

УДК 536.75

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ ТВЕРДЫХ СФЕР ДЛЯ ОДНОРОДНЫХ СТАБИЛЬНОЙ И МЕТАСТАБИЛЬНОЙ ФАЗ

П. Н. Николаев

(кафедра квантовой статистики и теории поля)

Получено аналитическое уравнение состояния системы твердых сфер, которое описывает данные машинного эксперимента в пределах его точности для однородных стабильной и метастабильной фаз. Данное уравнение также воспроизводит все известные на настоящее время вириальные коэффициенты системы твердых сфер — до B_8 включительно.

1. Введение

Система твердых сфер широко используется в качестве простейшей модели молекулярных жидкостей [1]. Развитие возможностей вычислительной техники позволило использовать эту модель в качестве базовой в теории возмущений для молекулярных жидкостей как простых, так и сложных [2, 3]. Исследование системы твердых сфер важно и само по себе для решения ряда принципиальных вопросов, в частности для описания метастабильных состояний [4].

Получение уравнений состояния системы твердых сфер обычно базируется на вириальном разложении, т. е. на асимптотическом поведении давления системы p при $\rho \rightarrow 0$ (ρ — плотность числа частиц):

$$\frac{pV}{kT} = \rho + B_2\rho^2 + B_3\rho^3 + B_4\rho^4 + B_5\rho^5 + \dots, \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, B_i — вириальные коэффициенты, V — объем системы. В настоящее время для системы твердых сфер известны первые восемь вириальных коэффициентов [5]. В единицах объема, приходящегося на одну частицу при плотной упаковке, $v_0 = 1/\rho_0$ ($v_0 = \sigma^3/\sqrt{2}$, σ — диаметр твердых сфер), они равны:

$$\begin{aligned} B_2 &= 2,961922 v_0, \\ B_3 &= 5,483113 v_0^2, \\ B_4 &= 7,456350 v_0^3, \\ B_5 &= (8,48557 \pm 0,00008) v_0^4, \\ B_6 &= (8,85 \pm 0,01) v_0^5, \\ B_7 &= (8,83 \pm 0,05) v_0^6, \\ B_8 &= (8,64 \pm 0,20) v_0^7. \end{aligned} \quad (2)$$

Из простых аналитических аппроксимаций наиболее эффективным оказалось уравнение Карнахана—Старлинга [6], полученное на основе аппроксимации вириальных коэффициентов простой формулой:

$$B_n = (n^2 + n - 2) b_0^{n-1}, \quad (3)$$

где $b_0 = \pi\sigma^3/6$ (четверть второго вириального коэффициента). Оно имеет вид

$$Z = \frac{pV}{NkT} = (1 + y + y^2 - y^3)/(1 - y)^3, \quad (4)$$

где $y = b_{0p}$.

В работе [7] предложено обобщение метода Карнахана—Старлинга на основе введения интерполяционной формулы, точно воспроизводящей вириальные коэффициенты. В переменных y это дает при учете вириальных коэффициентов до B_4 включительно следующее соотношение:

$$Z = \frac{1 + y + y^2 - 0,6352y^3}{(1 - y)^3}, \quad (5)$$

а в переменных $x = v_{0p}$ при тех же условиях

$$Z = \frac{1 - 0,038078x - 0,40265x^2 - 1,1072x^3}{(1 - x)^3}. \quad (6)$$

Уравнения (5) и (6) хотя и лучше воспроизводят вириальные коэффициенты, тем не менее при больших плотностях хуже согласуются с экспериментом, нежели (4).

Начиная с работы Ри и Гувера [8] стал широко использоваться метод аппроксимант Паде для ускорения сходимости степенного вириального ряда. Для сжимаемости аппроксиманту Паде определяют следующим образом:

$$P(n, m) = \sum_{i=1}^n a_i \rho^{i-1} / \sum_{i=1}^m b_i \rho^{i-1},$$

где $a_1 = B_2$, $b_1 = 1$, n и m — целые числа, а остальные a_i и b_i определяются на основе соответствия (6) при $\rho \rightarrow 0$ вириальному разложению для $n + m$ вириальных коэффициентов. Метод аппроксимант Паде используется как для улучшения согласия теоретических и экспериментальных данных, так и для предсказания величины вириальных коэффициентов, которые неизвестны численно. В настоящее время наряду с известными вириальными коэффициентами (2) достаточно точно известны предсказанные на основе метода аппроксимант Паде вириальные коэффициенты B_9 и B_{10} [5]:

$$B_9/B_2^9 = 0,00142, \quad B_{10}/B_2^{10} = 0,00047.$$

До настоящего времени остается проблема получения простого аналитического выражения для уравнений состояния системы твердых сфер, которые воспроизводили бы все известные точные характеристики. Решению данной задачи и посвящена настоящая статья.

2. Метод ускоренной сходимости

В [9] был предложен метод ускоренной сходимости рядов теории возмущений, который в данной работе мы конкретизируем для решения поставленной задачи.

