

Базовые модели в статистической термодинамике жидкости

П. Н. Николаев*

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
физический факультет, кафедра квантовой статистики и теории поля
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2*

(Статья поступила 28.09.2020; подписана в печать 03.11.2020)

В работе исследуются основные базовые модели в статистической термодинамике жидкости с точки зрения целесообразности их использования в термодинамической теории возмущений. Рассмотрена широко используемая в этой области квантовая система твердых сфер. Как известно, разложение Вигнера–Уленбека–Гроппера для неаналитических потенциалов не пригодно. Поэтому в работе используется специальный метод разложения, эффективность которого проверена на примере Ag и ${}^4\text{He}$.

PACS: 05.20.Jj, 05.30.Ch, 05.70.Ce УДК: 536

Ключевые слова: статистическая механика классических жидкостей, теория квантовых ансамблей, термодинамические функции и уравнения состояния.

ВВЕДЕНИЕ

Сто пятьдесят лет назад начались экспериментальные исследования Т. Эндрюса, позволившие Ван–дер–Ваальсу получить знаменитое уравнение состояния. Данное уравнение, несмотря на свою простую форму, отражает основные особенности однородной фазы вещества [1, 2, 3].

Уравнение Ван–дер–Ваальса содержит две постоянные a и b , которые учитывают наличие собственного объема у молекул и притяжение между ними. Оказалось, что данного представления достаточно, чтобы описать как газ, так и жидкость, причем между жидкостью и газом возможен непрерывный переход. Эти идеи Ван–дер–Ваальса получили всеобщее признание. Уравнение состояния стало генератором идей при изучении наиболее характерных состояний вещества, включая критическое и сверхкритическое состояния [4, 5, 6].

Но после проведенных в начале двадцатых годов XX века рентгеноструктурных исследований жидкостей возникло представление о ближнем порядке в жидком состоянии. Это привело к исследованию жидкости, исходя из упорядоченной структуры как основного приближения, а не из однородной фазы, как в подходе Ван–дер–Ваальса. Было сформировано представление о конденсированном состоянии.

Такая ситуация в теории жидкости, включающая в себя два разных подхода к ее описанию, не способствовала созданию последовательного количественного изучения всей фазовой диаграммы жидкого состояния. Решение этой дилеммы было дано лишь в 70-х годах XX века в рамках теории жидкости Викса–Чандлера–Андерсона. В предложенной ими теории ключевым оказался выбор базовой модели.

Ван–дер–Ваальс в качестве базовой системы ис-

пользовал систему твердых сфер, для которой было предложено весьма грубое приближенное уравнение состояния. Притягивающая часть вводилась в качестве дополнительного поправочного члена. Несмотря на простоту и приближенный характер аппроксимации итоговое уравнение оказалось весьма ценным.

В дальнейшем улучшение уравнения состояния осуществлялось в направлении усложнения базовой модели, а также учета максимально возможного числа поправочных членов, которые в силу традиции ассоциировались с притяжением.

Для описания систем с короткодействующими силами взаимодействия в качестве базовых моделей чаще всего использовались системы мягких сфер и системы с потенциалом Баркера–Хендersonа. Но именно введение базовой системы с потенциалом Викса–Чандлера–Андерсона позволило построить последовательную количественную теорию жидкого состояния, сочетающую в себе как идеи Ван–дер–Ваальса, так и представление о ближнем порядке.

Авторы последнего подхода вышли за обычные формальные рамки деления потенциала. Они предложили более сложный нетривиальный вариант, который лучше соответствовал поведению жидкости при низких температурах и позволял построить в этой области более эффективный вариант теории возмущений. Данный потенциал имеет вид

$$u(r) = \begin{cases} \Phi(r) + \varepsilon, & r < 2^{1/6}\sigma \\ 0, & r \geq 2^{1/6}\sigma, \end{cases} \quad (1)$$

где $\Phi(r)$ — потенциал Леннард–Джонса с параметрами σ и ε [2]. Потенциал (1) неотрицательно определен. Его можно использовать при построении теории возмущений для свободной энергии, ряд которой будет быстро сходиться для однородной фазы вещества.

Отметим, что при низких температурах системы с потенциалом (1) термодинамически подобны системе твердых сфер с диаметром $2^{1/6}\sigma$. Поэтому зачастую для системы с данным неотрицательно опреде-

*E-mail: nikolaev@phys.msu.ru

ленным потенциалом взаимодействия в свою очередь в качестве базовой системы используют систему твердых сфер. Свойства последней в настоящее время хорошо изучены [7, 8, 9].

