

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ТЕОРИИ ЖИДКОГО СОСТОЯНИЯ

И. З. Фишер

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

Целью настоящего краткого обзора является дополнение помещённой выше обзорной статьи Дж. де-Бура¹ результатами некоторых работ, не вошедших в эту статью или же опубликованных после её написания. Такое дополнение представляется нам тем более необходимым, что из двух главных направлений современного развития теории жидкого состояния в статье де-Бура подробно освещено лишь направление «теории свободного объёма», и совершенно недостаточное освещение получили работы, основывающиеся на изучении радиальной функции распределения. Между тем к настоящему времени в этом последнем направлении получены результаты, которые имеют несомненный интерес для теории жидкого состояния, несмотря на то, что они представляют собой лишь первые шаги новой теории.

Развитие теории жидкого состояния является одной из важнейших задач современной статистической физики. В настоящее время эта задача ещё очень далека от сколько-нибудь полного разрешения, но тем не менее за последние примерно 10—15 лет усилиями многих исследователей были намечены пути к её решению.

Среди теорий, основывающихся на учёте межмолекулярных сил, до недавнего времени заметные успехи были получены лишь теорией свободного объёма, и в этом её главная ценность. Но значение и возможности этой теории, развиваемой главным образом английскими и американскими исследователями, несомненно переоцениваются её авторами. В основе теории свободного объёма лежит сама по себе правильная идея, согласно которой при вычислении интеграла состояний из-за возникающих математических трудностей можно приближённо заменить интегрирование по всему фазовому пространству системы интегрированием по сравнительно небольшим областям с наибольшим статистическим весом, пренебрегая большими по своим размерам, но несущественными по своему статистическому весу областями фазового пространства. На этом, например, основана теория кристаллического состояния Дебая-Борна. Однако правильный выбор этих

областей в фазовом пространстве является делом очень трудным, и реализация этого выбора в теории свободного объёма вызывает возражения. Здесь этот выбор производится на основе «решёточной» модели жидкого состояния и с помощью разного рода добавочных ограничений, часто произвольных. Недостаточная строгость выбора этих областей фазового пространства сказывается в заниженном значении статистического веса жидкого состояния (а следовательно, и энтропии жидкости) во всех вариантах теории свободного объёма. Строгий анализ с последовательно статистических позиций теории свободного объёма дан в работе², где показана грубая приближённость этой теории.

Кроме того (а по физическому смыслу — и раньше всего), важнейшей задачей физической теории жидкого состояния должно быть объяснение реально существующей молекулярной структуры жидкости и её происхождения. В теории свободного объёма структура жидкости не объясняется, а постулируется произвольным образом. То обстоятельство, что на основе решёточной модели жидкости в некоторых вариантах теории свободного объёма удаётся получить «правильное» значение интеграла состояний не только вблизи точки плавления, но и вдали от неё — при малых плотностях, вплоть до идеально-газовых — должно вызывать не столько чувство удовлетворения, сколько удивления «удачному» подбору более или менее произвольных допущений.

К числу недостатков того же происхождения следует отнести то, что в теории свободного объёма фазовые переходы жидкость — газ и кристалл — жидкость изображаются S-образными изгибами $p - V$ -изотерм, в то время как в правильной статистической теории интеграл состояний не может содержать в себе неустойчивые состояния системы. Образцом в этом отношении может служить современная теория реальных газов, где переходной области между газом и жидкостью при температурах ниже критической соответствует горизонтальный участок $p - V$ -изотермы. (См., например,³)

Менее существенным недостатком теории свободного объёма является то, что она развита применительно к очень специальному виду межмолекулярного потенциала, взятого в форме $\Phi(r) = -4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (a/r)^6]$, что в настоящее время не может быть признано удовлетворительным ни на больших, ни на малых расстояниях между частицами. Более подробно этот вопрос будет обсуждён ниже.

При всех этих, а также и других недостатках теория свободного объёма представляет известный интерес в качестве теории, показывающей, как можно сравнительно очень простыми путями прийти в первом приближении к разрешению проблемы жидкого состояния. Эта теория имеет также большое достоинство, заключающееся в наглядности её представлений, в простоте физических моделей, лежащих в её основании. Но при этом надо помнить, что

самой ценной является та модель явления, которая вытекает из теории, а не более или менее удачно предшествует ей.

