

И. П. БАЗАРОВ

**МЕТОД МОДИФИЦИРОВАННОГО САМОСОГЛАСОВАННОГО  
ПОЛЯ В ТЕОРИИ ЖИДКОСТИ И ГАЗА**

Получено выражение для свободной энергии пространственно однородной фазы в приближении самосогласованного поля и показано, что в применении к жидкости и газу метод модифицированного самосогласованного поля дает результаты, верные качественно и по порядку величины.

В предыдущей работе [1] на основе анализа уравнения с самосогласованным полем была установлена его применимость в теории кристалла и непригодность в теории жидкости и газа. В настоящей работе мы рассмотрим методом модифицированного самосогласованного поля пространственно однородную фазу, выясним физический смысл ветвящихся решений исходного уравнения и найдем критерий критического перехода.

**Введение**

Уравнение с самосогласованным полем для пространственной плотности  $\rho(q)$  распределения частиц с парным потенциалом взаимодействия  $\Phi(|q-q'|)$  (см. [1])

$$\ln \{\lambda \rho(q)\} = -\frac{1}{\theta} \int \Phi(|q-q'|) \rho(q') dq' \quad (1)$$

имеет при всех температурах пространственно однородное решение  $\rho_0 = \frac{1}{V} \ln \frac{N}{V}$  ( $N$  — число частиц в объеме  $V$ ,  $\lambda$  — нормировочная постоянная функции  $\rho(q)$ ).

Это решение, как известно из теории нелинейных интегральных уравнений, является единственным при достаточно малых значениях параметра  $\frac{1}{\theta}$ , т. е. при достаточно высоких температурах  $\theta$ . При значениях параметра больше некоторой критической величины  $\frac{1}{\theta_0}$  появляются решения, близкие к  $\rho_0 = \text{const}$ , или, как говорят, ветвящиеся решения. Метод отыскания ветвлений от известного решения нелинейного интегрального уравнения был впервые дан Ляпуновым [2] в его работах по фигурам равновесия вращающейся жидкости и позднее развивался Шмидтом, Гаммерштейном [3], Назаровым [4] и др. [5].

В работах [6, 7, 8] определялись ветвящиеся решения от распределения с равномерной плотностью как нелинейного уравнения (1), так и уравнения (1), исправленного на корреляцию плотности в соседних объемах и на непроницаемость частиц [6]. Следуя Гаммерштейну—Назарову, в уравнение (1) подставляются разложения

$$\begin{aligned} \rho(q) &= \rho_0 + \sqrt{\theta_0 - \theta} \rho_1(q) + (\theta_0 - \theta) \rho_2(q) + \dots, \\ \lambda &= \lambda_0 + \sqrt{\theta_0 - \theta} \lambda_1 + (\theta_0 - \theta) \lambda_2 + \dots, \\ \frac{1}{\theta} &= \frac{1}{\theta_0} + \frac{\theta_0 - \theta}{\theta_0^2} + \dots \end{aligned} \quad (2)$$

Собирая члены при одинаковых степенях  $\sqrt{\theta_0 - \theta}$ , получаем систему уравнений:

$$\begin{aligned} \ln \lambda_0 \rho_0 &= -\frac{\rho_0 U_0}{\theta_0}, \quad U_0 = \int \Phi(|q - q'|) \rho_0(q') dq', \\ \rho_1(q) + \frac{\rho_0}{\theta_0} \int \Phi(|q - q'|) \rho_1(q') dq' &= -\frac{\lambda_1}{\lambda_0} \rho_0, \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \quad (3)$$

и

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \int \rho_0 dq &= 1, \quad \rho_0 = \frac{N}{V}; \\ \int \rho_1(q) dq &= 0; \\ &\dots \dots \dots \end{aligned}$$

Критическая величина параметра  $\frac{1}{\theta_0}$  находится как первое собственное значение однородного уравнения (3):

$$\psi(q) + \frac{\rho_0}{\theta} \int \Phi(|q - q'|) \psi(q') dq' = 0. \quad (4)$$

Это уравнение имеет непрерывный спектр собственных значений, поэтому в качестве необходимого дополнительного условия приходится задавать вид предполагаемого решения.