Предложенный Виксом, Чандлером и Андерсоном для потенциала Леннард–Джонса потенциал (1) может быть получен и для потенциалов других типов по тому же способу разбиения [10, 11, 12].

В данной работе исследуется поведение наиболее известных неотрицательно определенных базовых систем с точки зрения метода, предложенного в работе [3]. Здесь мы используем выражение для свободной энергии системы, которое вычисляется на основе информации о базовой системе и двухчастичной параметризованной функции, введенной в [3], переходящей в двухчастичную функцию Боголюбова [13] при значении параметра, равного единице.

Для вычисления двухчастичной функции распределения осуществлен переход от параметризованного конфигурационного распределения Гиббса к цепочке уравнений. В данном случае вычисление двухчастичной функции распределения является более простой задачей, чем непосредственное вычисление статистического интеграла.

Проведенные вычисления показали высокую эффективность используемого подхода и отсутствие принципиальных трудностей при вычислениях. При этом исследованы как классические, так и квантовые системы. Для последних проблемы возникают лишь при очень низких температурах и малых давлениях для базовых систем, используемых при описании гелия. Другая принципиальная проблема связана с неаналитичностью большинства потенциалов базовых систем, которая требует специального метода теории возмущений при учете квантовых поправок.

Предлагаемый подход расширяет класс базовых систем, которые могут использоваться для построения статистической термодинамики жидкости. Это позволяет рассматривать наиболее эффективные способы ускорения сходимости рядов теории возмущений. В первую очередь следует учесть хорошо зарекомендовавшее себя приближение Ван Лаара для свободной энергии [14, 15, 16]. В результате можно построить статистическую термодинамику жидкостей в широкой области изменения термодинамических параметров.

1. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ БАЗОВЫХ МОДЕЛЕЙ

Начиная с работ Ван–дер–Ваальса в статистическую термодинамику жидкости прочно вошло представление о системе твердых сфер как базовой модели [17]. Для этой системы потенциал взаимодействия имеет вид

$$\Phi(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma \\ 0, & r \geq \sigma \end{cases}. \quad (2)$$

Здесь σ — параметр, равный диаметру твердых сфер. В теории Ван–дер–Ваальса данный параметр связан

с параметром b . Но, строго говоря, аналитическое представление о потенциале (2), приводящему при статистическом рассмотрении к уравнению Ван–дер–Ваальса, возникло гораздо позже после введения потенциала Каца [18, 19, 20, 21].

Потенциал Каца можно записать в виде

$$\Phi(r, \gamma) = \Phi_0(r) + V(r, \gamma),$$

где $\Phi_0(r)$ — потенциал твердых сфер, $V(r, \gamma)$ — дальнодействующая часть потенциала, соответствующая притяжению, зависящая от параметра γ и обладающая рядом свойств [19].

Несмотря на то, что потенциал Каца не является реалистическим и обобщение его на случай реальных физических задач является сложной проблемой, тем не менее он впервые дал возможность дать строгое доказательство существования фазовых переходов первого рода.

Для высоких температур непосредственное использование системы твердых сфер в качестве базовой системы становится неэффективным, и в этом качестве применяется система мягких сфер, хотя это и связано с большими численными трудностями как при рассмотрении самой системы, так и использовании ее в качестве базовой в термодинамической теории возмущений [22, 23, 24, 25, 26, 27].

Для системы мягких сфер потенциал взаимодействия имеет вид

$$\Phi(r) = \varepsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n, \quad (3)$$

где ε, σ и n — параметры. Если значение n в (3) взять равным 12, чтобы систему мягких сфер использовать в качестве базовой для системы с потенциалом Леннард–Джонса, то у такой системы приведенное уравнение состояния будет зависеть лишь от одной переменной вида

$$\Gamma = \rho \sigma^3 \left(\frac{\theta}{\varepsilon} \right)^{-1/4}. \quad (4)$$

Разложение для сжимаемости в степенной ряд теперь является разложением по степеням Γ , а коэффициенты разложения будут постоянными. В выражении (4) $\theta = kT$, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

Целый ряд базовых моделей был предложен, чтобы построить теорию возмущений для системы с потенциалом Леннард–Джонса

$$\Phi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (5)$$

где ε и σ — эмпирические параметры, r — расстояние между частицами. Данный двухпараметрический потенциал (5) широко используется при описании очень многих веществ. В настоящее время, после появления

для систем с потенциалом Леннард–Джонса многочисленных результатов машинного эксперимента, он сам стал, в известном смысле, базовой системой.

