УДК 536.758

И.И.Наркевич, профессор;
С.И.Клинцевич, ст. преподаватель;
А.В.Жаркевич, студент

УЧЕТ ВКЛАДОВ ОТ ФЛУКТУАЦИИ ПОЛЯ ПЛОТНОСТИ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СРЕДЫ В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

The earlier developed statistical theory of nonuniform systems is extended to the case of systems with the density field fluctuations. The limited equations of the heat capacity is obtained.

Ранее [1, 2] было получено статистическое выражение для флуктуационного вклада $\tilde{\Omega}$ в эффективный потенциал молекулярной системы с флуктуирующим полем плотности в объеме V:

$$\tilde{\Omega} \cong -\Theta N\left[\ln\frac{\pi}{(\beta_0 - a_0)} - \frac{1}{4}\sum_{j\neq i}^{N}\ln\left\{1 + \frac{\beta_{ij}^2}{4(\beta_0 + a_0)^2}\right\}\right], \tag{1}$$

где $\Theta = kT$, $N = V/\omega$ - число ячеек, на которые мысленно разделен весь объем V системы из N_a молекул, причем число N этих ячеек больше или в предельном случае безвакантных кристаллов равно числу частиц N_a системы ($N \geq N_a$).

В выражение (1) входят величины β_{ij}, которые являются коэффициентами разложения эффективных потенциалов взаимодействия микрофлуктуаций плотности $x_i = n_i - \bar{n}$ в ячейках ω_i ($\omega_i = \omega$, $i = 1,2,\ldots, N$); $\bar{n}$ - средняя плотность при заданной температуре; n_i - случайное значение флуктуирующей плотности в ячейке ω_i.

В развиваемом статистическом подходе коэффициенты β_{ij} связаны с условной прямой корреляционной функцией $c_2(i, j)$ [1]:

$$\beta_{ij} = \left(\frac{1}{\bar{n}} + \frac{1}{1-\bar{n}}\right)\delta_{ij} - c_2(i, j), \tag{2}$$

где δ_{ij} - символ Кронекера.

Величина β_0 из (1) определяется выражением (2) при $i = j$:

$$\beta_0 = \beta_{ij} = \frac{1}{\bar{n}} + \frac{1}{1-\bar{n}} - c_2(0) \tag{3}$$

Для величины a_0 в [2] выполнено разложение и в первом приближении получено следующее выражение:

$$a_0 \cong -b_0^2 / (4\beta_0) = -0{,}25\beta_0^{-1}\sum_{j\neq i}^{N}\beta_{ij}. \tag{4}$$

Если в этом же приближении разложить логарифм в (1) и ограничиться первым членом разложения (приближение слабого взаимодействия микрофлуктуаций в ячейках объемом ω), то для флуктуационной части эффективного гамильтониана получим:

$$\tilde{\Omega} \cong -\Theta N\left[\ln\frac{\pi}{\beta_0 + a_0} - \frac{1}{16(\beta_0 + a_0)^2}\sum_{j\neq i}^{N}\beta_{ij}^2\right] =$$

$$-\Theta N\left[\ln\frac{\pi}{\beta_0+a_0}-\frac{a_0\beta_0}{4(\beta_0+a_0)^2}\right] \qquad (5)$$

При определении величины a_0 по формуле (4) с учетом (2) воспользуемся асимптотическим выражением для прямой корреляционной функции $c(r)$, которое получено Стеллом и приведено в [3]:

$$c(r)\cong-\frac{\Phi(r)}{kT}+Ah^{\delta}(r), \quad h(r)\sim\frac{e^{-\chi r}}{r^{(1+\eta)}} \qquad \text{при} \quad r\geq\frac{1}{\chi}, \qquad (6)$$

где $\Phi(r)$ - межмолекулярный потенциал;

$h(r) = g(r) - 1$ - парная корреляционная функция;

$g(r)$ - радиальная функция распределения;

δ - показатель критической изотермы;

η - критический индекс функции $h(r)$;

$r_k = 1/\chi$ - корреляционная длина, которая определяет характерный линейный размер пространственных областей со скоррелированными флуктуациями поля плотности системы.

В общем случае в соответствии с современной теорией критического состояния вещества [4] поведение термодинамических флуктуаций при приближении к критической точке жидкость-газ характеризуется набором из 8 критических индексов ($\alpha, \beta, \gamma, \delta, \nu, \varepsilon, \eta, \mu$). Первые из этих индексов в случае фазового перехода жидкость-газ определяют предельное поведение теплоемкости c_v (индекс α), формы критической кривой (индекс β), уравнения сжимаемости, которая пропорциональна производной $\partial\rho/\partial p$ - (индекс γ), критической изотермы (индекс δ), корреляционной длины (индекс ν):

$$C_v \cong A_1 t^{-\alpha} \text{ - теплоемкость,}$$
$$\rho-\rho_k \cong A_2 t^{\beta} \text{ - критическая кривая,}$$
$$\frac{1}{kT}\left(\frac{\partial p}{\partial\rho}\right)_T \cong A_3 t^{\gamma} \text{ - сжимаемость,}$$
$$p-p_k \cong A_4 t^{\delta} \text{ - критическая изотерма,} \qquad (7)$$
$$r_k=\chi^{-1}\cong A_5 t^{-\nu} \text{ - корреляционная длина,}$$

где $t = T - T_k$ - отклонение температуры от критической;

T_k, p_k, ρ_k - термодинамические параметры критической точки;

A_i $(i = 1,2,...,5)$ - амплитуды соответствующих предельных зависимостей из набора формул (7).