При требовании периодичности решения, т. е. при отыскании решения в виде

$$\psi(q) = c \exp \{i(k, q)\}$$

в работах [6, 7, 8] получен критерий возникновения таких решений, и этот критерий рассматривается как начало кристаллизации, а само распределение плотности с периодической слагающей принимается за кристаллическое состояние.

При этом в работах [7, 8] найденные периодические решения отождествляются с кристаллом, в работе же [6] выражается сомнение по поводу такого отождествления\*.

\* Полученные в работе [6] периодические решения сравниваются с опытом и показывается, что для аргона и ртути теоретически вычисленная температура кристаллизации находится в удовлетворительном согласии с известной из эксперимента. В монографии [9] это удовлетворительное согласие теории с экспериментом приводится как аргумент правильности развиваемой в [6] теории кристаллизации.

Мы не только разделяем это сомнение, но и перед тем как в последующей статье развить теорию плавления кристаллов покажем здесь, что возникновение при некоторой температуре у уравнения с самосогласованным полем (1) (или у его исправленного аналога) периодических решений, установленных в работах [6, 7, 8], не имеет никакого отношения к началу фазового перехода жидкость—кристалл, т. е. к кристаллизации, а сами эти решения не соответствуют кристаллическому состоянию.

Такой результат следует как из самих работ [6, 7, 8], так и из хорошо известных фактов.

1. Согласно работе [6], в области температуры кристаллизации свободная энергия системы с найденным периодическим распределением плотности меньше ее свободной энергии при однородном распределении. Этим установлено, что в развиваемой теории при кристаллизации нет сосуществования жидкой и кристаллической фаз, которое является главной особенностью процесса кристаллизации и плавления. Отсюда следует, что появление при некоторой температуре периодической составляющей у функции распределения плотности не имеет отношения к началу кристаллизации, а удовлетворительное согласие для аргона и ртути теоретически вычисленной температуры кристаллизации с известной из эксперимента нельзя рассматривать как подтверждение такой теории фазового перехода жидкость—кристалл.

2. В работах [7, 8] начало кристаллизации рассматривается как появление у уравнения (1) периодического решения с бесконечно большим периодом ( $k \rightarrow 0$ ). Это означает, что процесс кристаллизации жидкости в большом сосуде начинается с того, что в одной половине сосуда система приобретает меньшую плотность, в другой половине — большую плотность; по мере дальнейшего понижения температуры происходит непрерывное уменьшение периода такого расслоения системы, потом появляется расслоение с двумя периодами\* и т. д. С таким представлением о процессе кристаллизации трудно согласиться.

Найденный в работах [7, 8] критерий возникновения периодических решений у уравнения (1) имеет, как мы увидим, определенный физический смысл, но он не является критерием кристаллизации, как утверждается в этих работах.

Выбор же за начало кристаллизации появления второго корня периодичности распределения плотности, как принято в [6], соответствует не кристаллизации, а границе устойчивости пространственно однородной фазы.

3. Согласно работам [6, 7, 8] решения с периодической плотностью возникают непрерывно из решений с однородной плотностью. Это означает, что в противоречии с опытом теплота кристаллизации равна нулю. Отсюда следует, что найденные в работах [6, 7, 8] периодические решения уравнения (1) не имеют никакого отношения к кристаллу, для получения которого, как известно, необходимо у жидкости обязательно отнять некоторое количество скрытой теплоты.

4. В работах [6, 7, 8] устанавливается, что разность плотностей кристалла и жидкости вблизи температуры кристаллизации  $T_0$  определяется величиной  $\sqrt{T_0 - T}$ . В действительности же такой температурной зависимости для разности плотностей этих фаз не существует. Отсюда

\* В работе [6], в отличие от работ [7, 8], за начало кристаллизации принимается температура, при которой появляется второй корень периодического распределения плотности и эта температура, согласно [6], для аргона и ртути находится в удовлетворительном согласии с известной из эксперимента.

также следует, что полученные в работах [6, 7, 8] периодические решения уравнения (1) не имеют отношения к кристаллу.

Возникает вопрос — каков действительный смысл этих и вообще ветвящихся решений уравнения с самосогласованным полем?