Пусть F — свободная энергия системы и

$$F = -\ln Q, \quad (7)$$

где Q — статистический интеграл системы. Согласно [9] перепишем (7) в виде

$$F = F_0 - NkTm \ln \tilde{q}(T, V), \quad (8)$$

где $F_0 = -NkT \ln Q_0$ — свободная энергия идеального газа (Q — статистический интеграл идеального газа), $q = (Q/Q_0)^{1/Nm}$ — определяемая функция, m — эффективное число ближайших соседей. Таким образом, в качестве нулевого приближения мы выбираем идеальный газ.

Учитывая, что свободная энергия системы твердых сфер имеет сингулярность при $x=1$, выберем q равным

$$q = 1 - x. \quad (9)$$

Это соответствует асимптотическому поведению F при больших плотностях. Величину m ищем в виде разложения в ряд по степеням плотности с использованием аппроксимант Паде. Анализ фазовой диаграммы системы твердых сфер позволяет выбрать из всех возможных аппроксимант Паде для $m(x)$ как наиболее эффективную следующую:

$$m(x) = \frac{m_0}{1 - m_1x - m_2x^2 - m_3x^3 - m_4x^4 - \dots} \quad (10)$$

Подставляя (9) и (10) в (8), имеем

$$F = F_0 - \frac{NkTm_0}{1 - m_1x - m_2x^2 - m_3x^3 - m_4x^4 - \dots} \ln(1-x), \quad (11)$$

$$m_0 = B_2,$$

$$m_1 = (B_3 - B_2)/2,$$

$$m_2 = (B_4 - B_2)/3B_2 - B_3m_1/2B_2,$$

$$m_3 = (B_5 - B_2)/4B_2 - B_4m_1/3B_2 - B_3m_2/2B_2, \quad (12)$$

$$m_4 = (B_6 - B_2)/5B_2 - B_5m_1/4B_2 - B_4m_2/3B_2 - B_3m_3/2B_2,$$

$$m_5 = (B_7 - B_2)/6B_2 - B_6m_1/5B_2 - B_5m_2/4B_2 - B_4m_3/3B_2 - B_3m_4/2B_2,$$

$$m_6 = (B_8 - B_2)/6B_2 - B_7m_1/5B_2 - B_6m_2/4B_2 - B_5m_3/3B_2 - B_4m_4/2B_2 - B_3m_5/2B_2.$$

Соотношения (11), (10) и (12) полностью определяют свободную энергию системы и, таким образом, все ее термодинамические свойства.

3. Численные результаты

Подставляя (2) в (11), находим m . В результате для свободной энергии имеем

$$F = F_0 - 2,961922 NkT \ln(1-x) / (1 - 0,425600x - 0,111865x^2 - 0,005534x^3 + 0,006452x^4 + 0,003087x^5 + 0,000040x^6). \quad (13)$$

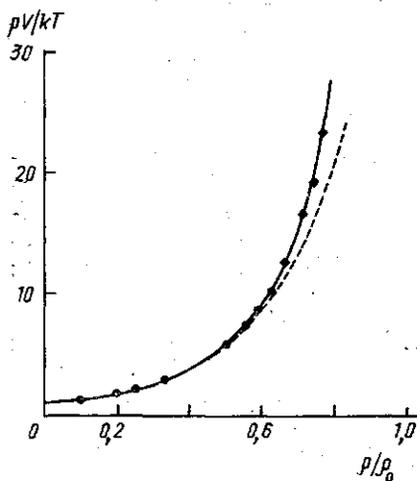
Из (13) находим выражение для сжимаемости:

$$Z = \frac{pV}{kT} = 1 + \frac{V}{kT} \frac{\partial F}{\partial V} = 1 + m(x) \left(\frac{x}{1-x} \right) - (0,425600x + 2 \cdot 0,111865x^2 + 3 \cdot 0,005534x^3 - 4 \cdot 0,006452x^4 - 5 \cdot 0,003087x^5 - 6 \cdot 0,000040x^6) \times m(x) \ln(1-x) / 2,961922. \quad (14)$$

Разлагая (13) в ряд по степеням плотности, можно найти выражения для девятого, десятого и более высоких вириальных коэффициентов:

$$B_9/B_2^8=0,00142,$$

$$B_{10}/B_2^9=0,000463.$$



На рисунке приведен график сжимаемости, рассчитанный по формуле (14) (сплошная линия). Здесь же изображены данные машинного эксперимента (обозначены кружками (из [10]) и квадратами (из [11])). Пунктиром изображена зависимость сжимаемости от плотности по вириальному разложению (1). Непосредственно видно, что для плотностей $0 \leq \rho/\rho_0 \leq 0,8$ теоретические данные, полученные в настоящей работе, полностью согласуются с данными машинного эксперимента в отличие от результатов вириального разложения даже при учете восьми вириальных коэффициентов.