Не отрицая ценности — в указанном смысле — теории свободного объёма, мы вместе с тем должны более внимательно, чем это сделано в обзоре де-Бура, присмотреться к иным существующим статистическим теориям жидкого состояния. Представляется очень вероятным, что именно теории, основывающиеся на изучении радиальной функции распределения, смогут в ближайшем будущем дальше продвинуть нас в понимании природы жидкого состояния и дать более строгие статистические методы изучения жидкого состояния. Развитие этого направления в теории жидкостей тесно связано с исследованиями Н. Н. Боголюбова^{4, 5}, давшего строгие математические методы, применение которых к теории жидкого состояния является весьма многообещающим. Пока в этом направлении сделаны только первые шаги, которые, несмотря на многие затруднения, следует признать обнадеживающими. Изложению и обсуждению имеющихся работ этого направления и посвящена настоящая статья.

Возникновению современных статистических теорий жидкого состояния с более или менее хорошо развитым математическим аппаратом, позволяющим получать не только качественные, но и количественные результаты, необходимо предшествовала разработка общих физических представлений о природе жидкости. В связи с этим необходимо отметить исключительные заслуги ныне покойного Я. И. Френкеля в создании общепринятых теперь представлений о физической природе жидкого состояния и процессов в этом состоянии. Многолетние исследования Я. И. Френкеля по теории жидкостей собраны в его широко известной монографии⁶, посвящённой кинетической теории жидкостей.

В противоположность господствовавшему ранее взгляду о близости жидкого и газообразного состояний, укрепившемуся главным образом благодаря успехам теории Ван-дер-Ваальса, Я. И. Френкель ещё в 1925 г. впервые выдвинул плодотворную идею о близости жидкого и твёрдого состояний. Примерное равенство плотностей твёрдого тела и его расплава приводит к заключению о примерно одинаковых в обоих случаях межатомных расстояниях и межатомных взаимодействиях. Отсюда вытекает близость многих термодинамических свойств твёрдых тел и жидкостей (например теплоёмкостей) и — что гораздо важнее — представление о квазикристаллической структуре жидкостей (в смысле наличия ближнего порядка в расположении и ориентации частиц жидкости) и в некоторой мере аналогичном характере теплового движения атомов или молекул в обоих состояниях. По существу Я. И. Френкелем впервые была поставлена проблема молекулярной структуры жидкостей. Как известно, опыты по рассеянию рентгеновских лучей в жидкостях действительно подтвердили существование ближнего порядка в жидкостях. Эти опыты в короткое время привели к созданию довольно хорошо разработанных более:

детальных, чем это было первоначально предсказано Я. И. Френкелем, представлений о структуре жидкостей. Немалая роль в разработке и этих «структурных» теорий принадлежала также Я. И. Френкелю.

Идеи Я. И. Френкеля о близости жидкого и твердого состояний, в частности теории свободного объема. Я. И. Френкелю же принадлежит идея о рассмотрении процесса плавления как процесса разупорядочивания. Теория плавления Ленард-Джонса и Девоншайра (см. выше § 7 обзора де-Бура) по существу является повторением развитой ранее Я. И. Френкелем теории диссоциации атомов (ионов) и дыркообразования в реальных кристаллах.

Необычайно плодотворные следствия из разработанных Я. И. Френкелем взглядов на молекулярную структуру и характер теплового движения в жидкостях были получены им в области теории процессов переноса в жидкостях и кинетики процесса кристаллизации. Эти работы далее развивались многими физиками и прочно вошли в обиход современной науки. Однако эти вопросы далеко выходят за рамки настоящей статьи, и мы не можем здесь на них останавливаться.

Переходя к изложению и обсуждению работ по теории жидкого состояния, основывающихся на изучении радиальной функции распределения, сделаем следующее замечание. Как и в обзоре де-Бура, ниже всё время предполагается, что речь идёт о жидкости частицы которой взаимодействуют по закону центральных сил и полная потенциальная энергия которой с достаточной точностью изображается суммой энергий взаимодействия отдельных пар частиц.

§ 2. РАДИАЛЬНАЯ ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Радиальная функция распределения была введена в физику в связи с задачей об угловом распределении интенсивности рассеяния рентгеновских лучей жидкостями⁷. Это распределение интенсивности определяется взаимным распределением частиц жидкости в пространстве. Если обозначить через $d\omega(r)$ вероятность обнаружить произвольно выбранную пару частиц в жидкости на расстоянии от r до $r+dr$ между их центрами, то можно написать $d\omega(r) = g(r) \cdot 4\pi r^2 dr / V$, где $g(r)$ — так называемая радиальная функция распределения, V — полный объём жидкости. Функция $g(r)$ зависит (как от параметров) от температуры T и плотности $1/v$ жидкости: $g = g(r; T, v)$. Относительная интенсивность рассеяния рентгеновских лучей однозначно определяется функцией $g(r)$. Оказалось, что и обратно — по известным данным для интенсивности рассеяния рентгеновских лучей можно однозначно определить вид функции $g(r)$. (При этом имеется в виду жидкость оговоренного выше типа.) Таким путём были получены функции $g(r)$ для многих жидкостей, что сыграло очень большую роль в развитии наших знаний о строе-

нии жидкостей (см., например,⁸ и обзор экспериментальных данных⁹). В настоящее время для этой цели используется также рассеяние нейтронных пучков жидкостями¹⁰.