### § 1. Физический смысл ветвящихся решений уравнения с самосогласованным полем. Свободная энергия пространственно однородной фазы

Уравнение с самосогласованным полем допускает любое пространственно однородное распределение частиц при произвольных температурах. Обращаясь к термодинамике или опыту, мы с неизбежностью приходим к выводу, что возможное для данной системы из  $N$  частиц при разных температурах любое пространственно однородное решение уравнения с самосогласованным полем соответствует состоянию вещества выше критической температуры. Действительно, только при таких температурах, как известно, у системы можно изменять удельный объем от очень малого до очень большого значения, так что ни при каких давлениях невозможно существование жидкости в равновесии с паром. Поэтому появление при некоторой температуре  $T_0$  у уравнения (1) около решения с однородной плотностью нового решения указывает на то, что при этой температуре состояние системы с равномерной плотностью находится на границе устойчивости  $\left(\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0\right)$ , а непрерывное возникновение ветвящегося решения (как это предполагается в методе ветвлений) около данного устойчивого пространственно однородного означает, что при уменьшении температуры ниже  $T_0$  это состояние с однородной плотностью становится неустойчивым и система непрерывно переходит в новое устойчивое состояние с неоднородной плотностью. Но непрерывный переход системы из устойчивого состояния с пространственно однородной плотностью в состояние с неоднородной плотностью возможен лишь при критическом переходе, при котором не только  $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0$ , но и  $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0$  и когда (при наличии бесконечно малого внешнего поля) вверху сосуда будет вещество с одной плотностью (газ), а внизу — с иной (жидкость). Следовательно, начало ветвления решений уравнения с самосогласованным полем около пространственно однородного физически соответствует критическому переходу\*.

Этот результат получен из физических соображений, однако его можно установить и исходя из найденного в [1] выражения для функционала свободной энергии и уравнения с самосогласованным полем. Запишем уравнение (1) в виде

$$\rho(q) = \lambda \exp\left\{-\frac{u(q)}{\theta}\right\}, \quad (5)$$

$$u(q) = \int \Phi(|q - q'|) \rho(q') dq'. \quad (6)$$

Умножив (6) на  $\rho(q)$  и интегрируя по  $q$ , с помощью (5) находим

$$\int u(q) \exp\left\{-\frac{u(q)}{\theta}\right\} dq = \lambda \int \Phi(|q - q'|) \exp\left\{-\frac{u(q) + u(q')}{\theta}\right\} dq dq'.$$

\* Поскольку уравнение с самосогласованным полем неудовлетворительно для газа и жидкости, то начало ветвления его решений физически лишь соответствует критическому переходу, но не определяет этот переход, что непосредственно видно из (10) (см. также [11]).

Подставляя сюда вместо  $\lambda$  ее значение из условия нормировки  $\int \rho(q) dq = N$ , замечаем, что два последних члена в найденном [1] выражении функционала свободной энергии (формула (11) работы [1]) являются подобными; складывая их, находим следующее выражение для свободной энергии равновесной системы:

$$F = -N\theta \ln \frac{e}{N} \int e^{-\frac{u(q)}{\theta}} dq - \frac{N}{2} \cdot \frac{\int u(q) e^{-\frac{u(q)}{\theta}} dq}{\int e^{-\frac{u(q)}{\theta}} dq}, \quad (7)$$

где  $u(q)$  определяется уравнением (6).

Найдем  $\rho(q)$  и  $u(q)$  в случае пространственно однородного решения уравнения (6). Если  $\rho(q) = A = \text{const}$ , то

$$u(q) = A \int \Phi(|q - q'|) dq' = A \int \Phi(|q|) dq,$$

$$\rho(q) = \lambda \exp \left\{ -\frac{A}{\theta} \int \Phi(|q|) dq \right\} = A,$$

$$\int \rho(q) dq = \lambda V \exp \left\{ -\frac{A}{\theta} \int \Phi(|q|) dq \right\} = AV = N,$$

откуда

$$A = \frac{N}{V}, \quad \lambda = \frac{N}{V} \exp \left\{ \frac{N}{\theta V} \int \Phi(|q|) dq \right\}$$

