КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

УДК 536.75

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ОДНОРОДНОЙ ФАЗЫ В ПРИБЛИЖЕНИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПО СТЕПЕНЯМ ПЛОТНОСТИ

И. П. Базаров, П. Н. Николаев

(*кафедра квантовой статистики и теории поля*)

Предложено на основе развитого авторами метода аналитическое выражение для уравнения состояния. Анализируется поведение системы частиц с потенциалом взаимодействия Ленарда—Джонса вблизи критической точки.

Для описания однородной фазы, а также фазового перехода газ—жидкость предложено много уравнений состояния [1]. Они варьируются от достаточно простых до очень сложных, полученных на основе использования различных вариантов теории возмущений [2]. При этом удается достичь хорошего согласия теории с экспериментом. Правда, для описания поведения вблизи критической точки необходимо использовать специальные методы [3].

Вместе с тем остается открытым вопрос о получении уравнения однородного состояния вещества, справедливого в широкой области изменения термодинамических параметров и удовлетворяющего известным асимптотическим соотношениям. Немаловажной является и возможность представить это уравнение в аналитическом виде, что удобно при технических расчетах [4].

Указанным выше свойствам могло бы удовлетворять уравнение состояния, полученное при разложении свободной энергии по степеням плотности: оно имеет удобный вид, ясен принцип вычисления коэффициентов разложения, полученные результаты находятся в согласии с экспериментальными данными. Вместе с тем это уравнение имеет малую скорость сходимости, т. е. для получения достаточно точного уравнения состояния необходимо вычислить значительное число коэффициентов разложения. Для реалистических потенциалов взаимодействия эта задача не всегда выполнима (для потенциала Ленарда—Джонса известно лишь пять первых коэффициентов разложения) [5].

Возникшую проблему ускорения сходимости рядов теории возмущений предлагается решать методом, введенным в работе [6]. В [7] предложено решение этой задачи на основе учета асимптотического поведения статистического интеграла при больших температурах. Получено хорошее согласие теории и эксперимента. Вместе с тем не удается найти уравнение состояния в достаточно компактном аналитическом виде. В данной работе в качестве базовой функции (основного, или нулевого, приближения) предлагается взять приближение идеального газа, что, как будет показано ниже, приводит к уравнению состояния, хорошо описывающему экспериментальные данные. При этом оно имеет простую аналитическую форму.

Итак, рассмотрим систему N частиц, находящихся в объеме V при температуре T. Свободная энергия системы будет равна

$$F=-\Theta \ln Q,$$

где

$$Q=\frac{1}{N!}\int \exp\left\{-\frac{1}{\Theta}U_N\right\} dq_1\dots dq_N,$$

U_N — потенциал взаимодействия системы N частиц, $\Theta=kT$, k — постоянная Больцмана.

Разложение свободной энергии по степеням плотности представимо в виде

$$F=F_0+\Theta\left(B_2\rho+\frac{1}{2}B_3\rho^2+\dots\right)$$

(B_i — вириальные коэффициенты, ρ — плотность), F_0 — свободная энергия идеального газа.

Отсюда уравнение состояния имеет вид

$$p = \Theta\rho + \Theta\,(B_2\rho^2 + B_3\rho^3 + \ldots). \tag{1}$$

В предлагаемом подходе [6] свободную энергию ищем в форме

$$F = F_0 - \Theta m \ln(1 - b_2\rho - b_3\rho^2 - \ldots), \tag{2}$$

где $m = z/2$, z — эффективное число ближайших соседей. Имея выражение для свободной энергии (2), найдем термическое уравнение состояния:

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_\Theta = \Theta\rho + \Theta m\,\frac{b_2\rho^2 + 2b_3\rho^3 + \ldots}{1 - b_2\rho - b_3\rho^2 + \ldots}. \tag{3}$$

Коэффициенты разложения b_i связаны с B_i соотношениями

$$b_2 = B_2/m,$$

$$b_3 = B_3/2m - \frac{1}{2}\,(B_2/m)^2,$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Уравнение (3) достаточно хорошо описывает поведение вещества уже при учете коэффициентов разложения b_2 и b_3 при температурах выше критической. При приближении к критической точке и при температурах ниже критической, как показали наши расчеты, оно описывает фазовый переход жидкость—газ, как и уравнение (1), при этом имеет место улучшение согласия теории и эксперимента. В таблице приведены значения параметров критической точки для ксенона, у которого вклад квантовых эффектов по сравнению с остальными инертными газами минимален, а также рассчитанные значения критических параметров на основе уравнений (1) и (3) при учете трех коэффициентов разложения включительно. Здесь $b = (2/3)\pi\sigma^3$; σ, ε — параметры потенциала Ленарда—Джонса

Критические параметры	Xe	(1)	(2)
Θ/ε	1,3	1,4	1,3
b/v	0,66	0,78	0,64
pv/Θ	0,29	0,33	0,28

$$\Phi(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right],$$

$m = 12/2 = 6$.