Данный потенциал позволяет описывать газ, жидкость и фазовый переход между этими фазами. Но непосредственное использование такого потенциала сопряжено с целым рядом проблем, определяемых характером поведения функции Майера $f(r)$

$$f(r) = \exp[-\Phi(r)/\theta] - 1 \quad (6)$$

при различных температурах. На рис. 1 приведена зависимость $f(x)$ при $\theta_1 = \varepsilon$ (сплошная линия) и $\theta_2 = 0.5\varepsilon$ (пунктирная линия) от приведенного расстояния $x = r/\sigma$.

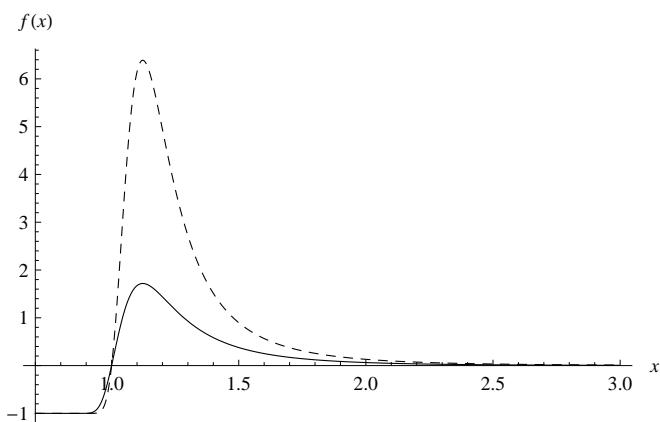


Рис. 1: Зависимость функции Майера $f(x)$ от приведенного расстояния $x = r/\sigma$ при $\theta_1 = \varepsilon$ (сплошная линия) и $\theta_2 = 0.5\varepsilon$ (пунктирная линия)

Непосредственно видно, что с понижением температуры за счет притягивающей части потенциала функция Майера (6) для $x > 1$ начинает резко возрастать, а для $x < 1$, то есть для отталкивающей части потенциала, ее изменение минимально.

На этом свойстве основаны практически все варианты теории возмущений. То есть сначала решается задача для неотрицательно определенного потенциала взаимодействия, а затем учитывается притягивающая часть потенциала как возмущение.

Одной из первых для системы с потенциалом Леннард–Джонса была предложена базовая система с неотрицательно определенным потенциалом Баркера–Хендersona, который имеет вид

$$\Phi(r) = \begin{cases} 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right], & r < \sigma \\ 0, & r \geq \sigma \end{cases}. \quad (7)$$

При стремлении температуры к нулю вироильные коэффициенты для потенциала (7) стремятся к вироильным коэффициентам для системы твердых сфер (2) с диаметром σ , которые не зависят от температуры.

На первом этапе система твердых сфер обычно используется как базовая система. Но в дальнейшем данное приближение требует уточнения, когда необходимо

переходить к высоким температурам, где данное приближение становится слишком грубым.

В пределе высоких температур можно полностью пренебречь притягивающей частью потенциала и вироильные коэффициенты системы с потенциалом Леннард–Джонса будут стремиться к вироильным коэффициентам системы мягких сфер, когда уравнение состояния зависит лишь от одной переменной. Разложение для сжимаемости в степенной ряд является здесь разложением по степеням Γ , а коэффициенты разложения будут постоянными.

Данные асимптотики при низких и при высоких температурах позволяют оценить степень достоверности уравнений состояния и для системы с потенциалом Баркера–Хендersona (7).

В дальнейшем оказалось, что при низких температурах система с потенциалом Баркера–Хендersona не в полной мере описывает поведение жидкости, особенно это заметно при изучении близкого порядка в ней. Поэтому и был введен потенциал Викса–Чандлера–Андерсона (1).

С построением на основе использования данной базовой модели теории жидкости встал вопрос об улучшении количественного согласия теории и эксперимента. Но поскольку расхождение теории и эксперимента было небольшим, решение данной проблемы осуществлялось целым рядом способов — за счет усложнения потенциала взаимодействия, учета многочастичных сил и т.д.

Вместе с тем есть возможность решить данную проблему и за счет дальнейшего совершенствования в выборе базовой системы. Так ее можно определить в виде [3]

$$\Phi(r) = \begin{cases} 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right], & r < a \\ 0, & r \geq a \end{cases}. \quad (8)$$

При $a = \sigma$ потенциал (8) переходит в потенциал Баркера–Хендersona (7), а при $a = 2^{\frac{1}{6}}\sigma$ — в потенциал Викса–Чандлера–Андерсона (1) [28].

Обычно для решения задачи с потенциалом (8) в качестве основного приближения, или базовой системы, выбирают систему твердых сфер. Что касается определения эффективного диаметра твердых сфер, то его берут в приближении Викса–Чандлера–Андерсона [28]. Параметр a в модели Викса–Чандлера–Андерсона выбирается из условия, чтобы в данной точке сила взаимодействия двух частиц равнялась нулю, что соответствует положению равновесия для кристаллической структуры в приближении ближайших соседей.