и, следовательно,

$$\rho_0(q) = \frac{N}{V}, \quad u(q) = \frac{N}{V} \int \Phi(|q|) dq.$$

Подставив (8) в (7), получим свободную энергию (ее конфигурационную часть) пространственно однородной системы (реальный газ или жидкость):

$$F = -N\theta \ln \frac{eV}{N} + \frac{N^2}{2V} \int \Phi(|q|) dq. \quad (9)$$

Дифференцируя (9) по объему, найдем термическое уравнение состояния пространственно однородной фазы в приближении самосогласованного поля:

$$p = \frac{N\theta}{V} + \frac{N^2 I}{2V^2}, \quad (10)$$

где

$$I = \int \Phi(|q|) dq.$$

Анализ этого уравнения дается в [11].

Из (10) видно, что уравнением состояния идеального газа ( $\Phi(|q|) = 0$ ) является хорошо известное уравнение Клапейрона, т. е. для идеального газа уравнение с самосогласованным полем является точным. Это и естественно, так как в этом случае условие мультипликативности бинарной функции распределения выполняется точно, а вопрос о дефекте уравнения с самосогласованным полем совсем не возникает.

## § 2. Критический переход и вопрос о применении метода самосогласованного поля в теории жидкости и газа

Коэффициент устойчивости однородного распределения плотности, очевидно, равен

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{N\theta}{V^2} - \frac{N^2}{V^3} \int \Phi(|q|) dq. \quad (11)$$

Это распределение будет на границе устойчивости, и при дальнейшем понижении температуры система непрерывно перейдет в состояние с неоднородной плотностью, если она находится в критическом состоянии с параметрами  $T_k$ ,  $V_k$ ,  $\rho_k$ , в котором  $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_k} = 0$ . Из (11) находим критерий критического перехода

$$T_k = -\frac{\rho_k}{k} \int \Phi(|q|) dq, \quad (12)$$

который в точности совпадает с критерием кристаллизации Власова [8].

Как видно из (12), при критическом переходе системы между ее частицами должны превалировать силы притяжения:

$$I = \int \Phi(|q|) dq < 0. \quad (13)$$

Таким образом, ветвление решений уравнения с самосогласованным полем около решения с однородной плотностью физически соответствует критическому переходу вещества из закритической области в докритическую, а температура появления ветвлений есть критическая температура  $T_k$ . Критерий «кристаллизации» Власова в действительности имеет смысл критерия критического перехода\*.

Если под плотностью распределения  $\rho$  понимать не распределение атомов, а распределение, например, намагниченности, то ветвление решения соответствующего самосогласованного уравнения около равномерного распределения будет соответствовать непрерывному переходу магнетика из парамагнитного состояния в ферромагнитное в точке Кюри, т. е. фазовому переходу второго рода.

Таков физический смысл математического понятия ветвления решений и самих ветвящихся решений уравнения с самосогласованным полем. Нетрудно видеть, что приведенные во введении соображения о том, что найденные в работах [6, 7, 8] периодические решения уравнения (1) не имеют отношения к кристаллизации и кристаллу, находятся в полном соответствии с таким пониманием смысла ветвящихся решений уравнения (1) около решения с однородной плотностью. Возникновение

\* Как известно, спинополь (кривая, определяемая уравнением  $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0$ ) отделяет устойчивые состояния системы от неустойчивых (в которых она реально существовать не может), а область между спинополью и бинополью (линией фазового равновесия, определяемой из равенства химических потенциалов сосуществующих фаз) представляет состояния устойчивости только в отсутствии второй фазы и называется областью метастабильных состояний. При прохождении системы из области устойчивых состояний через спинополь ее состояние с однородной плотностью невозможно и она скачком переходит в устойчивое двухфазное состояние. В критической точке спинополь и бинополь имеют как на диаграмме  $V, p$ , так и на диаграмме  $S, T$  общую касательную, а параметры обеих фаз совпадают. Поэтому лишь при прохождении через критическое состояние (из закритической области) возможен непрерывный переход от однофазной к двухфазной системе. Именно этому переходу соответствует математическая теория ветвлений решений уравнения с самосогласованным полем.

кристалла из жидкости, как и вообще фазовые переходы первого рода, принципиально нельзя получить методом ветвлений.

