

Б. Т. ГЕЙЛИКМАН

**К СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
ПЕРВОГО РОДА**

(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 31 VIII 1949)

Существующая в настоящее время теория конденсации газов⁽¹⁻⁴⁾ имеет, как известно, ряд недостатков (например, горизонтальный участок кривой $p - v$ не переходит в кривую для жидкости и др.). Мы покажем, что, используя аппарат этой теории, можно развить общую теорию фазовых переходов 1-го рода и что описание конденсации в⁽¹⁻⁴⁾ ошибочно.

Если представить сумму состояний системы, состоящей из взаимодействующих частиц, в виде $Z = \frac{1}{\lambda^{3N}} Q$, $\lambda = \frac{h}{V 2\pi mkT}$, то, как известно⁽¹⁾:

$$Q = \sum_{m_l} \prod_l \frac{(N v b_l)^{m_l}}{m_l!}, \quad \sum_{l=1}^N l m_l = N, \quad v = \frac{V}{N}. \quad (1)$$

В классическом случае для короткодействующих сил:

$$b_l(T) = \frac{1}{l! V^l} \int S_l(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l) \prod_{i=1}^l dV_i;$$

$$S_l = \sum_{i>j>k>l} \prod (e^{-U(r_{ij})/kT} - 1); \quad \frac{\partial b_l}{\partial V} = 0.$$

b_l выражаются через „неприводимые“ интегралы $\beta_\nu(T)$:

$$b_l = \frac{1}{l!} \sum_{\nu} \prod_{\nu} \frac{(l \beta_\nu)^{\mu_\nu}}{\mu_\nu!}; \quad \sum_{\nu=1}^{l-1} \nu \mu_\nu = l - 1. \quad (2)$$

Учитывая, что (см. (5)):

$$\frac{1}{2\pi i} \oint_C \zeta^{n-1} d\zeta = \delta_{n,0} = \begin{cases} 1 & \text{при } n = 0, \\ 0 & \text{при } n \neq 0, \end{cases}$$

можно (1) записать в виде:

$$Q = \frac{1}{2\pi i} \prod_l \sum_{m_l} \frac{(N v b_l)^{m_l}}{m_l!} \oint_C \zeta^{\sum l m_l - N} d\zeta,$$

причем суммирование по каждому m_l теперь производится независимо друг от друга:

$$Q = \frac{1}{2\pi i} \oint_C \prod_{l=1}^N \sum_{m_l=0}^{[N/l]} \frac{(N v b_l \zeta^l)^{m_l}}{m_l!} \frac{d\zeta}{\zeta^{N+1}} = \frac{1}{2\pi i} \oint_C \frac{e^{N\varphi(\zeta, vb, N, N)}}{\zeta^{N+1}} d\zeta, \quad (3)$$

где $[s]$ — целая часть s ;

$$\varphi(\zeta, vb, M, L) = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^L \ln P_{[L/k]}(M v b_k \zeta^k); \quad P_{[s]}(x) = \sum_{k=0}^{[s]} \frac{x^k}{k!}. \quad (4)$$

$\varphi(\zeta, vb, N, N)$ не имеет полюсов (кроме $\zeta = \infty$) и точек разветвления (так как в (4) берется главная ветвь \ln).

Аналогично для b_l получаем из (2):

$$b_l = \frac{1}{2\pi i^2} \oint_C \frac{e^{l\varphi(\eta, \beta, l, l-1)}}{\eta^l} d\eta. \quad (5)$$

От формул, применявшихся ранее и выволившихся по-иному (*), (3) и (5) отличаются тем, что $N \neq \infty$ ($l \neq \infty$) в выражении для

(ζ, vb, N, N) ($\varphi(\eta, \beta, l, l-1)$). (При $N \rightarrow \infty$ $\varphi(\zeta, vb, N, N) \rightarrow v \sum_{l=1}^{\infty} b_l \zeta^l$).

3) и (5) можно вычислить методом перевала либо методом производящей функции (4) (эта функция должна быть выбрана в виде: $F(x) =$

$$= \sum_{k=1}^{\infty} A_k x^k; \quad A_k = \frac{1}{2\pi i} \oint_C \frac{e^{k\varphi(\zeta, vb, N, N)}}{\zeta^{k+1}} d\zeta).$$

Оба метода дают:

$$\frac{1}{N} \ln Q = \varphi(z, vb, N, N) - \ln z + \varepsilon_N, \quad (6)$$

где $\varepsilon_N \rightarrow 0$, а z — тот корень уравнения

$$z \frac{d\varphi(z, vb)}{dz} = 1, \quad (7)$$

который дает наибольший модуль для $e^{\varphi(z, vb)}/z$. Комплексные и отрицательные корни следует отбросить, как видно из (6).

$$b_l = \frac{e^{l\varphi(y, \beta, l, l-1) + l\varepsilon_l}}{l y^{l-1}}, \quad (8)$$

где y — корень уравнения:

$$y \frac{d\varphi(y, \beta)}{dy} = 1, \quad (9)$$

дающий наибольший модуль для $e^{\varphi(y, \beta)}/y$.