Особое значение радиальной функции распределения заключается в том, что она не только даёт непосредственные сведения о молекулярной структуре изучаемой системы, но её знание позволяет также вычислить уравнение энергии и уравнение состояния жидкости или газа согласно уравнениям (вывод см. в⁴):

$$U = N \left\{ \frac{3}{2} kT + \frac{2\pi}{v} \int_0^{\infty} \Phi(r) g(r) r^2 dr \right\}, \quad (1)$$

$$p = \frac{kT}{v} \left\{ 1 - \frac{2\pi}{3vkT} \int_0^{\infty} \Phi'(r) g(r) r^3 dr \right\}, \quad (2)$$

где N — полное число частиц в системе, $v = V/N$ — объём на частицу и $\Phi(r)$ — межмолекулярный потенциал. Знание $U(V, T)$ и $p(V, T)$ позволяет известными методами вычислить все термодинамические функции жидкости или газа. С помощью $g(r)$ можно также вычислить флуктуации различных величин. Например, для флуктуации числа частиц газа или жидкости в произвольной макроскопической области G , малой по сравнению с полным объёмом системы V , получается

$$(\overline{\Delta N_G})^2 = \overline{N_G} \left\{ 1 + \frac{4\pi}{v} \int_0^{\infty} (g(r) - 1) r^2 dr \right\}, \quad (3)$$

где $\overline{N_G}$ — среднее число частиц в G .

Функция $g(r)$ является одной из множества «частичных функций распределения» $F_s(q_1, \dots, q_s)$ ($s = 1, 2, 3, \dots, N$), определяющих вероятность заданной конфигурации произвольно выбранной совокупности s частиц системы $d\omega(q_1, \dots, q_s)$ согласно соотношению

$$d\omega(q_1, \dots, q_s) = F_s(q_1, \dots, q_s) \frac{dq_1, \dots, dq_s}{V^s}, \quad (4)$$

где $q_k = (q_k^1, q_k^2, q_k^3)$ — совокупность декартовых координат k -й частицы и $dq_k = dq_k^1 dq_k^2 dq_k^3$. Для газа или жидкости, пренебрегая пристеночными эффектами, $F_1(q) = 1$ и $F_2(q_1, q_2) = g(|q_2 - q_1|)$. Кроме того, при $s = N$ функция F_N пропорциональна конфигурационной части гиббсовой функции распределения:

$$F_N(q_1, \dots, q_N) = V^N D_N(q_1, \dots, q_N), \quad (5)$$

$$D_N(q_1, \dots, q_N) = Q_N^{-1} \exp \left\{ -\frac{1}{kT} \sum_{i>k} \sum \Phi(|q_i - q_k|) \right\}, \quad (6)$$

где Q_N — конфигурационная часть интеграла состояний (конфигурационный интеграл).

Н. Н. Боголюбов одним из первых ввёл в статистическую физику аппарат частных функций распределения и дал при этом наиболее полное и строгое их исследование.

Отсылая за подробностями к монографии Н. Н. Боголюбова⁴, мы здесь ограничимся сообщением некоторых результатов этого исследования, необходимых для дальнейшего.

Дифференцируя очевидное соотношение

$$F_s(q_1, \dots, q_s) = V^s \int \dots \int D_N(q_1, \dots, q_N) dq_{s+1} \dots dq_N \quad (7)$$

по координатам одной из частиц, например первой, легко придти к уравнениям, связывающим между собой функции F_s и F_{s+1} . В пределе $V, N \rightarrow \infty$ (но $v = V/N = \text{const}$) эти уравнения имеют вид

$$kT \frac{\partial F_s}{\partial q_1^\alpha} + \frac{\partial U_s}{\partial q_1^\alpha} F_s + \frac{1}{v} \int \frac{\partial \Phi_{1,s+1}}{\partial q_1^\alpha} F_{s+1} dq_{s+1} = 0, \quad (8)$$

$$\alpha = 1, 2, 3; \quad s = 1, 2, 3, \dots,$$

где $\Phi_{1,s+1} = \Phi(|q_{s+1} - q_1|)$ и $U_s = \sum_{1 \leq i < k \leq s} \Phi(|q_i - q_k|)$ (в от-

сутствии внешних силовых полей, что вездé предполагается).

Это — основные уравнения Н. Н. Боголюбова для определения частных функций распределения. Они представляют собой бесконечную систему линейных интегро-дифференциальных уравнений.