Мы видим, что использование предложенного способа улучшения сходимости рядов теории возмущений дает существенное улучшение в соответствии теоретических и экспериментальных данных. Тот факт, что уже трех коэффициентов разложения достаточно для описания состояния вещества, имеет особенно важное значение для сложных молекул, где расчет последующих коэффициентов разложения сильно затруднен.

Рассмотрение поведения вещества вблизи критической точки традиционным образом мы считаем допустимым в том смысле, что хотя в самой критической точке имеет место особенность, характер которой до сих пор не до конца ясен, тем не менее вне некоторой малой окрестности этой точки уравнение состояния есть аналитическая функция, допускающая разложение в ряд по степеням плотности. При этом чем больше членов ряда разложения мы берем, тем меньше область, где имеет место значительное расхождение точного и приближенного значений. При улучшении сходимости рядов уже небольшое количество членов разложения приводит к значительному сокращению этой области [8]. Следует отметить, что расхождение касается в основном дифференциальных характеристик высших порядков. Это в принципе объяснимо: особая точка локальна и ее местонахождение на фазовой диаграмме можно найти и не прибегая к точному решению, хотя правильную асимптотику уравнения состояния вблизи этой точки определяют лишь исходя из точного решения, пусть даже для модельных систем.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., 1961. [2] Зеленер Б. В., Норман Г. Э., Филинов В. С. Теория возмущений и псевдопотенциал в статистической термодинамике. М., 1981.

[3] Ма И. Современная теория критических явлений. М., 1980. [4] Hemmer P. C., Stell G. // J. Chem. Phys. 1990. **93**, N 11. P. 8220. [5] Крокстон К. А. Физика жидкого состояния. М., 1978. [6] Базаров И. П., Николаев П. Н. // ДАН СССР. 1987. **296**, № 2. С. 321. [7] Базаров И. П., Николаев П. Н. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1988. **29**, № 4. С. 8. [8] Basarov I. P., Nikolaev P. N. Theory of many-particle sistems. N. Y., 1989.

Поступила в редакцию 24.04.91

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1992. Т. 33, № 2

УДК 539.1.01

ТОЧНОЕ РЕШЕНИЕ ДЛЯ СВЕТОВОЙ ОБОЛОЧКИ В ТЕОРИИ ТИПА РТГ

А. А. Власов

(*кафедра квантовой теории и физики высоких энергий*)

Найдено точное непрерывное решение для световой оболочки в теории типа РТГ. Показано, что это решение явно нестатично, как и должно быть для любой теории типа РТГ.

Можно считать, что нестатичность внешнего сферически симметричного гравитационного поля в РТГ является установленным фактом [1]. Тем не менее всегда интересно проследить на точном непрерывном решении уравнений, как эта нестатичность возникает. В данной работе мы приведем такое точное решение уравнений теории типа РТГ (напомним, что теории типа РТГ различаются выбором дополнительного ковариантного векторного уравнения, связывающего метрики пространства Минковского γ_{ij} и эффективного искривленного пространства g_{ij}).

Рассмотрим сжимающуюся из бесконечности в первоначально плоском пространстве-времени сингулярную сферически симметричную световую оболочку. Так как никакая информация не может распространяться быстрее скорости света, то внутри такой оболочки до достижения ею центра $\rho=0$ гравитационное поле отсутствует и метрика в этой области равна метрике плоского пространства-времени:

$$ds^2_- = dt^2 - d\rho^2 - \rho^2\, d\Omega^2 = \gamma_{ij}(\xi)\, d\xi^i\, d\xi^j.$$

В координатах пространства Минковского t и ρ уравнение движения световой оболочки есть

$$d\rho/dt = -1,$$

что дает

$$\rho = t_0 - t. \tag{1}$$

Вне световой оболочки метрика пространства-времени соответствует искривленному пространству и в переменных τ и r может быть приведена к шварцшильдову виду:

$$ds^2_+ = d\tau^2 A - dr^2/A - r^2\, d\Omega^2 = g_{ij+}(x)\, dx^i\, dx^j,$$

$A = 1 - 2m/r$, m — полная масса-энергия световой оболочки.

В переменных τ и r уравнение движения оболочки есть

$$dr/d\tau = -A,$$

что дает

$$r + 2m \ln|r - 2m| = \tau_0 - \tau.$$

На границе световой оболочки внутренняя и внешняя метрики должны совпадать (условие сшивки; для световой оболочки оно обсуждается, к примеру, в [2] и цитируемых в ней других работах):

$$\gamma_{ij}(\xi) = \frac{\partial x^m}{\partial \xi^i}\frac{\partial x^n}{\partial \xi^j} g_{mn+}(x). \tag{2}$$