В работе [3] параметр a выбирается как точка равновесия для кристаллической структуры с учетом всех координационных сфер. То есть уже в основном приближении учитываются коллективные эффекты. Это позволяет получить весьма точную модель, описывающую фазовый переход при высоких температурах и давлении. Проверка эффективности полученной

ных результатов осуществляется на основе сопоставления, например, экспериментальных данных зависимости давления фазового перехода от температуры для аргона при высоком давлении и теоретических расчетов.

Приведенные выше основные базовые модели, используемые в статистической термодинамике жидкости при численных расчетах, требуют в свою очередь хорошего знания термодинамических свойств системы твердых сфер (2). Особенно это актуально в области квантовой статистики.

2. КВАНТОВЫЕ СИСТЕМЫ ТВЕРДЫХ СФЕР

Квантовые системы твердых сфер широко используются в качестве базовой системы при построении теории возмущений для систем с более сложными потенциалами взаимодействия [9, 29, 30].

Для классической области статистическая термодинамика системы твердых сфер в настоящее время хорошо развита. Есть надежные теоретические результаты вычислений, а также данные машинного эксперимента [7, 8, 31, 32, 33, 34, 35, 36]. Точно установлено наличие фазового перехода, впервые найденного в 1957 г. [37, 38]. До этого наличие фазового перехода либо отрицалось [39], либо считали данный фазовый переход фазовым переходом второго рода [40]. На самом деле он оказался фазовым переходом первого рода по классификации Эренфеста.

Для квантовых систем твердых сфер расчеты значительно сложнее, и полученных результатов существенно меньше. Тем не менее и в квантовом случае для системы твердых сфер в 1971 г. был обнаружен фазовый переход [41]. Анализ характера фазового перехода у разных авторов может сильно отличаться [41].

Здесь осуществляется анализ квантовой системы твердых сфер, основанный на разложении по степеням \hbar , то есть используется один из вариантов теории возмущений.

Но разложение Вигнера–Уленбека–Гроппера [42], которое достаточно часто называют разложением Вигнера–Кирквуда, для неаналитических потенциалов не пригодно. Несостоятельность проявляется не только в том, что возникают особенности в производных от потенциалов. Здесь пропадают члены с нечетными степенями \hbar .

Так для твердых сфер еще в работе Уленбека и Бета был оценен порядок члена при \hbar [43, 44]. Но общая схема разложения для системы твердых сфер долго не была реализована. Лишь в начале 60-х годов двадцатого века появились работы по данной проблематике [45]. Уже в работе [46] получено разложение для второго вириального коэффициента системы твердых сфер по степеням \hbar вплоть до пятого порядка включительно (в работе [47] приведены численные значения).

В работе [48] приведены первые три аналитические поправки для системы твердых сфер, а в [49] — первые

четыре, в обеих работах без учета обменных эффектов.

В работе [50] дано общее разложение для свободной энергии системы твердых сфер по отношению длины волны де Бройля к диаметру твердой сферы (вычислена первая поправка). В работе [51] данная проблема решается на основе использования метода эффективного диаметра.

Следуя [50], рассмотрим систему N твердых сфер в объеме Ω . Пусть $W(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ — квантовомеханическая функция распределения в координатном пространстве (или конфигурационном пространстве). Эту функцию вводим, следуя Кану [52]. Диссертация Кана была напечатана спустя много лет в книге [53]. Определение функции $W(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ дано также в книге [54] и оно имеет вид

$$W(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = N! \lambda^{3N} \sum_p \Psi_p^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) e^{-\beta H} \Psi_p(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (9)$$

В (9) $\{\Psi_p\}$ — полная совокупность ортонормированных волновых функций, соответствующих рассматриваемой системе, H — ее оператор Гамильтона. В работе Кана и Уленбека [55], которая вышла в год защиты Каном диссертации (1938), определение дано то же, только за счет перенормировки функций $\{\Psi_p\}$ коэффициент перед знаком суммы равен единице.

В классическом пределе $W(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ переходит в конфигурационное ненормированное распределение

$$W^{(0)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = e^{-\beta U} \quad (10)$$

— так называемый фактор Больцмана. Под классическим пределом мы понимаем, следуя [54], предел достаточно высоких температур, при которых тепловая длина λ гораздо меньше среднего расстояния между частицами, а также гораздо меньше характерной длины потенциала взаимодействия. В (10) U — потенциальная энергия системы.