По методу перевала находим: $\varepsilon_l \approx -1/2 \ln l/l$. Из (8) видно (1), что радиус сходимости \bar{z} ряда $\varphi(z, vb, \infty, \infty)$ равен (для температур, при которых сходится $\varphi(y, \beta, \infty, \infty)$): $\bar{z} = |y_{\infty}| e^{-G_{\infty}(y_{\infty}, \beta)}$, где $y_{\infty} = \lim_{l \rightarrow \infty} y$ и функции G_{λ} равны:

$$G_{\lambda}(y, \beta) = \sum_{k=1}^{\infty} \beta_k y^k k^{\lambda}. \quad (10)$$

Простой анализ показывает, что в (6) и (7) можно перейти к пределу $N = \infty$ (для $z > 0$): 1) если все $b_i > 0$ — лишь при $z \leq \bar{z}$ ($\varphi(z, vb, N, N) \approx N \ln \bar{z}/z$ при $z > \bar{z}$); 2) если b_i знакопеременные (это соответствует $y < 0$ в (9)) — при всех $z > 0$ (во всяком случае, для наиболее интересного случая $b_i \approx y/l^{1/2} \bar{z}^i$); при этом для $z > \bar{z}$ надо пользоваться аналитическим продолжением функции $G_0(z, vb)$. Нетрудно видеть, что для $b_i > 0$ особая точка $vG_0(z, b) = \varphi(z, vb, \infty, \infty)$ лежит на положительной оси, для знакопеременных b_i — на отрицательной оси. В пределе $N = \infty$:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Q = vG_0(z, b) - \ln z; \quad (11)$$

$$vG_1(z, b) = 1, \quad (12)$$

откуда

$$p = \frac{kT}{N} \frac{\partial \ln Q}{\partial v} = kTG_0(z, b). \quad (13)$$

Найдем условия, необходимые для фазовых переходов. Q определяется тем корнем z_i (12), который дает наименьшее значение $ze^{-vG_0(z, b)}$. z_i являются функциями v, T , и если в одной области v, T наименьшее значение ze^{-vG_0} , т. е. конфигурационной свободной энергии $F_q = NkT(\ln z - vG_0)$, дает корень $z_1(v, T)$, то в другой области наименьшее значение F_q может дать корень $z_2(v, T)$. Так как функциональная зависимость z_1 и z_2 от v, T , вообще говоря, различна, то $Q(v, T)$ в этих областях будет изображаться разными функциями v, T , что соответствует двум разным фазовым состояниям (газовой фазе соответствует тот корень (12), который стремится к нулю при $v \rightarrow \infty$).

Условием равновесия двух фаз является равенство давлений (помимо равенства температур). Поэтому для исследования фазового равновесия удобнее перейти от обычной суммы состояний $Z(v, T)$ к $Z'(p, T)$, что достигается включением подвижного поршня (6):

$$Z' = \frac{1}{h} \int dp_V dV \cdot Z(V, T) e^{-pV/kT - p^2_V/2Nm kT}. \quad (14)$$

В соответствии с (6) $Z(v, T)$ можно записать в виде суммы:

$$Z(v, T) = \frac{1}{\lambda^{3N}} \sum_{i=1}^{\infty} e^{N[vG_0(z_i) - \ln z_i + \varepsilon_N]}$$

($\varphi(z_i, vb, N, N) \approx vG_0(z_i, b)$ в области сходимости $G_\lambda(z, b)$), которая, ввиду $N \gg 1$, сводится в каждой области v, T к одному — наибольшему — члену;

$$Z' = \frac{1}{N^{1/2} \lambda^{3N+1}} \int_0^{\infty} \sum_i e^{N[vG_0(z_i) - \ln z_i - pv/kT + \varepsilon_N]} dv;$$

$N \gg 1$, поэтому подинтегральные выражения должны иметь острый максимум при $v_i(p, T)$, определяющемся условием равенства нулю производной показателя по v :

$$\frac{p}{kT} - G_0(z_i(v)) = 0 \quad (15)$$

((15) совпадает с (13)). Действительно, вторая производная $\frac{1}{v} \frac{\partial \ln z_i}{\partial v} = kT \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T$ всегда отрицательна, если фаза устойчива ($\partial p / \partial v < 0$).