Определяемые уравнениями (8) функции $F_s(q_1, \dots, q_s)$ должны, кроме того, удовлетворять следующим условиям, вытекающим из их определения:

1. Они должны быть симметричными функциями своих аргументов.
2. Они должны удовлетворять условиям нормировки в виде

$$\lim_{v \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \int F_s(q_1, \dots, q_s) dq_s = F_{s-1}(q_1, \dots, q_{s-1}), \quad (9)$$

причём стремление к пределу должно быть достаточно быстрым (см. ниже).

3. Они должны удовлетворять условию ослабления корреляции в положениях частиц по мере их взаимного удаления:

$$\left. \begin{aligned} \lim_{1 \leq i \leq s} F_s(q_1, \dots, q_s) &= \prod F_1(q_i), \\ \text{когда все } |q_i - q_k| &\rightarrow \infty \quad (i, k \leq s). \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

В работе¹¹ было показано, что основные уравнения (8) могут быть интерпретированы как условия отсутствия потока частиц

в трёхмерном пространстве. А именно, при заданном s каждое из уравнений (8) есть условие отсутствия потока частиц в системе, если считать в ней $(s-1)$ частиц фиксированными.

В случае газовой системы уравнения (8) могут быть разрешены разложением функций F_s в ряды по степеням плотности $1/v$, являющейся малым параметром. При этом, как было показано самим Н. Н. Боголюбовым, получаются результаты, тождественные с результатами теории Урселла-Майера для реальных газов³. В случае жидкости такой приём уже неприменим. Но поскольку основной интересующей нас величиной является $F_2(q_1, q_2) = g(|q_2 - q_1|)$, удовлетворяющая уравнению

$$kT \frac{\partial F_2}{\partial q_1^2} + \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial q_1^2} F_2 + \frac{1}{v} \int \frac{\partial \Phi_{13}}{\partial q_1^2} F_3 dq_3 = 0, \quad (11)$$

то задача об определении F_2 была бы в принципе решена, если выразить F_3 через F_2 хотя бы приближённым образом. Простейшим, но не единственно возможным приближением такого рода является так называемое «суперпозиционное приближение», уже упоминавшееся выше в статье де-Бура:

$$F_1(q_1) F_1(q_2) F_1(q_3) F_3(q_1, q_2, q_3) = F_2(q_1, q_2) F_2(q_2, q_3) F_2(q_1, q_3), \quad (12)$$

или в случае жидкости или газа

$$F_3(q_1, q_2, q_3) = g(|q_2 - q_1|) \cdot g(|q_3 - q_1|) \cdot g(|q_2 - q_3|). \quad (13)$$

Если им воспользоваться, то после соответствующих упрощений уравнение (11) приводится к виду (см. [4])

$$-kT \ln g(r) = \Phi(r) + \frac{2\pi}{v} \cdot \frac{1}{r} \int_0^\infty (g(\rho) - 1) \times \\ \times \left\{ r \int_{|r-\rho|}^{r+\rho} \mathcal{E}(t) t dt \right\} \rho d\rho, \quad (14)$$

где

$$\mathcal{E}(t) = \int_{-\infty}^t \Phi'(t) g(t) dt. \quad (15)$$

Это и есть приближённое уравнение Н. Н. Боголюбова для определения радиальной функции распределения $g(r, T, v)$.

Условие (10) ($g(r) \rightarrow 1$ при $r \rightarrow \infty$) удовлетворяется в силу (14) автоматически. Условие нормировки (9) теперь запишется

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \frac{3}{R^3} \int_0^R g(r) r^2 dr = 1. \quad (16)$$

Но выше уже упоминалось, что стремление к пределу в (16) должно

быть достаточно сильным, что связано с существованием флуктуационной формулы (3). В силу весьма общего закона статистической физики для флуктуаций числа частиц в любой области G , малой по сравнению с полным объёмом системы V (см., например, ¹²):

$$\overline{(\Delta N_G)^2} = kT \left(\frac{\partial \bar{N}_G}{\partial \mu} \right)_{T, V}, \quad (17)$$

где μ — химический потенциал, для обычных молекулярных систем непременно должно быть $\overline{(\Delta N_G)^2} \sim \bar{N}_G$. (Это, вообще говоря, окажется неверным для систем с дальнедействующим кулоновским взаимодействием. См., например, ¹³.) Но согласно (3) для этого нужна конечность входящего в (3) интеграла (где более точно вместо верхнего предела ∞ должно было стоять R — радиус области G). Таким образом, необходимое более жёсткое условие нормировки решения уравнения (14) есть:

$$\int_0^{\infty} (g(r) - 1) r^2 dr < +\infty. \quad (18)$$

Нам теперь необходимо несколько более подробно остановиться на «суперпозиционном приближении».