Между критическими индексами существуют строгие соотношения, полученные с помощью гипотезы подобия [4]. Это так называемые законы подобия, имеющие в трехмерном случае следующий вид:

$$\alpha = 2 - 3\nu, \qquad \beta = \nu(1+\eta)/2,$$
$$\gamma = \nu(2-\eta), \qquad \delta = (5-\eta)/(1+\eta) \tag{8}$$

В соответствии с асимптотическим выражением (6) выделим в прямой корреляционной функции $c(r)$ короткодействующую ($\bar{c}\,(r)$) и дальнодействующую ($\tilde{c}\,(r)$) части, записав ее в следующем виде:

$$c(r) = \bar{c}\ (r) + \tilde{c}\ (r), \tag{9}$$

$$\bar{c}(r) \cong \begin{cases} e^{-\Phi(r)/kT} - 1, & \text{при } r < r_k, \\ 0, & \text{при } r \geq r_k, \end{cases} \tag{10}$$

$$\tilde{c}(r) = \begin{cases} 0, & \text{при } r < r_k, \\ Be^{-\delta\chi r}/r^{\delta(1+\eta)}, & \text{при } r \geq r_k. \end{cases} \tag{11}$$

Для определения функционального вида коэффициента B, входящего в выражение (11), воспользуемся термодинамическим уравнением для сжимаемости

$$\frac{1}{kT}\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T = 1 - 4\pi\rho\int_0^\infty c(r) r^2 dr \tag{12}$$

и ее предельным поведением вблизи критической точки (третье выражение из (7)). После подстановки (9) - (11) в уравнение (12) получим интегральное выражение:

$$\frac{1}{kT}\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T = 1 - 4\pi\rho\int_0^\infty (e^{-\Phi(r)/kT} - 1)\, r^2 dr - 4\pi\rho B\int_{r_k}^\infty (e^{-\delta\chi r}/r^{\delta(1+\eta)})\, r^2 dr.$$

В последней записи интеграла перейдем к безразмерной переменной $x = \delta\chi r$ и учтем предельное соотношение для сжимаемости (см. формулы (7)). В результате запишем уравнение для определения зависимости коэффициента B от термодинамических переменных:

$$f_1(T,\rho) - Bf_2(\rho,\delta)\chi^{\delta(1+\eta)-3} = A_3 t^\gamma, \tag{13}$$

где функции f_1 и f_2 определяются по формулам:

$$f_1(T,\rho) = 1 - 4\pi\rho\int_0^\infty (e^{-\Phi(r)/kT} - 1)\, r^2 dr, \tag{14}$$

$$f_2(\rho,\delta)=4\pi\rho\delta^{\delta(1+\eta)-3}\int\limits_0^{\infty}e^{-x}x^{2-\delta(1+\eta)}dx. \qquad (15)$$

Из уравнения (13) с учетом (14) и (15) следует, что

$$B=\frac{f_1(T,\rho)-A_3t^{\gamma}}{f_2(\rho,\delta)\chi^{\delta(1+\eta)-3}}=B_1\chi^{-\delta(1+\eta)+3}-B_0, \qquad (16)$$

где B_1 и B_0 - регулярные функции температуры и плотности:

$$B_1=f_1(T,\rho)/f_2(\rho,\delta),$$

$$B_0=-\frac{A_3A_5^{\delta(1+\eta)-3}}{f_2(\rho,\delta)}\frac{t^{\gamma}}{t^{\nu[\delta(1+\eta)-3]}}=-\frac{A_3A_5^{\delta(1+\eta)-3}}{f_2(\rho,\delta)}.$$

В последнем выражении учтено, что в соответствии с законами подобия (3) имеет место равенство $\gamma=\nu[\delta(1+\eta)-3]$.

Знание функционального вида коэффициента B позволяет перейти к расчету величины a_0, определяемой формулой (4). При этом следует учесть, что между прямой корреляционной функцией $c(r)$ и условной прямой корреляционной функцией $c_2\ (i,j)$ существует связь [1]:

$$c_2\ (i,j)=\omega^2\,c(r_{ij}), \qquad (18)$$

где $r_{ij}=\left|\bar{r}_i-\bar{r}_j\right|$ - взаимное расстояние между центрами ячеек объемами ω_i и ω_j.