Статистический интеграл системы можно записать теперь так

$$\begin{aligned} Z &= T r e^{-\beta H} = \\ &= \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \sum_p \Psi_p^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) e^{-\beta H} \Psi_p(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \\ &= \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N W(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{Q}{N! \lambda^{3N}} \end{aligned} \quad (11)$$

Здесь

$$Q = \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N W(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (12)$$

— «обобщенный» конфигурационный интеграл, переходящий в классическом пределе в конфигурационный интеграл $Q^{(0)}$.

Введенное определение (9) позволяет утверждать, что $W = 1$, когда все сферы находятся далеко друг

от друга (для классического случая согласно (10) это очевидно, а для общего случая — показано в [55], но при этом предполагается, что имеется в виду случай малых плотностей).

W приближается к нулю, когда сферы приближаются друг к другу и равна нулю, когда сферы пересекаются. В силу этого мы можем записать

$$W = W^{(0)}W. \quad (13)$$

В соотношении (13) $W^{(0)}$ выполняет роль весовой функции при интегрировании W .

Теперь осуществим урселловское разложение W , используя корреляционные функции U_l :

$$\begin{aligned} W(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = & 1 + U_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \dots + \\ & + U_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) + \dots + U_4(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4) + \dots + \\ & + \dots + U_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)U_2(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4) + \dots \end{aligned} \quad (14)$$

Каждый член в выражении (14) соответствует одному возможному разбиению N частиц на кластеры. Кластеру из l частиц соответствует функция U_l . В данном выражении учтено, что $U_1 = 1$.

Функции U выражаются через функции W с помощью соотношений

$$\begin{aligned} W_1(\mathbf{r}_1) &= U_1(\mathbf{r}_1) = 1, \\ W_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= U_1(\mathbf{r}_1)U_1(\mathbf{r}_2) + U_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \dots \end{aligned} \quad (15)$$

Далее введем классические функции распределения вида

$$g_l(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l) = \Omega^l \int W^{(0)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_{l+1} \dots d\mathbf{r}_N / Q^{(0)}, \quad (16)$$

то есть используем боголюбовскую нормировку на объем. В результате (13)–(16) при учете (9)–(12) позволяют записать Q в виде ряда

$$\begin{aligned} Q = Q^{(0)} \left(1 + \frac{1}{\Omega^2} \int g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)U_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \right. \\ \left. \dots + \frac{1}{\Omega^3} \int g_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)U_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 + \right. \\ \left. \dots + \frac{1}{\Omega^4} \int g_4(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4) [U_4(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4) + \right. \\ \left. + U_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)U_2(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4) + \dots] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 \right) + \dots \end{aligned} \quad (17)$$

В разложении (17), в принципе, содержатся и обменные члены подобные $\exp[-c(a/\lambda)^2]$, которые производятся U_l функциями. Но в рассматриваемом высокотемпературном разложении они пренебрежимо малы, так как тепловая длина λ гораздо меньше диаметра твердых сфер. Подробно данный вопрос рассмотрен в [54].

С учетом первого порядка по λ из (17) имеем

$$Q \approx Q^{(0)} [1 + N(N-1)c_2/\Omega], \quad (18)$$

где

$$c_2 = (1/2\Omega) \int g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)U_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (19)$$

Разлагая в ряд логарифм при вычислении свободной энергии до величины порядка λ , в статистическом пределе при учете (18) и (19) получаем

$$F/NkT = F^{(0)} / NkT - \rho c_2, \quad (20)$$

где $\rho = N/\Omega$. Под свободной энергией в [50] имеется в виду лишь та ее часть, которая в классическом пределе переходит в конфигурационную часть свободной энергии. Но в данном приближении в (20) F можно считать полной энергией системы, а $F^{(0)}$ — полной свободной энергией классической системы — это удобнее для общего рассмотрения.

Далее, берем выражение для U_2 в нулевом приближении в разложении по степеням λ/a [43]:

$$U_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\exp \{-[2\pi(r-a)^2/\lambda^2]\}, \quad r > a \quad (21)$$

Здесь $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$. Соответственно согласно (21) интеграл

$$-\int_a^\infty U_2(r)dr = \frac{\lambda}{2\sqrt{2}}. \quad (22)$$

Тогда в рассматриваемом приближении (19) с учетом (22) дает c_2

$$c_2 \approx \frac{1}{2}g_2(a)4\pi a^2 \int U_2(r)dr = -(\pi/\sqrt{2})g_2(a)a^2\lambda. \quad (23)$$

Подставляя (23) в (20), находим

$$\frac{F}{NkT} = \frac{F^{(0)}}{NkT} + \frac{\pi}{\sqrt{2}}g_2(a)a^2\rho\lambda. \quad (24)$$