Развиваемые здесь представления о физическом смысле ветвящихся решений уравнения с самосогласованным полем приводят к возможности существования при больших давлениях критической точки на кривой равновесия двух кристаллических модификаций одного и того же вещества с одинаковой симметрией, но с разными периодами решетки. В самом деле, в [1] было показано, что уравнение (1) при  $\theta=0$  имеет кристаллические решения, с периодом, определяемым из минимума энергии.

При большом внешнем давлении эти решения тем более сохраняются даже при достаточно высокой температуре; при этом период определяется из минимума свободной энергии. Ветвление решений уравнения (1) при некоторых значениях давления и температуры около известного периодического\*, согласно изложенной идеологии, будет тогда, когда состояние вещества с одним периодом во всем пространстве, начиная с этих  $\rho'_k$  и  $\theta'_k$ , будет находиться на границе устойчивости и система переходит в состояние с двумя разными периодами, которым соответствуют находящиеся в равновесии две кристаллические полиморфные модификации. В самом состоянии ветвления решений  $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\theta'_k} = 0$ , что представляет собой полиморфную критическую точку, в которой кончается кривая фазового превращения первого рода одной кристаллической модификации вещества в другую кристаллическую модификацию с одинаковой симметрией решетки, но разными периодами.

По нашему мнению, этому выводу теории соответствует полиморфное превращение церия, единственное в настоящее время известное фазовое превращение первого рода [12], при котором происходит изменение постоянной кристаллической решетки, но сохраняется ее симметрия (обе модификации  $\alpha$  и  $\alpha'$  церия имеют кубическую гранецентрированную решетку). При этом тепловой эффект и разность объемов  $\alpha$ - и  $\alpha'$ -фаз уменьшаются, приближаясь (в пределах точности эксперимента) к нулю, когда температура и давление достигает соответственно значений  $t=280^\circ\text{C}$ ,  $p=18\,500\text{ кг/см}^2$ .

Для определения критической температуры необходимо в (17) провести устранение дефекта уравнения с самосогласованным полем, поэтому критическая температура системы жидкость—пар равна

$$T_k = - \frac{4\pi\rho_k}{k} \int_d^\infty \Phi(r) r^2 dr, \quad (14)$$

где  $d$  — параметр обрезания потенциала в окрестности нуля, значение которого приходится выбирать из дополнительных физических соображений, причем для разных величин оно разное [11].

Поэтому для пространственно однородной системы необходима регуляризация метода самосогласованного поля на малых расстояниях. Этот вопрос будет рассмотрен в другой работе. Пока же мы вносим лишь то улучшение метода самосогласованного поля, что устраняем его дефект, обрезая потенциал в нуле на некотором расстоянии  $d$ , подбирая его в случае жидкости и газа из тех или иных дополнительных физических соображений.

\* О ветвлении решений уравнения (1) около периодического см. [8].

Из приведенного в настоящей работе рассмотрения видно, что такой модифицированный метод самосогласованного поля в применении к жидкости и газу не является количественно точным и что его применение к этим системам дает результаты, верные качественно и по порядку величины.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Базаров И. П. «Вестн. Моск. ун-та», сер. физ., астрон., № 5, 1966.
2. Ляпунов А. Известия Академии Наук. Петербург, 1906.
3. Hammerstein A. Acta Math., 54, 1929.
4. Назаров Н. Нелинейные интегральные уравнения типа Гаммерштейна, 1941.
5. Lichtenstein L. Vorlesungen über einige Klassen nichtlinearen Integralgleichungen. Berlin, 1931.
6. Тябликов С. В. ЖЭТФ, 17, 386, 1947.
7. Власов А. А. ЖЭТФ, 18, 840, 1948.
8. Власов А. А. Теория многих частиц. М., ГИТТЛ, 1950.
9. Френкель Я. И. Статистическая физика. Изд-во АН СССР, 1948, стр. 513.
10. Боголюбов Н. Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. М., ГИТТЛ, 1947.
11. Базаров И. П. «Журн. физ. химии», 15, № 11, 2776, 1966.
12. Понятовский Е. Г. ДАН СССР, 120, 1021, 1958.

Поступила в редакцию  
1. 6 1965 г.

Кафедра  
теоретической физики