Прежде всего, вспоминая вероятностный смысл функций F_s , легко видеть, что допущение (13) равносильно допущению, что плотность условной вероятности $W_{q_1, q_2}(q_3)$ того, что частица q_3 будет иметь определённое положение при уже известных и фиксированных положениях частиц q_1 и q_2 , может быть представлена в виде

$$W_{q_1, q_2}(q_3)_s = W_{q_1}(q_3) \cdot W_{q_2}(q_3), \quad (19)$$

где $W_{q_1}(q_3)$ и $W_{q_2}(q_3)$ суть плотности условных вероятностей того, что частица q_3 имеет заданное положение при известном и фиксированном положении только одной из двух других частиц. Хотя выражение (19) не является вполне точным, всё же можно полагать, что оно пригодно в качестве первого приближения. Соответственно этому теория жидкого состояния, построенная на «суперпозиционном приближении», должна рассматриваться и оцениваться именно так, как теория первого приближения.

Далее заметим, что допущение (13) очевидным образом удовлетворяет требованию симметрии функции F_3 и, как нетрудно проверить, удовлетворяет также условиям нормировки (9) и ослабления корреляции (10) для F_3 , если только эти условия выполнены для $g(r)$. Отсюда следует, что допущение (13) является верным на больших расстояниях между частицами (больших нескольких молекулярных диаметров). Но, с другой стороны, допущение (13) оказывается верным также и на достаточно малых расстояниях между частицами. Действительно, если ход потенциала $\Phi(r)$ таков, что обеспечивает «непроницаемость» частиц, то правильные функции $g(r)$

должны исчезать при r , меньшем эффективного диаметра частицы. Но тогда эта «непроницаемость» полностью отражена и в F_3 согласно (13), так как $F_3 = 0$, если хотя одна из функций $g(|q_i - q_k|)$ ($i, k = 1, 2, 3$) обращается в нуль, т. е. вероятность такого распределения трёх частиц в системе, когда хотя бы двое из них накладываются друг на друга («проникают» друг в друга), равна нулю.

Поскольку, таким образом, допущение (13) оказывается верным и на больших и на малых расстояниях между частицами и, кроме того, удовлетворяет условию нормировки функции F_3 , то можно полагать, что оно приближённо верно также и на средних расстояниях между частицами.

В работах ^{14, 15} было показано, что для модели твёрдых шариков вычисленный по (11), т. е. с помощью допущения (13), четвёртый вириальный коэффициент несколько отличается от своего точного значения, что дало повод авторам этих работ отвергнуть суперпозиционное приближение. Это отразилось также на § 8 статьи де-Бура. Между тем отсутствие у допущения (13) абсолютной точности было ясно заранее. Речь может идти только о степени годности этого приближения. Ответ на этот вопрос можно будет дать только после извлечения из допущения (13) достаточного количества следствий относительно свойств жидкого состояния и сравнения их с экспериментом. А priori совершенно не ясно, будут ли эти следствия хуже или лучше соответствовать действительности, чем следствия любой другой приближённой теории жидкого состояния, например теории свободного объёма.

В заключение этого параграфа отметим, что уравнения, аналогичные боголюбовским, были получены также и другими авторами, но менее строгими методами. Полученные несколько позже уравнения Борна и Грина ¹⁶ совпадают с боголюбовскими, но были получены из уравнения неразрывности потока фазовых точек в фазовом пространстве подсистемы из $s = 1, 2, 3, \dots$ частиц. Особенно надо остановиться на уравнениях Кирквуда ^{17, 18}, о которых уже упоминалось в статье де-Бура. Будучи, в общем, аналогичными уравнениям Боголюбова, они точно с ними не совпадают. Как показали вычисления самого Кирквуда ^{20, 21}, это приводит и к некоторому различию в результатах теории. Поскольку «суперпозиционное приближение» используется в одинаковой мере в обеих теориях, а за исключением этого метод Боголюбова строго следует общим законам гиббсовой статистической механики, то уравнения Боголюбова следует признать более правильными. К этому склоняется, повидимому, и сам Кирквуд, который основную массу вычислений проводит именно по уравнениям Боголюбова, а не собственным.

Наконец, отметим, что работы Н. Н. Боголюбова замалчиваются зарубежными авторами, а его уравнения неправильно именуются уравнениями Борна-Грина. Такое отношение к работам советских учёных в последнее время стало за рубежом обычным.

§ 3. ЗАДАЧА О ТВЕРДЫХ ШАРИКАХ

Простейшая система, для которой можно попытаться решить основное уравнение (14), — это система, состоящая из большого числа твердых, не взаимодействующих шариков заданного диаметра a . В этом случае уравнение (14) оказывается наиболее простым. Следует с самого начала иметь в виду, что по своим термодинамическим свойствам эта система очень далека от обыкновенной жидкости. Тем не менее эта задача представляет интерес с точки зрения выяснения возможности исследования молекулярной структуры (ближнего порядка) жидкостей с помощью интегрального уравнения (14).