Из (24) находим выражение для давления

$$p = \rho^2 \frac{\partial}{\partial \rho} \frac{F}{N}. \quad (25)$$

Классическое выражение для давления $p^{(0)}$ связано с $g_2(a)$ соотношением

$$p^{(0)} / kT = \rho + \frac{2}{3}\pi g_2(a)a^3\rho^2. \quad (26)$$

В итоге из (25) и (26) для получаем выражение

$$p = p^{(0)} + \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{\lambda}{a} \rho^2 \frac{\partial}{\partial \rho} \frac{p^{(0)}}{\rho}. \quad (27)$$

Рассмотрим случай гелия и аргона для оценки полученных результатов. Для данных веществ система твердых сфер рассматривается как базовая. На рис. 2 приведена зависимость сжимаемости $z = pV/NkT$

от приведенной плотности $\eta = \pi\sigma^3\rho/6$ при критической температуре для аргона. В качестве классического приближения выбрано уравнение Карнахана–Старлинга для системы твердых сфер [32]. Сплошная линия — классическое приближение, пунктирная — с учетом первой квантовой поправки согласно (27). Непосредственно видно, что при критической плотности $\eta = 0.166$ вклад квантовой поправки мал, а в области фазового перехода однородная — упорядоченная фазы, где $\eta \geq 0.494$ — уже значителен. При понижении температуры, то есть в области жидкой фазы, квантовые поправки будут возрастать. Значения η берем с точностью до тысячных, так как с этой точностью в настоящее время известна точка фазового перехода однородная — упорядоченная фаза для системы твердых сфер ($\eta = 0.494$ — начало кристаллизации).

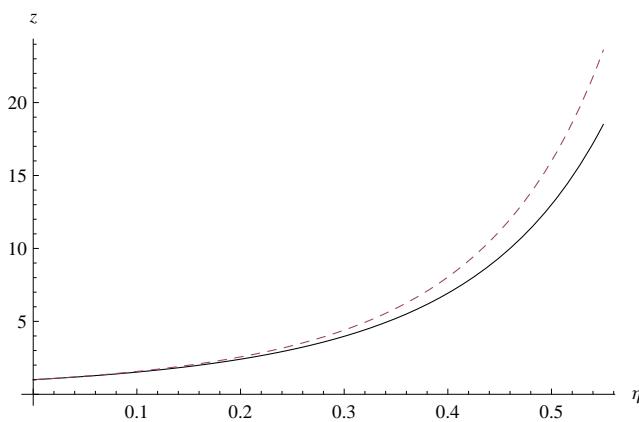


Рис. 2: Зависимость сжимаемости $z = pV/NkT$ от приведенной плотности $\eta = \pi\sigma^3\rho/6$ при критической температуре для Ar в приближении твердых сфер. Сплошная линия — классическое приближение, пунктирная — с учетом первой квантовой поправки

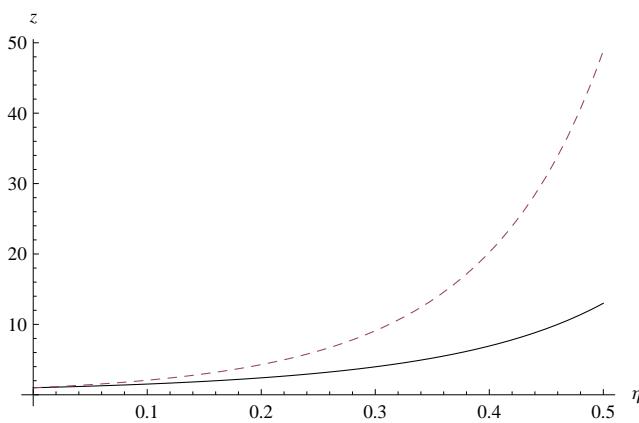


Рис. 3: Зависимость сжимаемости $z = pV/NkT$ от приведенной плотности $\eta = \pi\sigma^3\rho/6$ при критической температуре для ${}^4\text{He}$ в приближении твердых сфер. Сплошная линия — классическое приближение, пунктирная — с учетом первой квантовой поправки

Результаты аналогичных расчетов для ${}^4\text{He}$ приведены на рис. 3. При критической плотности $\eta = 0.088$ вклад квантовой поправки не значителен, а затем быстро возрастает с ростом плотности. При понижении температуры квантовые поправки будут возрастать значительно быстрее, чем для аргона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе исследованы различные базовые модели в статистической термодинамике жидкости с точки зрения эффективности их использования в термодинамической теории возмущений.