С учетом (18) подставим (2) в выражение (4) и перейдем от суммирования по ячейкам к интегрированию по объему V в сферической системе координат:

$$a_0\cong\frac{1}{4\beta_0}\sum_{j\neq i}^{N}\beta_{ij}^2=\frac{\omega^3}{4\beta_0}\sum_{j\neq i}^{N}c^2(r_{ij})\omega=\frac{\pi\omega^3}{\beta_0}\int\limits_0^{\infty}c^2(r)r^2dr. \qquad (19)$$

Снова воспользуемся представлением (9) для прямой корреляционной функции $c(r)$ и перепишем (19) в следующем виде:

$$a_0\cong\frac{\pi\omega^3}{\beta_0}\left[\int\limits_0^{\infty}\bar{c}^2(r)r^2dr+\int\limits_0^{\infty}\tilde{c}^2(r)r^2dr+2\int\limits_0^{\infty}\bar{c}(r)\tilde{c}(r)r^2dr\right].$$

При вычислении интегралов нужно учитывать, что функции $\bar{c}$ и $\tilde{c}$ определяются соотношениями (10) и (11) и поэтому третьим интегралом можно пренебречь. В результате получим:

$$a_0\cong-\frac{\pi\omega^3}{\beta_0}(I_0-I_1), \qquad (20)$$

$$I_0 = \int_0^{\infty} \bar{c}^2(r) r^2 dr = \int_0^{\infty} (e^{-\Phi(r)/kT} - 1)^2 r^2 dr,$$

$$I_1 = \int_0^{\infty} \tilde{c}^2(r) r^2 dr = B^2 \int_0^{\infty} \{ e^{-2\delta\chi r} / r^{2\delta(1+\eta)} \} r^2 dr = B^2 \int_{r_k}^{\infty} e^{-2\delta\chi r} r^{2-2\delta(1+\eta)} dr. \tag{21}$$

В последнем интеграле снова перейдем к безразмерной переменной $x = \delta\chi r$ и учтем выражение (16) для коэффициента B. Тогда окончательно получим:

$$I_1 = A_6^* t^{3\nu} + A_6^{**} t^{\nu\delta(1+\eta)} + A_6^{***} t^{\nu[2\delta(1+\eta)-3}, \tag{22}$$

где $$A_6^* = B_1^2 \delta^{2\delta(1+\eta))-3} \int_{\delta}^{\infty} e^{-2x} x^{2-2\delta(1+\eta)} dx,$$

$$A_6^{**} = -2B_0 B_1 \delta^{2\delta(1+\eta))-3} \int_{\delta}^{\infty} e^{-2x} x^{2-2\delta(1+\eta)} dx,$$

$$A_6^{***} = B_0^2 \delta^{2\delta(1+\eta))-3} \int_{\delta}^{\infty} e^{-2x} x^{2-2\delta(1+\eta)} dx.$$

Учитывая числовые значения критических индексов [4] (которые для SF_0 имеют следующие значения: $\alpha = 0{,}14$, $\beta = 0{,}35$, $\gamma = 1{,}16$, $\delta = 4{,}3$, $\eta = 0{,}13$, $\nu = 0{,}62$) приходим к выводу о том, что интеграл I_1 при подходе к критической точке стремится к нулю как $t^{3\nu}$ ($3\nu = 1{,}86$).

Таким образом, величина a_0 согласно (20)-(22) имеет регулярную и сингулярную части в окрестности критической точки:

$$a_0 \cong a_0(\rho, T) + A_6 t^{3\nu}, \tag{23}$$

где $$a_0(\rho, T) = -\frac{\pi\omega^3}{\beta_0} I_0(T); \qquad A_6 = -\frac{\pi\omega^3}{\beta_0} A_6^*.$$

Используя статистическое выражение для флуктуационной части эффективного гамильтониана можно определить флуктуационные вклады в энтропию S, теплоемкость C_v и найти их предельное поведение при $t \to 0$:

$$\tilde{S} = -\left(\frac{\partial\tilde{\Omega}}{\partial T}\right)_{\mu,v} \cong A_7 t^{3\nu-1},$$

$$\tilde{C}_v = T\left(\frac{\partial\tilde{S}}{\partial T}\right)_{\mu,v} \cong T_k A_7 (3\nu - 1) t^{3\nu-2} = A_1 t^{-\alpha}, \tag{24}$$

где $A_1 = (3\nu - 1)A_7 T_k$, $\alpha = 2 - 3\nu$.

Из выполненных расчетов следует, что развиваемая статистическая теория флуктуаций согласуется с результатами современной теории критических явлений (гипотеза подобия, ренормализационная группа) и, кроме того, предоставляет принципиальную возможность расчета амплитуд предельных степенных зависимостей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Наркевич И.И. Молекулярно-статистическая теория неоднородных конденсированных сред // Дис. ... докт. физ.-мат. наук. - Санкт-Петербург: СПГУ, 1993.
2. Наркевич И.И., Клинцевич И.И. Описание флуктуационных вкладов с помощью прямой корреляционной функции однокомпонентной системы // Труды БГТУ. Сер. физ.-мат. наук. - 1994. - Вып.2. - С.34-36.
3. Физика простых жидкостей / Под. ред. Т. Темперли, Дж. Роулинсона, Дж. Рашбрука. - М.: Мир, 1971.
4. Ма Ш. Современная теория критических явлений. - М.: Мир, 1980.