Таким образом:

$$Z'(p, T) = \frac{1}{\lambda^{3N+1}} \sum_i e^{N [v_i(p, T) G_0(z_i(p, T), b) - \ln z_i(p, T) - p v_i(p, T)/kT]} \psi(z_i). \quad (16)$$

В каждой области p, T наибольшее значение для $e^{v_i G_0 - \ln z_i - p v_i/kT}$ дает один из корней z_i , т. е. один член суммы (16). Равновесие двух фаз возможно лишь при условии $v_1 G_0(z_1) - \ln z_1 - p v_1/kT = v_2 G_0(z_2) - \ln z_2 - p v_2/kT$, т. е. при обычном условии равенства химических потенциалов: $\mu_1 = \mu_2$ ($\ln z_1 = \ln z_2$). Если бы N было не очень велико, то в малой области вблизи фазовой кривой ($z_1 = z_2$) Z' определялось бы обоими членами суммы (16), т. е. фазовый переход был бы несколько размазан. Таким образом, резкость фазового перехода связана с очень большой величиной N .

Необходимым условием возможности фазовых переходов 1-го рода является наличие более чем одного вещественного неотрицательного корня уравнения (12). Нетрудно видеть, что если при любой T все $b_l > 0$, существует лишь один вещественный корень. Фазовые переходы 1-го рода возможны, следовательно, лишь в случае знакопеременных b_l , что соответствует наличию не только сил притяжения, но и сил отталкивания между молекулами.

В прежних работах ⁽¹⁻⁴⁾ механизм исследованного в них фазового перехода 1-го рода — конденсации — предполагался совершенно иным. Пусть все $b_l > 0$. Так как $\partial z/\partial v < 0$ ⁽¹⁾, то z увеличивается при уменьшении v . При некотором $v = v_k$ $z = \bar{z}$. Легко показать, что z остается равным \bar{z} и при дальнейшем уменьшении v . Поэтому при $v \leq v_k$ $p = kT G_0(\bar{z})$, т. е. $p(v) = \text{const}$, так как $\partial \bar{z}/\partial v = 0$ (если b_l не зависят от v). Считалось, что этот горизонтальный участок кривой $p-v$ и соответствует области равновесия двух фаз: жидкости и газа. Можно, однако, показать, что $dp/dv = 0$ не только при $v \leq v_k$, но и при $v = v_k + 0$, т. е. что, в противоречии с опытом, отсутствует скачок dp/dv . Возможность $dp/dv \neq 0$ при $v = v_k + 0$, предполагавшаяся в ⁽¹⁻⁴⁾, отпадает при корректном расчете с $\varphi(z, vb, N, N)$, а не с $G_0(z, b)$ в (3). Более того, вычисляя плотность $\rho(\mathbf{r})$ как функцию координат в слабом внешнем поле, можно показать, что при $z = \bar{z}$ отсутствует поверхность раздела фаз. Таким образом, и при $z = \bar{z}$ ($v \leq v_k$) система состоит из одной фазы — так же, как в аналогичном случае эйнштейновской конденсации идеального бозе-газа (в этом случае $b_l = \lambda^3(l-1)/l^{3/2}$). То, что ранее принимали за точку конденсации, является, следовательно, точкой перехода 3-го рода ($\Delta \frac{\partial p}{\partial v} = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_2 - \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_1 = 0$, поэтому $\Delta C_v = 0$ и т. д.).

Этот переход должен быть исследован более детально. При наличии отталкивания между молекулами на очень близких расстояниях он невозможен при высоких и, повидимому, при достаточно низких температурах. Заметим, что при знакопеременных b_l , как и в случае идеального ферми-газа ($b_l = (-1)^{l-1} \lambda^3(l-1)/l^{3/2}$), z , равное \bar{z} , не соответствует никакому фазовому переходу ⁽⁴⁾.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступило
16 VIII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Mayer and S. Harrison, Journ. Chem. Phys., 6, 87 (1938); J. Mayer and H. Goerpert-Mayer, Statistical Mechanics, 1940, 277. ² А. С. Давыдов, ЖЭТФ, 10, 263 (1940). ³ М. Born and K. Fuchs, Proc. Roy. Soc., 166, 191 (1938). ⁴ В. Капп and G. Uhlenbeck, Physica, 5, 399 (1938). ⁵ М. А. Леонтович Статистическая физика, 1944, стр. 202, 60.