Если перейти к безразмерным расстояниям $r \rightarrow r' = r/a$ и определить потенциал $\Phi(r')$ так, чтобы было

$$\left. \begin{aligned} e^{-\Phi/kT} &= 1, \text{ если } r' > 1; \\ e^{-\Phi/kT} &= 0, \text{ если } r' < 1, \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

то уравнение (14) несложным путем приводится к виду (см., например, 4; штрихи при r опускаем)

$$g(r) = 0 \text{ при } r < 1, \quad (21)$$

$$\ln g(r) = \frac{\lambda}{4r} \int_{r-1}^{r+1} \{(r-\rho)^2 - 1\} (g(\rho) - 1) \rho d\rho \quad (22)$$

при $r > 1$. Здесь

$$\lambda = \frac{24v_0}{v} g(1+0), \quad (23)$$

причем $v_0 = (\pi/6) a^3$ есть собственный объем частицы — шарика. В силу (20) температура из уравнений выпала. Требуется определить решение (22) — (23) для $1 < r < \infty$ в виде $g(r) = g(r; v)$, удовлетворяющее условию нормировки (18).

Рассмотрим сначала решение на дальних расстояниях, когда $r \rightarrow \infty$. Так как тогда $g(r) \rightarrow 1$, то мы можем положить

$$g(r) = 1 + \frac{\varphi(r)}{r} \quad (24)$$

и считать здесь второй член малой поправкой. Тогда с достаточной точностью можно линеаризовать левую сторону (22), и мы получаем однородное линейное интегральное уравнение

$$\varphi(r) = \frac{\lambda}{4} \int_{r-1}^{r+1} \{(r-\rho)^2 - 1\} \varphi(\rho) d\rho. \quad (25)$$

Будем искать его решения, кроме тривиального $\varphi(r) = 0$, в виде

$$\varphi(r) = \text{const} \cdot e^{-kr}. \quad (26)$$

Подстановка в (25) приводит тогда к уравнению для определения $k = k(\lambda)$:

$$\lambda \{k \operatorname{ch} k - \operatorname{sh} k\} + k^3 = 0. \quad (27)$$

Это уравнение имеет при любом λ бесконечное количество корней k_n ($n = 1, 2, \dots$), причём нетрудно видеть, что все эти корни при $\lambda > 0$ комплексные числа, попарно сопряжённые. Эти корни могут быть вычислены графическим или иным способом. В таблице I приводятся значения первых четырёх корней: $k_1 = \alpha_1 + i\beta_1$, $k_2 = \alpha_1 - i\beta_1$, $k_3 = \alpha_3 + i\beta_3$ и $k_4 = \alpha_3 - i\beta_3$ для некоторых значений λ согласно работам^{18, 19}.

Таблица I
Корни уравнения (27)

λ	α_1	β_1	α_3	β_3
10,0	1,90	5,45	3,45	11,91
13,3	1,60	5,50		
15,0	1,46	5,52	3,03	11,99
16,9	1,32	5,56		
20,0	1,12	5,61	2,73	12,04
22,6	1,00	5,65		
25,0	0,87	5,68	2,50	12,07
27,5	0,72	5,70		
30,0	0,56	5,73	2,31	12,10
31,8	0,00	5,76		
40,0	—	—	2,02	12,14
158,6	—	—	0,00	12,32

При значении $\lambda = 34,8$ α_1 исчезает и k_1 и k_2 оказываются чисто мнимыми. Затем при $\lambda = 158,6$ α_3 исчезает и k_3 и k_4 оказываются чисто мнимыми и т. д.

Таким образом, на далёких расстояниях радиальная функция распределения имеет вид

$$g(r) = 1 + \frac{1}{r} \sum_n A_n e^{-\alpha_n r} \cos(\beta_n r + \delta_n), \quad (28)$$

где A_n и δ_n — числа, которые не могут быть определены из одного уравнения (25).

Пусть теперь R — некоторое достаточно большое число. Тогда требование нормировки (18) приводит к условию

$$\sum_n A_n \int_R^\infty e^{-\alpha_n r} \cos(\beta_n r + \delta_n) r dr < +\infty, \quad (29)$$

что в силу отмеченного выше свойства корней $k_n(\lambda)$ возможно только при $\lambda < \lambda_0 = 34,8$, так как в противном случае интеграл (29) расходится.