4. Обсуждение

Полученное выражение для свободной энергии системы (13) воспроизводит все известные на настоящее время вириальные коэффициенты для системы твердых сфер, а также оценочные значения для B_9 и B_{10} . Найденное на его основе выражение для сжимаемости (14) описывает в пределах точности машинного эксперимента экспериментальные данные для системы твердых сфер для стабильной и метастабильной фаз.

Найденное выражение для свободной энергии имеет по сравнению с большинством других несомненное преимущество в том, что его можно обобщить на любое число известных вириальных коэффициентов. Кроме того, скорость сходимости данного ряда так высока, что уже при учете второго, третьего и четвертого вириальных коэффициентов выражение для свободной энергии воспроизводит все известные вириальные коэффициенты, т. е. до B_8 включительно, с точностью не хуже 1% и экспериментальные данные машинного эксперимента в пределах его точности. То есть свободная энергия

$$F=F_0-2,961922 NkT \ln (1-x)/(1-0,425600 x-0,111865 x^2)$$

дает уравнение состояния

$$Z=1+\frac{2,961922x}{(1-x)(1-0,425600x-0,111865x^2)}+\frac{(1,260594x+0,662671x^2) \ln (1-x)}{(1-0,425600x-0,111865x^2)^2},$$

превосходящее по точности широко известное уравнение Карнахана—Старлинга для стабильной и особенно для метастабильной фаз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Taylor M. P., Hentschke R., Herzfeld J. // Phys. Rev. Lett. 1989. 62, N 7. P. 800.

2. Barker J. A., Henderson D.//Rev. Mod. Phys. 1976. 48, N 4. P. 584.
3. Song Y., Mason E. A.//J. Chem. Phys. 1989. 91, N 12. P. 7840.
4. Maeso M. J., Solana J. P., Villar E.//J. Chem. Phys. 1991. 94, N 1. P. 551.
5. Janse van Rensburg E. J.//J. Phys. A: Math. Gen. 1993. 26, N 19. P. 4805.
6. Carnahan N. F., Starling K. F.//J. Chem. Phys. 1969. 51, N 2. P. 635.
7. Maeso M. J., Solana J. R.//J. Chem. Phys. 1993. 98, N 7. P. 5788.
8. Ree F. H., Hoover W. J.//J. Chem. Phys. 1964. 40, N 4. P. 939.
9. Базаров И. П., Николаев П. Н.//ДАН СССР. 1987. 296, № 2. С. 321.
10. Erpebeck J. J., Wood W. W.//J. Stat. Phys. 1984. 35, N 3—4. P. 321.
11. Ma D., Ahmadi G.//J. Chem. Phys. 1986. 84, N 6. P. 3449.

Поступила в редакцию
06.02.95

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1995. Т. 36, № 5

РАДИОФИЗИКА

УДК 621.385.6

ПРЕДЕЛЬНЫЕ ТОКИ И АВТОМОДУЛЯЦИЯ РЕЛЯТИВИСТСКИХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПУЧКОВ В ГОФРИРОВАННЫХ И ЛЕСТНИЧНЫХ ПЛОСКИХ ВОЛНОВОДАХ

А. Ф. Александров, В. А. Кубарев, А. В. Луговской

(кафедра физической электроники)

При транспортировке релятивистских электронных пучков (РЭП) в периодических волноводах возбуждаются периодические электростатические поля. Предложена методика расчета распределения потенциала и поля, получены зависимости предельных токов и амплитуд пространственных гармоник от геометрии системы, приведены оценки автомодуляции продольных и поперечных импульсов электронов.

Периодические волноводы широко применяются в электронике СВЧ в качестве замедляющих структур [1], элементов брэгговских резонаторов [2] и т. п. При транспортировке в таких волноводах релятивистских электронных пучков (РЭП) их пространственный заряд возбуждает периодические электростатические поля, которые могут приводить к продольной и поперечной автомодуляции пучка. Одновременно изменяются провисание потенциала и предельный ток по сравнению с их значениями в гладком волноводе. Эти эффекты существенны при разработке и исследовании мощных СВЧ-устройств, прежде всего черенковского типа. Кроме того, в ряде случаев указанные поля могут использоваться для автонакачки РЭП аналогично полям электростатических ондуляторов [3—6].

Отметим, что характеристики собственных полей РЭП в периодическом канале транспортировки заметно отличаются для немодулированного и модулированного (сгруппированного) пучков. Первый случай будем называть статическим механизмом автомодуляции и рассмотрим в этой работе; второй случай естественно называть динамическим механизмом.

1. Рассмотрим систему, состоящую из заряженной плоскости ($x=0$), соответствующей пучку с поверхностной плотностью заряда σ , и линейных зарядов, периодически расположенных в точках $x=c$, $z=0$, $\pm d, \dots, \pm nd$ с периодом d ; линейная плотность заряда q (рис. 1, а). Вдоль оси y система однородна. РЭП будем считать бесконечно тонким.

Распределение потенциала описывается выражением (см. [3—5])