Доклады Академии Наук СССР
1950. Том LXX, № 1

ФИЗИКА

Б. Т. ГЕЙЛИКМАН

К СТАТИСТИКЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 22 IX 1949)

В настоящей работе приведены приближенные расчеты классической суммы состояний для простейших моделей (энергия взаимодействия двух частиц в виде прямоугольной ямы) в связи с теорией фазовых превращений, изложенной в ([1]). При этом показано, что: 1) при наличии одних сил притяжения между молекулами фазовый переход 3-го рода, аналогичный эйнштейновской конденсации (в конденсированной фазе $p(v) = \text{const}$), возможен при высоких температурах; 2) при реальном законе сил такой переход невозможен при высоких и, повидимому, при достаточно низких температурах.

Мы будем пользоваться аппаратом теории реальных газов Майера и др. ([2]). Тогда:

$$p = kT\, G_0(z, b), \tag{1}$$

z — корень уравнения

$$G_1(z, b) = 1 / v, \tag{2}$$

дающий наименьшее значение свободной энергии $F_q = NkT(\ln z - vG_0(z, b))$; здесь

$$G_\lambda(z, b) = \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l l^\lambda. \tag{3}$$

b_l можно выразить через „неприводимые“ интегралы β_ν:

$$b_l = \frac{1}{l^2} \sum_{\mu_\nu} \prod_\nu \frac{(l\beta_\nu)^{\mu_\nu}}{\mu_\nu!}; \qquad \sum_{\nu=1}^{l-1} \nu\mu_\nu = l - 1. \tag{4}$$

При $l \gg 1$

$$b_l = \frac{e^{l\varphi(y, \beta, l, l-1)}}{l^2 y^{l-1} \sqrt{2\pi(y^2\varphi'' + 1)\, l}},$$

$$(\varphi y, \beta, l, l-1) = \frac{1}{l} \sum_{k=1}^{l-1} \ln \left\{ \sum_{s=0}^{(l-1)/k} \frac{(l\beta_k y^k)^s}{s!} \right\}, \tag{5}$$

где y — корень уравнения

$$y\, d\varphi(y, \beta) / dy = 1, \tag{6}$$

дающий наименьшее значение $|y|\, e^{-\varphi(y, \beta)}$. В области сходимости $G_\lambda(y, \beta)$ $\varphi(y, \beta, l, l-1) \approx G_0(y, \beta)$ и радиус сходимости $G_\lambda(z, b)$ равен:

$$\bar{z} = |y_\infty|\, e^{-G_0(y_\infty, \beta)}, \quad y_\infty = \lim_{l\to\infty} y. \tag{7}$$

Для газообразной фазы, соответствующей тому корню уравнения (2), который стремится к нулю при $v \to \infty$:

$$G_0(z, b) = \frac{1}{v}\left(1 - \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\nu}{\nu+1} \beta_\nu v^{-\nu}\right). \tag{8}$$

Первые неприводимые интегралы β_ν имеют вид:

$$\beta_1 = \frac{1}{V}\int f_{12} dV_1 dV_2; \quad \beta_2 = \frac{1}{2!V}\int f_{12} f_{23} f_{31} dV_1 dV_2 dV_3;$$

$$\beta_3 = \frac{1}{3!}(3\beta_{31} + 6\beta_{32} + \beta_{33});$$

$$\beta_{31} = \frac{1}{V}\int f_{12} f_{23} f_{31} f_{14}\, dV_1 dV_2 dV_3 dV_4;$$

$$\beta_{32} = \frac{1}{V}\int f_{12} f_{23} f_{31} f_{14} f_{24}\, dV_1 dV_2 dV_3 dV_4; \tag{9}$$

$$\beta_{33} = \frac{1}{V}\int f_{12} f_{23} f_{31} f_{14} f_{24} f_{34}\, dV_1 dV_2 dV_3 dV_4; \quad f_{ij} = e^{-U_{ij}} - 1; \quad V = L^3.$$

Мы рассмотрим следующие модели: 1) твердые шарики ($U(r) = U_0 > 0$ при $r \leqslant 2r_0$ и $U(r) = 0$ при $r \geqslant 2r_0$, в частности, $U_0 = \infty$); 2) притягивающиеся точечные молекулы ($U(r) = -|U_0|$ при $r \leqslant 2r_0$, $U = 0$ при $r \geqslant 2r_0$); 3) притягивающиеся шарики ($U = U_0 > 0$ при $r \leqslant 2r_0$, $U = -|U_1|$ при $2r_0 \leqslant r \leqslant 2r_1$; $U = 0$ при $r \geqslant 2r_1$) и те же случаи для кубического потенциала, т. е., например, 1) $U(r) = U_0 > 0$ при $-a \leqslant x(y, z) \leqslant a$ и $U = 0$ при $|x|(|y|, |z|) > a$.