Итак, нормированные решения уравнения (22) существуют только при $\lambda < \lambda_0 = 34,8$, т. е. только при плотностях, меньших некоторой предельной плотности, как это ясно из (23). Эта плотность соответствует пределу устойчивости жидкой фазы (для жидкости, состоящей из невзаимодействующих частиц-шариков). Ещё большим плотностям соответствует кристаллическое состояние. Однако для его исследования уравнение (22) уже непригодно. (Несколько подробнее об этом см. ниже § 6.)

Решение в форме (28) справедливо не только на больших расстояниях (при всех допустимых плотностях), но и на малых расстояниях, если плотность $1/v$, или просто λ , достаточно малы, так как тогда $g(r)$ повсюду мало отличается от единицы (при $r > 1$). Однако определение коэффициентов A_n и δ_n в функции от λ вызывает большие затруднения. Приближённое их определение в работе¹⁸ оказалось ошибочным.

В работе Дж. Кирквуда, Е. Манна и Б. Адлера²⁰ приводятся результаты численного интегрирования уравнения (22) для некоторых значений λ ($=5; 10; 20; 27,4; 33$), выполненного с помощью электронной счётной машины. Для этого был разработан довольно

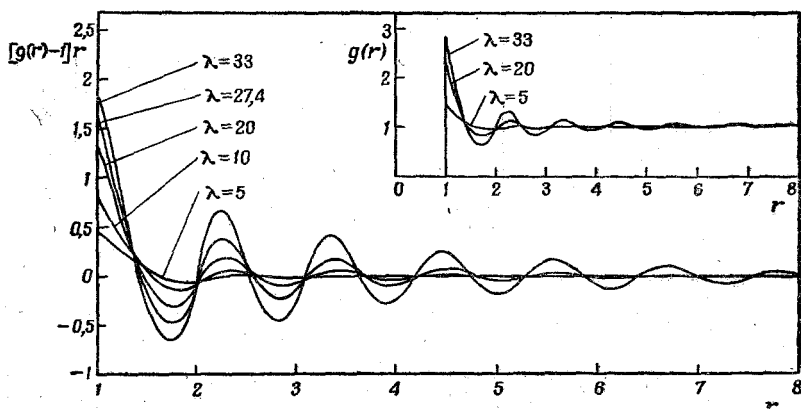


Рис. 1.

сложный метод последовательных приближений, и фактически реализованное приближение, по оценке авторов, даёт точность в $g(r)$ примерно в 1%. Не останавливаясь на подробностях вычислений, за которыми отсылаем к оригиналу, приведём здесь окончательные результаты. При этом мы коснёмся только результатов интегрирования уравнения (22) в форме Боголюбова, а на результатах инте-

грирования аналогичного уравнения Кирквуда не будем останавливаться. Как уже отмечалось, эти результаты обеих теорий не вполне одинаковы.

На рис. 1 изображён ход функции $g(r, \lambda)$ для значений $\lambda=5; 20; 33$, а также ход функции $r[g(r) - 1]$ для значений $\lambda=5; 10; 20; 27,4; 33$ согласно²⁰. Качественно эти кривые совпадают с хорошо известным ходом экспериментально определённых радиальных функций распределения, за исключением формы первого максимума, оказавшегося слишком заострённым из-за «твёрдости» частиц. Глубина осцилляций $g(r)$ и расстояние, на котором эти осцилляции ещё заметны (совместно характеризующие степень ближнего порядка), растут вместе с ростом плотности. Период осцилляций несколько уменьшается с ростом плотности. И эти свойства радиальной функции распределения качественно верно отображают свойства жидкостей.

Таблица II

Объём v в функции от λ

λ	$g(1+0)$	v/v_0
5,0	1,45	6,95
10,0	1,80	4,32
20,0	2,36	2,83
27,4	2,66	2,34
33,0	2,85	2,07
34,8	2,90	2,00

Значения $g(1+0)$ для разных λ указаны в таблице II. Здесь же даны значения v/v_0 , вычисленные по (23), соответствующие указанным значениям λ .

Особенно интересны в этой таблице данные последней строки. Поскольку $\lambda=34,8$ соответствует пределу устойчивости однородного распределения в системе твёрдых частиц-шариков, то мы видим, что минимальный объём «жидкости» в этой модели равен $v_{\min}=2v_0=(\pi/3)a^3$. Так как объём на частицу в плотно упакованной системе шаров диаметра a есть $a^3/\sqrt{2}$, то $v_{\min}$ в $(\pi\sqrt{2}/3)=1,48$ раз превышает объём на частицу в плотно упакованной (кубической гранецентрированной или гексагональной) системе шаров. Так как $(\pi/3) \approx 1$, то $v_{\min} \approx a^3$, и, таким образом, предел устойчивости жидкой фазы согласно излагаемой теории примерно соответствует плотности, имеющей место в простой кубической структуре.

