

На правах рукописи

Николаева Ольга Павловна

Вопросы статистической термодинамики жидкости

Специальность: 01.04.02 – теоретическая физика

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Москва 2008

Работа выполнена на физическом факультете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова

Научный руководитель доктор физико-математических наук,
профессор Поляков Петр Александрович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Геворкян Эдвард Вигенович

доктор физико-математических наук,
Лобанов Андрей Евгеньевич

Ведущая организация: Математический институт
имени В.А. Стеклова РАН

Защита состоится «18» декабря 2008 г. в 15³⁰ на заседании диссертационного совета Д 501.002.10 при Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, стр. 2, физический факультет, аудитория СФА.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан «11» ноября 2008 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 501.002.10
доктор физико-математических наук,
профессор

Ю.В. Грац

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации

Создание эффективного аппарата статистической термодинамики жидкости имеет важное значение для исследования свойств вещества в целом, поскольку до настоящего времени с описанием жидкости связаны сложности большие, чем при описании газа или твердого тела. Это актуально и с практической точки зрения, так как термодинамическое поведение жидкости исключительно важно при предсказании хода различных технологических процессов, получении веществ с заранее заданными свойствами.

Фундаментальной основой для этого служит метод Гиббса. Его непосредственное использование в теории жидкости ограничено, так как здесь отсутствует малый параметр в обычном физическом понимании. В газе и твердом теле малый параметр вводится на микроуровне – это отношение куба величины эффективного взаимодействия к объему в расчете на одну частицу и отношение среднеквадратичного смещения частицы к среднему расстоянию между частицами соответственно. В области жидкого состояния используются ряды теории возмущений, сходимость которых понимается в более широком аспекте, когда смысл малого параметра становится ясным при рассмотрении термодинамических характеристик. Для этого используется метод Вика-Чандлера-Андерсона, который предполагает выбор базовой системы в наиболее эффективной форме, а поправочные члены рассчитываются по

термодинамической теории возмущений. Актуальной здесь является проблема определения принципов выбора базовой системы, поскольку для различных областей исследуемой фазовой диаграммы этот выбор в общем случае различен.

Ряды теории возмущений в стандартном варианте содержат многочастичные функции распределения базовой системы. До настоящего времени актуальна задача сведения этих функций, хотя бы в интегральном виде, к двухчастичной, так как лишь она может быть найдена с хорошей степенью точности. Эта задача и решается в работе.

Определение в общем виде самой двухчастичной функции, которая необходима для развиваемой теории возмущений, требует нахождения термодинамически согласованного замкнутого интегрального уравнения, позволяющего гарантировать высокую эффективность как для нахождения функции распределения, так и получаемой на ее основе свободной энергии жидкости. Эта актуальная проблема также решается в работе.

Большое значение в настоящее время имеет проблема построения статистической термодинамики многокомпонентных жидкостей, исходя из первых принципов, так как полуэмпирические подходы исчерпали свой ресурс. Создание последовательной теории приводит к выявлению более глубоких особенностей в поведении таких систем.

Цель работы

Разработка нового метода расчета свободной энергии жидкости, определение для этого принципов выбора базовой системы и вычисление для нее свободной энергии с максимально возможной точностью, а также приближенного термодинамически

согласованного выражения для двухчастичной параметризованной функции распределения. Исследование термодинамических уравнений состояния простых и многокомпонентных жидкостей.

Научная новизна

Впервые предложен метод термодинамической теории возмущений, который предполагает расчет свободной энергии базовой системы и определение приближенного выражения для двухчастичной функции распределения с параметризацией майеровского типа.

Впервые получено термодинамически согласованное суперпозиционное приближение, на основе которого найдено интегральное уравнение для двухчастичной корреляционной функции распределения системы.

Впервые предложены методы определения базовых систем для жидкости на основе анализа поведения ее при высоких плотностях, а также поведения твердого тела при состояниях, близких к кривой фазового перехода твердое тело – жидкость.

Впервые развита теория определения двухчастичной функции распределения многокомпонентных систем на основе использования методов ускоренной сходимости рядов теории возмущений.

Впервые рассчитана скорость звука в жидкостях на основе найденных уравнений жидкого состояния.