Особое внимание уделено тому, что базовые модели жидкости строились с учетом тех результатов, которые были получены при экспериментальных исследованиях. Современное представление о жидкости началось сто пятьдесят лет назад как результат исследований Т. Эндрюса, позволивших Ван-дер-Ваальсу получить знаменитое уравнение состояния — первую реальную модель жидкости. Эта модель содержала в себе и первую базовую модель — систему твердых сфер, свойства которой были сильно упрощены.

Следующий этап начался после проведенных в начале двадцатых годов XX века рентгеноструктурных исследований жидкости, приведших к возникновению представления о ближнем порядке в жидким состоянии. Появляется описание жидкости, где в качестве базовой модели используется упорядоченная структура, а не однородная фаза, как в подходе Ван-дер-Ваальса.

Для решения возникшей дилеммы был предложен целый ряд базовых моделей, основные из которых рассмотрены в работе. Окончательно проблема была впервые разрешена в рамках теории жидкости Викса–Чандлера–Андерсона. В дальнейшем происходил процесс совершенствования этой теории. Он содержит целый ряд аспектов. В работе рассмотрена базовая модель, обобщающая модель Викса–Чандлера–Андерсона. Она позволяет описать практически всю фазовую диаграмму жидкости с высокой степенью точности.

Также рассмотрена квантовая система твердых сфер, которая широко используется при проведении расчетов. Разложение Вигнера–Уленбека–Гроппера для неаналитических потенциалов, к которым относится система твердых сфер, не пригодно. Здесь для системы твердых сфер используется специальный метод разложения, предложенный в [50], эффективность которого продемонстрирована на примере Ar и ${}^4\text{He}$.

Как показывают расчеты, для аргона при плотностях порядка плотности фазового перехода однородная фаза — упорядоченная фаза и выше учет квантовых поправок необходим. Для системы твердых сфер с параметрами, соответствующими ${}^4\text{He}$, учет квантовых поправок необходим и при критической температуре для плотностей, которые больше критической плотности.

