для потенциала взаимодействия без твердой сердцевины (“ван-дер-ваальсовы” изотермы имеют вертикальную асимптоту $\varphi = 1/3$). Соответствующее уравнению состояния (10) уравнение спинодали имеет вид

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial \omega}\right)_\tau = \frac{\tau}{Z_c}\left(1 + \frac{2\omega}{\tau} - \frac{3\sqrt{3}\omega}{\tau^3\sqrt{1+2\omega/\tau}}\right) = 0 \tag{11}$$

(где $\omega = n/n_0 = 1/\varphi$) и допускает точное решение. 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 существует область, в которой $(\partial\,\omega/\partial\,\pi) > 0$.

Наличие точного решения системы уравнений (4), определяющих критическую точку для некоторых модельных межатомных потенциалов, делает возможным поиск приближенных решений для “реальных” потенциалов методами теории возмущений, в которой роль нулевого приближения будет выполнять точное решение (9).

Межатомный потенциал

$$v(r) = \frac{1}{4\pi r}\left(A\exp(-ar) - B\exp(-br)\right) \tag{12}$$

обладает качественными свойствами “реальных” потенциалов. Он имеет потенциальную яму, отталкивательный характер – на малых расстояниях и притягивающий – на больших, если выполнены условия $A > B > 0,\ a > b > 0$.

Условие $(b/a)^2 > (B/A)$ обеспечивает положительность фурье-трансформанты потенциала

$$\tilde{v}(k) = \frac{A}{k^2 + a^2} - \frac{B}{k^2 + b^2}. \tag{13}$$

Тогда, интегрируя (3), получаем уравнение состояния

$$P(n,T) = nT + \frac{n^2\tilde{v}_0}{2}\left(1 - \frac{\varepsilon}{\delta^2}\right) - \frac{Ta^3}{12\pi}\Bigg[1 + \delta^3 - \tag{14}$$

$$- \frac{2 + 2\delta^4 + n\beta\tilde{v}_0(1-\varepsilon\delta^2) - (n\beta\tilde{v}_0(1-\varepsilon))^2 + \delta\sqrt{1 + n\beta\tilde{v}_0(1-\varepsilon/\delta^2)}\left(2 + 2\delta^2 - n\beta\,\tilde{v}_0(1-\varepsilon)\right)}{2\sqrt{1 + \delta^2 + n\beta\,\tilde{v}_0(1-\varepsilon) + 2\delta\sqrt{1 + n\beta\,\tilde{v}_0(1-\varepsilon/\delta^2)}}}\Bigg],$$

где $\tilde{v}_0 = A/a^2$, $\varepsilon = B/A$, $\delta = b/a$.

Решение системы (4) может быть найдено по теории возмущений, в которой роль малого параметра играет отношение амплитуд потенциала $\varepsilon = B/A$, а в качестве нулевого приближения для фурье-трансформанты $\tilde{v}(k)$ использовано (6).

Уравнение (14) при малых ε разложим в ряд с точностью до членов первого порядка по ε

$$P(n,T) = P_0(n,T) + \varepsilon P_1(n,T) + \ldots,$$

где $P_0(n,T)$ – уравнение состояния (7),

$$P_1(n,T) = -\frac{n^2\tilde{v}_0}{2\delta^2} + \frac{Ta^3}{16\pi}\frac{\left(n\beta\,\tilde{v}_0\right)^2}{\sqrt{1 + n\beta\,\tilde{v}_0}}\left(1 + \frac{1-\delta^2}{\left(\delta + \sqrt{1 + n\beta\,\tilde{v}_0}\right)^2}\right).$$

Решая (4), находим критические значения n_c и β_c с точностью до линейных по ε членов:

$$n_c = n_0 + \varepsilon n_1 + \ldots, \quad \beta_c = \beta_0 + \varepsilon\beta_1 + \ldots,$$

где

$$n_1 = \frac{4}{3}n_0\left(-1 + \frac{1}{\delta^2} - \frac{1-\delta^2}{\left(\delta + \sqrt{3}\right)^2} + \frac{\sqrt{3}}{2}\left(8\delta - 5\sqrt{3}\right)\frac{1-\delta^2}{\left(\delta + \sqrt{3}\right)^4}\right), \tag{15}$$

$$\beta_1 = \frac{1}{3}\beta_0\left(5 - \frac{2}{\delta^2} + \left(5\delta + 3\sqrt{3}\right)\frac{1-\delta^2}{\left(\delta + \sqrt{3}\right)^3}\right). \tag{16}$$

Анализ выражений (15) и (16) показывает, что появление потенциальной ямы в результате учета слагаемого $-B\exp(-br)$, обусловливающего притяжение, приводит к увеличению критической плотности n_c при $\delta < 1$ и критической температуры T_c при $\delta < \delta_0 \cong 0{,}608$. На промежутке $(\delta_0; 1)$ картина меняется – поправка β_1 становится положительной (критическая температура уменьшается), как и n_1. При $\delta > 1$ величины n_1 и β_1 имеют разные знаки, т.е. n_c уменьшается вместе с T_c.

Считаю приятным долгом поблагодарить А.Ю. Захарова за интерес к работе и обсуждение результатов.

1. *A.Yu. Zakharov*, Phys. Lett. **A147**, 442 (1990).
2. *А.Ю.Захаров, И.К Локтионов*, в сб.: Электронное строение и свойства тугоплавких соединений и металлов, ИПМ НАН Украины, Киев (1995).
3. *А.Ю.Захаров, И.К Локтионов, Я.И. Грановский,* ТВТ **35**, 367 (1997).
4. *Д.Н. Зубарев*, ДАН СССР **35**, 757 (1954).
5. *А.Ю.Захаров*, в кн.: Тез. докл. VI школы-семинара “Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий”, Ин-т неорганической химии СО РАН, Новосибирск (1992), с. 132–133.
6. *Г. Стенли*, Фазовые переходы и критические явления, Мир, Москва (1973).

I.K.Loktionov

CRITICAL PARAMETERS OF ONE-COMPONENT CLASSICAL SYSTEMS WITH PAIRED POTENTIALS OF INTERACTION

A correlation between critical parameters of classical one-component systems and characteristics of paired interatomic potential assuming the expansion into a Fourier series has been established. It is shown that in some special cases the problem can be solved analytically.