Практическая ценность

Полученные в работе результаты позволяют исследовать как однокомпонентные, так и многокомпонентные жидкости в широкой области изменения термодинамических параметров.

Апробация работы

Материалы диссертационной работы докладывались на Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам “Ломоносов” (2001, 2003, 2004, 2005, 2006, 2008), XV Международной конференции “Радиолокация и радиосвязь” (2007), кафедре квантовой статистики и теории поля.

Публикации

По результатам проведенных исследований опубликовано девять работ. Перечень опубликованных работ приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации составляет 107 страниц, включая 5 рисунков. Список цитируемой литературы содержит 144 библиографические ссылки.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, дан обзор развития методов термодинамической теории возмущений в применении к исследованию жидкости. Представлен краткий обзор литературы по теме диссертации. Сформулированы цели работы, указана ее научная

новизна и практическая ценность, излагаются данные апробации и представлена структура диссертации.

Первая глава посвящена изложению основных методов теории возмущений для жидкости. Рассмотрен ряд подходов к решению данной проблемы, предложен новый метод теории возмущений. Он решает две основные задачи, которые здесь существуют: это выбор базовой системы, а также сведение ряда теории возмущений к выражению, содержащему лишь двухчастичную функцию распределения.

Рассматриваются характеристики однородной фазы вещества и возможность их вычисления как из формализма канонического распределения Гиббса, так и с использованием функций распределения. Вводится представление о термодинамически согласованной теории, понимаемое как совпадение уравнения состояния, найденного из выражения для давления

$$p = \theta\rho - \frac{2}{3}\pi\rho \int_0^{\infty} \Phi'(r)\mu(r)r^3 dr \quad (1)$$

и из выражения для сжимаемости

$$\theta \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_{\theta} = 1 + 4\pi\rho \int_0^{\infty} (\mu(r) - 1)r^2 dr. \quad (2)$$

Здесь p - давление, $\theta = kT$, T - абсолютная температура, ρ - плотность числа частиц, $\mu(r)$ - радиальная функция распределения. Анализируется связь радиальной функции распределения и структурного фактора жидкости

$$S(Q) = 1 + \frac{4\pi\rho}{Q} \int_0^{\infty} r [\mu(r) - 1] \sin Qr dr, \quad (3)$$

позволяющего сравнить двухчастичную функцию распределения с экспериментальными данными.

Развит новый вариант теории возмущений для жидкости, в котором удалось в выражении для свободной энергии не использовать функции распределения высших порядков и ограничиться радиальной функцией распределения с параметризацией майеровского типа.

Подробно рассмотрен вопрос о выборе базовой системы. Показано особое значение выбора точки разбиения потенциала. Обращено внимание на необходимость анализа структуры твердой фазы, примыкающей к жидкой фазе. Предложен способ разбиения, эффективно учитывающий влияние не только ближайших соседей, но и частиц на следующих координационных сферах уже в рамках базовой системы. Отдельно обсуждается вопрос о выборе базовой системы для жидкого гелия.

Во второй главе рассмотрены основные интегральные уравнения для двухчастичной функции распределения. Изучена проблема термодинамического согласования уравнений состояния, найденных с использованием приближенного выражения для двухчастичной функции распределения. Проанализированы существующие в настоящее время методы решения данной проблемы, в том числе метод мостовой функции.

Предложено термодинамически согласованное суперпозиционное приближение и на его основе найдено интегральное уравнение. Для этого используется разложение урселловского типа с последующей его параметризацией. Параметры находятся из условия совпадения уравнений состояния, найденных из (1) и (2).

Предложен метод последовательных приближений для решения найденного интегрального уравнения. Выбор нулевого приближения осуществляется с использованием известного точного решения уравнения Перкуса-Йефика для системы твердых сфер. Численное решение термодинамически согласованного интегрального уравнения в суперпозиционном приближении позволило найти двухчастичную функцию распределения, хорошо согласующуюся с результатами, найденными из эксперимента.

В Главе III построена статистическая термодинамика простых жидкостей. Простыми называются однокомпонентные атомарные жидкости и, с некоторыми оговорками, жидкости с малоатомными симметричными молекулами. Результаты рентгеноструктурного или нейтронографического анализа в этом случае могут быть выражены с помощью радиальной функции распределения. Для них возможна разработка и количественной теории возмущений, позволяющая построить статистическую термодинамику. Решению этой задачи посвящена данная глава.