- [1] Croxton C. A. Liquid state physics – a statistical mechanical introduction. Cambridge, 2009.
- [2] Elliott J. R., Schultz A. J., Kofke D. A. // J. Chem. Phys. 2019. **151**. 204501.
- [3] Николаев П. Н. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2018. № 3. С. 26. (Nikolaev P. N. // *Mosc. Univ. Phys. Bull.* 2018. **73**. Р. 263.)
- [4] Гинзбург В. Л. // УФН 1971. **103**. N 1. С. 87.
- [5] Улгенбек Г. // УФН 1971. **103**. N 2. С. 275.
- [6] Уравнения состояния газов и жидкостей. М.: Наука, 1975.
- [7] Bannerman M. N., Lue L., Woodcock L. V. // J. Chem. Phys. 2010. **132**. 084507.
- [8] Schultz A. J., Kofke D. A. // Phys. Rev. E. 2014. **90**. 023301.
- [9] Стишов С. М. // УФН 2019. **189**. N 6. С. 659.
- [10] Heyes D. M., Rickayzen G., Pieprzyk S., Branka A. C. // J. Chem. Phys. 2016. **145**. 084505.
- [11] Perepelkin E. E., Sadovnikov B. I., Inozemtseva N. G., Burlakov E. V. // Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment. 2020. **2020**. 053105.
- [12] Sadus R. J. // J. Chem. Phys. 2018. **149**. 074504.
- [13] Богоилобов Н. Н. Избранные труды по статистической физике. М.: изд-во Моск. ун-та, 1979.
- [14] Вукалович М. П., Новиков И. И. Уравнение состояния реальных газов. М.-Л., 1948.
- [15] Николаев П. Н. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2013. № 3. С. 20 (Nikolaev P. N. // *Mosc. Univ. Phys. Bull.* 2013. **68**. Р. 196.)
- [16] Laar J. van. Zustandsgleichung von Gasen und Flüssigkeiten. Leipzig, 1924.
- [17] Ван-дер-Ваальс, Констамм Ф. Курс термостатики. М., 1936.
- [18] Kac M., Uhlenbeck G. E., Hemmer P. C. // J. Math. Phys. 1963. **4**. Р. 216.
- [19] Van Kampen N. G. // Phys. Rev. A. 1964. **135**. P. 362.
- [20] Lebovitz J., Penrose O. // J. Math. Phys. 1966. **7**. P. 98.
- [21] Lieb E. // J. Math. Phys. 1966. **7**. P. 1016.
- [22] Николаев П. Н. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2011. № 6. С. 48 (Nikolaev P. N. // *Mosc. Univ. Phys. Bull.* 2011. **66**. Р. 541.)
- [23] Hoover W. G., Ross M., Johnson K. W. // J. Chem. Phys. 1970. **52**, N 10. P. 4931.
- [24] Cape J. N., Woodcock L. V. // J. Chem. Phys. 1980. **72**. P. 976.
- [25] Kambayashi S., Hiwatari Y. // J. Phys. Soc. Jpn. 1987. **56**. P. 2788.
- [26] Maeso M. J., Solana J. R. // J. Chem. Phys. 1993. **98**. P. 5788.
- [27] Khrapak S. A., Morfill G. E. // J. Chem. Phys. 2011. **134**. 094108.
- [28] Weeks J. D., Chandler D., Andersen H. C. // J. Chem. Phys. 1971. **54**. P. 5237.
- [29] Sese L. M. // J. Chem. Phys. 2013. **139**. 044502.
- [30] Зеленер Б. В., Норман Г. В., Филинов В. С. Теория возмущений и псевдопотенциал в статистической термодинамике. М., 1981.
- [31] Nikolaev P. N. // Moscow University Physics Bulletin 2017. **72**. P. 23.
- [32] Carnahan N. F., Starling K. E. // J. Chem. Phys. 1969. **51**. P. 635.
- [33] Mason E. A., Spurling T. H. The virial equation of state. New York, 1969.
- [34] Van Rensburg E. J. J. // J. Phys. A. 1993. **26**. P. 4805.
- [35] Labik S., Kolafa J., Malijevski A. // Phys. Rev. E. 2005. **71**. 021105.
- [36] Barker J. A., Henderson D. // Rev. Mod. Phys. 1976. **48**. P. 587.
- [37] Wood W. W., Jacobson J. D. // J. Chem. Phys. 1957. **27**. P. 1207.
- [38] Alder B. J., Wainwright T. E. // J. Chem. Phys. 1957. **27**. P. 1208.
- [39] Tonks L. // Phys. Rev. 1936. **50**. P. 955.
- [40] Hill T. L. Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications. New York, 1956.
- [41] Hansen J.-P., Levesque D., Schiff D. // Phys. Rev. A 1971. **3**. P. 776.
- [42] Ландау Л. Д., Лишинец Е. М. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976.
- [43] Uhlenbeck G. E., Beth E. // Physica 1936. **3**. P. 729.
- [44] Beth E., Uhlenbeck G. E. // Physica 1937. **4**. P. 915.
- [45] De Witt H. E. // J. Math. Phys. 1962. **3**. P. 1003.
- [46] Hill R. N. // J. Math. Phys. 1968. **9**. P. 1534.
- [47] Boyd M. E., Larsen S. Y., Kilpatrick J. G. // J. Chem. Phys. 1966. **45**. P. 499.
- [48] Handelman R. A., Keller J. B. // Phys. Rev. 1966. V. 148. P. 94.
- [49] Hemmer P. C., Mork K. J. // Phys. Rev. 1967. **158**. P. 114.
- [50] Jancovici B. // Phys. Rev. 1969. **178**. P. 295.
- [51] Gibson W. G. // Mol. Phys. 1975. **30**. P. 13.
- [52] Kahn B. Dissertation. University of Utrecht. 1938.
- [53] Studies in statistical mechanics. Edited by J. de Boyer and G.E.Uhlenbeck. Vol. III. Amsterdam: North-Holland Publishing Co., 1965. P. 277.
- [54] Huang K. Statistical mechanics. New York–London, 1963.
- [55] Kahn B., Uhlenbeck G. E. // Physica 1938. **5**. P. 399.
- [56] Lieb E. // J. Math. Phys. 1967. **8**. P. 1016.
- [57] Hemmer P. C. // Phys. Letters A 1968. N 6. P. 377.

Reference systems in statistical liquid thermodynamics

P. N. Nikolaev

¹*Department of Quantum Statistics and Field Theory, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia*
E-mail: nikolaev@phys.msu.ru

In the paper there are investigated the basic reference systems in the statistical thermodynamics of liquids from the point of view of the expediency of their use in thermodynamic perturbation theory. A quantum hard-sphere system widely used in this field is

considered. As is known, the Wigner–Uhlenbeck–Gropper expansion is not suitable for nonanalytic potentials. Therefore, a special expansion into a series method is used in this work, the efficiency of which has been verified by the example of Ar and ^4He .

PACS: 05.20.Jj, 05.30.Ch, 05.70.Ce.

Keywords: classical mechanics of classical fluids, quantum ensemble theory, thermodynamic functions and equations of state.

Received 28 September 2020.

Сведения об авторе

Николаев Павел Николаевич — доктор физ.-мат. наук, профессор; тел.: (495) 939-12-90, e-mail: nikolaev@phys.msu.ru.