Для вычисления β_ν воспользуемся разложением f_{ij} в интеграл Фурье:

$$f_{ij}(\mathbf{r}_{ij}) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\mathbf{k}_{ij}) e^{i(\mathbf{k}_{ij}, \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}\, d\mathbf{k}_{ij}. \tag{10}$$

Подставляя (10) в (9), мы можем сразу произвести интегрирование по $\mathbf{r}_i$. При этом получаются произведения выражений типа: $\left[\sin \sum_i k_{ix} L/2\right] \Big/ \left[\sum_i k_{ix} L/2\right]$.

Если $\frac{1}{\pi}\frac{\sin k_x L/2}{k_x}$ умножается только на функции от k_x, изменяющиеся на протяжении $\Delta k_x \approx \frac{1}{a}\left(\frac{1}{r_0}\right)$, т. е. на $f(\mathbf{k})$, то его можно рассматривать как δ-функцию. При этом ошибка будет порядка a/L. Поэтому для $\nu \approx L/a \approx N^{1/3}$ β_ν может уже существенно зависеть от V. Для β_2 и β_3 получаем:

$$\beta_2 = \frac{(2\pi)^6}{2}\int_{-\infty}^{\infty} f^3(\mathbf{k})\, d\mathbf{k}; \quad \beta_{31} = (2\pi)^9 \int_{-\infty}^{\infty} f^4(\mathbf{k})\, d\mathbf{k};$$

$$\beta_{32} = (2\pi)^9 \int_{-\infty}^{\infty} f^2(\mathbf{k}_1) f^2(\mathbf{k}_2) f(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2)\, d\mathbf{k}_1 d\mathbf{k}_2;$$

$$\beta_{33} = (2\pi)^9 \int_{-\infty}^{\infty} f(\mathbf{k}_1) f(\mathbf{k}_2) f(\mathbf{k}_3) f(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) f(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3) f(\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_1)\, d\mathbf{k}_1 d\mathbf{k}_2 d\mathbf{k}_3.$$

Для шариков Фурье компоненты $f(\mathbf{k})$ имеют вид:

$$1)\ f(\mathbf{k}) = \frac{s}{2\pi^2 k^3}(\sin 2kr_0 - 2kr_0 \cos 2kr_0); \quad s = e^{-U_0/kT} - 1;$$

$$s = -1, \quad U_0 = \infty; \qquad s < 0, \quad U_0 > 0; \qquad s > 0, \quad U_0 < 0;$$

для притягивающихся шариков

$$2)\ f(\mathbf{k}) = \frac{s}{2\pi^2 k^3}(\sin 2kr_1 - 2kr_1 \cos 2kr_1) - \frac{s + s_0}{2\pi^2 k^3}(\sin 2kr_0 - 2kr_0 \cos 2kr_0);$$

$$s = e^{|U_1|/kT} - 1; \qquad s_0 = 1 - e^{-U_0/kT}; \qquad s_0 = 1, \quad U_0 = \infty.$$

Соответственно для кубического потенциала:

$$1)\ f(\mathbf{k}) = s \prod_{x'=x}^{z} \frac{\sin k_{x'} a}{\pi k_{x'}};$$

$$2)\ f(\mathbf{k}) = s \prod_{x'=x}^{z} \frac{\sin k_{x'} b}{\pi k_{x'}} - (s + s_0) \prod_{x'=x}^{z} \frac{\sin k_{x'} a}{\pi k_{x'}}.$$

Рассмотрим сначала кубический потенциал. Преимущество кубиков заключается в том, что все β_ν (и при $\nu \gg 1$) приводятся к простым интегралам типа $\int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^n x}{x^n} dx$ и другим, не более сложным.

Для твердых кубиков и притягивающихся точек находим:

$$\beta_1 = s(2a)^3; \quad \beta_2 = s^3 (2a)^6 \frac{3^3}{2^7}; \quad \beta_{31} = s^4 (2a)^9 \frac{2^3}{3^3}; \quad \beta_{32} = s^5 (2a)^9 \frac{7^3}{2^6 \cdot 3^3};$$

$$\beta_{33} = s^6 (2a)^9 \frac{7^3}{3^3 \cdot 2^6}; \quad \beta_3 = (2a)^9 \left[s^4 \frac{2^3}{3^3} + \left(s^5 + \frac{s^6}{6} \right) \frac{7^3}{2^6 \cdot 3^3} \right].$$

При $s > 0$ $(U_0 < 0)$ получаем следующее уравнение состояния для газа:

$$p = \frac{kT}{v} \left\{ 1 - \frac{s}{2} \frac{(2a)^3}{v} - \frac{s^3 \cdot 9}{64} \frac{(2a)^6}{v^2} - \left[\frac{s^4}{3^2} + \left(s^5 + \frac{s^6}{6} \right) \frac{7^3}{2^8 \cdot 3^2} \right] \frac{(2a)^9}{v^3} - \ldots \right\}. \tag{11}$$

При $s \ll 1$ невыписанные члены несущественны. Найдем теперь точку перехода 3-го рода. Разберем случай $s \ll 1$, тогда корень уравнения (5) равен $y \approx 1/s8v_0$, $v_0 = a^3$, $b_l > 0$; поэтому объем, соответствующий точке перехода, $v_k = 1/y$ (^{2}):

$$v_k = (e^{|U_0|/kT} - 1)\, 8v_0 \left[1 + \left(\frac{3}{4} \right)^3 (e^{|U_0|/kT} - 1) \right]; \tag{12}$$

(12) — уравнение фазовой кривой.