Найдена свободная энергия для таких систем на основе созданной теории возмущений. Для упрощения расчетов свободная энергия базовой системы выражена через свободную энергию системы твердых сфер и радиальную функцию распределения базовой системы. Параметризованная функция распределения сохранена лишь в поправочном члене к базовой системе. Это значительно ускоряет скорость счета.

Подробно исследуются термическое и калорическое уравнения состояния на примере жидких идеальных газов. Проведен численный расчет термического уравнения состояния для жидкого аргона.

Найдены кривые сосуществования для систем жидкость – газ и жидкость – твердое тело. Сравнение с данными эксперимента показывает высокую эффективность развиваемого подхода. Для исследования фазового перехода жидкость – твердое тело предложен метод расчета свободной энергии твердого тела, а также способ получения эффективного диаметра системы твердых сфер, используемой для определения свободной энергии жидкости вблизи фазового перехода.

Исследована зависимость скорости звука

$$c = \sqrt{\frac{1}{m_0} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_\theta + \frac{\theta}{m_0 \rho^2} \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_v^2}{c_v}} \quad (4)$$

в жидкости от термодинамических параметров. Поскольку для этого требуется не только радиальная функция распределения, но и ее производная по температуре, то здесь функция распределения термодинамически согласованно находится по теории возмущений.

В Главе IV построена квазитермодинамическая теория возмущений для жидкого состояния. При этом классическое рассмотрение является основным приближением, а квантовые эффекты рассматриваются как поправки. Оценены квантовые вклады в термодинамические свойства жидкостей. Для этого проведено квазиклассическое разложение для свободной энергии, и квантовые поправки выражены через частичные функции распределения.

Найдены уравнения состояния в квазиклассическом приближении. Проведена оценка квантовых поправок в уравнениях состояния в зависимости от параметров потенциала взаимодействия и температуры. Найдено, что существенный вклад эти поправки дают лишь для жидкого гелия при низких температурах.

В Главе V построена статистическая термодинамика многокомпонентных систем. Исследованию многокомпонентных жидкостей в последние годы посвящено много работ. Это связано с тем, что в настоящее время стал возможен последовательный расчет термодинамических величин для двух, и даже трехкомпонентных систем.

Специально рассмотрен случай многокомпонентной системы твердых сфер как базовой для большинства рассматриваемых теорий возмущений. Система твердых сфер обычно используется как основное приближение в теории простых и более сложных жидкостей. То есть она является нулевым приближением теории возмущений при наличии более сложных потенциалов взаимодействия. Если для однокомпонентных твердых сфер фазовая диаграмма достаточно проста, то для двухкомпонентных и, тем более, многокомпонентных систем структура ее существенно более сложная. В последние годы эти диаграммы стали предметом пристального теоретического и экспериментального исследования.

В данной главе нами получено новое выражение для двухчастичной функции распределения многокомпонентной системы твердых сфер как базовой системы при изучении систем, состоящих из различных частиц

$$F_{ij}(r) = \frac{1}{1 - m_{ij}^1 f_{ij}(r)\rho - m_{ij}^2 f_{ij}^2(r)\rho^2 - \dots} (1 - \alpha_{ij} f_{ij}(r)\rho) - \frac{(m_{ij}^1 + 2m_{ij}^2 f_{ij}(r)\rho + \dots) \ln(1 - \alpha_{ij} f_{ij}(r)\rho)}{\alpha_{ij} (1 - m_{ij}^1 f_{ij}(r)\rho - m_{ij}^2 f_{ij}^2(r)\rho^2 - \dots)^2}. \quad (5)$$

Здесь $F_{ij}(r)$ - радиальная функция распределения для частиц сортов i и j , m_{ij}^k - определяемые из вириального разложения числовые коэффициенты, $f_{ij}^k(r)$ - функции, определяемые из разложения радиальной функции распределения в ряд по степеням плотности, α_{ij} - постоянные, зависящие от отношения диаметров твердых сфер и их концентрации. При этом используется метод ускорения сходимости рядов теории возмущений и точно известные коэффициенты разложения в ряд по степеням плотности для двухчастичной функции распределения. Для двухкомпонентных и трехкомпонентных смесей соотношение (5) хорошо описывает имеющиеся экспериментальные данные.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Построена новая термодинамическая теория возмущений для свободной энергии системы на основе использования свободной энергии базовой системы и приближенного выражения для двухчастичной функции распределения с параметризацией майеровского типа. Использована базовая система типа Викса-Чандлера-Андерсона с границей положительной определенности потенциала, эффективно учитывающей взаимодействие частиц на всех координационных сферах.
2. Получена цепочка уравнений для s -частичных функций распределения с параметризацией майеровского типа.
3. Предложено термодинамически согласованное суперпозиционное приближение, на основе которого получено интегральное уравнение для двухчастичной функции распределения систем различного типа. В

силу своего построения это уравнение дает функции распределения, приводящие к одинаковым термическим уравнениям состояния, найденным как из выражения для сжимаемости, так и из теоремы вириала.

4. На основе развитого подхода рассчитано термическое и калорическое уравнение состояния для жидкого аргона. Получено хорошее согласие с данными эксперимента в широкой области изменения плотностей и температур.

5. Исследованы фазовые переходы жидкость-газ и жидкость - твердое тело для аргона. Имеется исключительно хорошее совпадение теоретических и экспериментальных данных.

6. Построена квазиклассическая термодинамическая теория возмущений с использованием найденной двухчастичной функции распределения. Определены уравнения состояния в квазиклассическом приближении. Произведена оценка квантовых поправок к уравнению состояния жидкости. Найдено, что для большинства жидкостей классическое приближение можно использовать как основное при произвольных плотностях.

7. Проведены расчеты скорости звука в жидком аргоне и азоте с использованием радиальной функции распределения и ее производной по температуре. Показана возможность использования найденных соотношений для анализа особенностей фазовой диаграммы вещества и термодинамической согласованности уравнений состояния.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Николаева О.П. Радиальная функция распределения и скорость звука в плотных газах и жидкостях//Вестник Моск. ун-та. Серия 3. Физика. Астрономия. 2007. № 3. С. 14-17.
2. Поляков П.А., Николаева О.П. Статистическая термодинамика кристаллов в области фазового перехода твердое тело – жидкость. В сб. трудов XV Международной конференции “Радиолокация и радиосвязь”, 7-11 ноября 2007 г. Москва-Фирсановка, с. 484-486.
3. Николаева О.П. Двухчастичная функция распределения многокомпонентной системы твердых сфер// Вестник Моск. ун-та. Серия 3. Физика. Астрономия. 2008. № 2. С. 20-22.
4. Кузьмина О.В., Николаева О.П. Асимптотическое разложение в статистической термодинамике кристаллов двухатомных молекул. В сб.: Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам “Ломоносов - 2001”. Секция “Физика”. Сборник тезисов. М.: физический ф-т МГУ – 2001. С. 136 – 137.
5. Николаева О.П. Фазовый переход между упорядоченной и неупорядоченной фазами при высоких температурах. В сб.: Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам “Ломоносов - 2003”. Секция “Физика”. Сборник тезисов. М.: физический ф-т МГУ – 2003. С. 237 – 238.

6. Николаева О.П. Двухчастичная функция распределения для однородной фазы вещества. В сб.: Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам “Ломоносов - 2004”. Секция “Физика”. Сборник тезисов. М.: физический ф-т МГУ – 2004. С. 254-255.
7. Николаева О.П. Термодинамическая теория возмущений жидкости. В сб.: Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам “Ломоносов – 2005”. Секция “Физика”. Сборник тезисов. М.: физический ф-т МГУ – 2005. Т.2. С. 88.
8. Николаева О.П. Скорость звука и радиальная функция распределения. В сб.: Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам “Ломоносов – 2006”. Секция “Физика”. Сборник тезисов. М.: физический ф-т МГУ – 2006. Т.1. С. 162-163.
9. Николаева О.П. Прямая корреляционная функция и структурный фактор жидкости. В сб.: Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам “Ломоносов - 2008”. Секция “Физика”. Сборник тезисов. М.: физический ф-т МГУ – 2008. С. 259-260.