Рассмотрим абсолютно твердые кубики. В этом случае $s = -1$:

$$p \approx \frac{kT}{v} \left(1 + \frac{(2a)^3}{2v} + \frac{9}{64} \frac{(2a)^6}{v^2} - \frac{1}{43{,}1} \frac{(2a)^9}{v^3} + \ldots \right).$$

Все вириальные коэффициенты $\frac{\nu}{\nu+1}\beta_\nu$, разумеется, не зависят от температуры. Так как $\beta_3 > 0$, то уравнение (5), оборванное на y^3, имеет двойной действительный корень $y = -0{,}132/v_0$. b_l знакопеременные, поэтому при $z > \bar{z}$ для $G_\lambda(z, b)$ надо пользоваться аналитическим продолжением ряда (3). $\bar{z}$, вычисленное по $y = -0{,}132/v_0$, равно: $\bar{z} \approx \frac{0{,}132}{v_0} e^{-1{,}164} \approx \frac{0{,}04}{v_0}$.

Перейдем к притягивающимся кубикам:

$$\beta_1 = (2a)^3 \left[s \left(\frac{b}{a} \right)^3 - s - s_0 \right];$$

при $b < 2a$:

$$\beta_2 = (2a)^6 \left[s^3 \frac{3^3}{2^7} \left(\frac{b}{a} \right)^6 - s^2 (s_0 + s) \frac{3}{2} \frac{b^3}{a^3} \left(1 - \frac{a}{4b} \right)^3 + \right.$$

$$\left. + s (s_0 + s)^2 \frac{3}{2} \frac{b^3}{a^3} \left(1 - \frac{b}{4a} \right)^3 - (s_0 + s)^3 \frac{3^3}{2^7} \right],$$

3-й член здесь равен $^3/_2 \; s (s_0 + s)^2$, если $b > 2a$.

Приведем данные для шариков. Для твердых шариков и притягивающихся точек:

$$p = \frac{kT}{v} \left(1 - 4s \frac{v_0}{v} - 20 s^3 \frac{v_0^2}{v^2} - \ldots \right); \quad v_0 = \frac{4\pi}{3} r_0^3. \tag{13}$$

Уравнение кривой перехода 3-го рода при $s \ll 1$ (для $s > 0$):

$$v_k = s 8 v_0 (1 + {}^{15}/_{16} s).$$

Для притягивающихся шариков:

$$p = \frac{kT}{v} \left\{ 1 + \frac{4 s v_1 - 4 (s + s_0) v_0}{v} - \frac{1}{v^2} 20 [s^3 v_1^2 - (s_0 + s)^3 v_0^2] - \right.$$

$$- 2^7 s (s_0 + s)^2 \frac{v_1^2}{v^2} \left(\frac{r_0^3}{r_1^3} - \frac{9}{16} \frac{r_0^2}{r_1^2} - \frac{1}{32} \right) +$$

$$\left. + 2^7 s^2 (s_0 + s) \frac{v_0^2}{v^2} \left(\frac{r_1^3}{r_0^3} - \frac{9}{16} \frac{r_1^2}{r_0^2} - \frac{1}{32} \right) - \ldots \right\}. \tag{14}$$

Здесь $r_1 < 2r_0$; $v_1 = \frac{4\pi}{3} r_1^3$. Нетрудно видеть, что при достаточно высокой температуре β_1 и β_2, как и в случае притягивающихся кубиков, отрицательны. Можно показать (см. (3)), что все b_l при этом знакопеременны. Вообще, для реального закона сил между молекулами (притяжение переходит на близких расстояниях в отталкивание) b_l могут быть положительными лишь при достаточно низких температурах. Но при низких температурах $G_\lambda(y, \beta)$ могут стать расходящимися ($s > 1$ в случае прямоугольной ямы: (14)). Тогда радиус сходимости уже не определяется выражением (7), он даже может стремиться к бесконечности. Во всяком случае, если $G_\lambda(y, \beta)$ расходятся, очевидно (см. (5)), b_l при $l \to \infty$ (и $\bar{z}$) будут определяться β_ν с большими ν, а β_ν при $\nu \approx N^{1/3}$, как было показано выше, зависят от v. Поэтому, если фазовый переход 3-го рода и осуществляется, он приводит к фазе, для которой $p(v) \neq \text{const}$, так как $\bar{z}$ зависит от v (уравнение состояния конденсированной фазы: $p = kTG_0(\bar{z})$, см. [2]). Происходит ли переход 3-го рода при средних температурах и, если происходит, приводит ли он к фазе с $p(v) = \text{const}$ для всех $v < v_k$, трудно сказать, так как при малых v $G_\lambda(y, \beta)$ могут оказаться и расходящимися, поскольку $\beta_{N^{1/3}}$ зависят от v.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступило
22 VII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Б. Гейликман, ДАН, 69, № 3 (1949). [2] J. Mayer and M. Goeppert-Mayer, Statistical Mechanics, 1940, стр. 277.