Что касается поведения термодинамических функций рассматриваемой системы, то в силу свойств самой выбранной модели они представляют мало интереса для теории жидкого состояния. Из (1) и (2) совместно с (20) нетрудно получить:

$$p = \frac{kT}{v} \left(1 + \frac{1}{6} \lambda \right), \quad (30)$$

$$U = \frac{3}{2} NkT, \quad (31)$$

так что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = 0. \quad (32)$$

Очень возможно, что рассматриваемая модель может служить некоторым приближением для описания термодинамических свойств сильно сжатых газов при температурах, много превышающих критическую. При больших давлениях и возрастающих температурах действительно наблюдается приближение свойств газов к (32). Однако эти вопросы прямого отношения к теории жидкого состояния не имеют, и поэтому мы не будем более подробно останавливаться на вытекающих из (30) и (31) свойствах обсуждаемой модели.

§ 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО ИНТЕГРИРОВАНИЯ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ РАДИАЛЬНЫХ ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Ввиду сложности основного уравнения (14) его интегрирование при малых значениях v встречает большие затруднения. В 1952 г. были опубликованы результаты численного интегрирования этого уравнения Дж. Кирквудом, В. Левинсоном и Б. Алдером¹, выполненного с помощью электронной счётной машины. Ниже излагаются основные результаты этой работы, причём опять-таки мы будем останавливаться только на результатах решения уравнения Боголюбова и будем опускать решения уравнения Кирквуда.

Межмолекулярный потенциал в этой работе был выбран в виде

$$\Phi(r) = \begin{cases} +\infty, & \text{если } r < a, \\ 4\varepsilon [(a/r)^{12} - (a/r)^6], & \text{если } r > a, \end{cases} \quad (33)$$

так что частицы представляют собой твёрдые шарики диаметра a , взаимодействующие с помощью ленард-джонсовского потенциала, если они не соприкасаются. Это сейчас же влечёт за собой согласно (14) $g(r) = 0$ при $r < a$. Для $r > a$ вычисления производясь, в общем, по следующей схеме. Наряду с функцией $g(r)$ вводится функция $\psi(r)$ согласно соотношению $r \ln g(r) = \psi(r)$, и затем функции $\psi(r)$, $g(r)$ и $\mathcal{E}(r)$ разлагаются в ряды по степеням (ε/kT) :

$$\psi(r) = \psi_0(r) + \frac{\varepsilon}{kT} \psi_1(r) + \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^2 \psi_2(r) + \dots \quad (34)$$

и соответственно для $g(r)$ и $\mathcal{E}(r)$. После подстановки в (14) и отбора членов с одинаковыми степенями (ε/kT) это приводит к системе уравнений для последовательного определения $\psi_k(r)$ ($k=0, 1, 2, \dots$). Для $\psi_0(r)$ (или $g_0(r)$) это приводит к тому же уравнению, что и в задаче о твёрдых невзаимодействующих шариках, рассмотренной выше. Для функций $\psi_k(r)$ с $k=1, 2, 3, \dots$ после перехода

к безразмерным единицам длины $r \rightarrow r' = r/a$ это приводит к неоднородным линейным интегральным уравнениям вида (штрихи при r опущены):

$$\psi_k(r) = f_k(r) + \frac{\lambda}{4} \int_{r-1}^{r+1} \{(r-\rho)^2 - 1\} g_0(\rho) \psi_k(\rho) d\rho, \quad (35)$$

где

$$\lambda = \frac{24v_0}{v} g_0(1+0) \quad (36)$$

и где функции $f_k(r)$ могут быть, хотя и очень громоздко, выражены через интегралы от ψ_{k-1} , ψ_{k-2} , ...

В качестве исходного приближения были взяты $\psi_0(r)$ (или $g_0(r)$) из работы²⁰, изложенной выше в § 3, и затем вычисления производились до члена $\psi_2(r)$ включительно, так что приближённое выражение для $g(r)$ было получено в виде

$$g(r) = \begin{cases} 0, & \text{если } r < 1, \\ \exp \left\{ \frac{1}{r} \left[\psi_0(r) + \frac{\varepsilon}{kT} \psi_1(r) + \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right)^2 \psi_2(r) \right] \right\}, & \text{если } r > 1. \end{cases} \quad (37)$$

По оценке авторов работы²¹ это даёт достаточную точность в $g(r)$ в интервале температур от $T = \infty$ до $T \sim (2/3) T_{кр}$.

Такие решения были получены для значений $\lambda = 5; 10; 20; 27, 4; 33$, что охватывает интервал плотностей v_0/v примерно от $(1/4) (v_0/v_{кр})$ до $3 (v_0/v_{кр})$ ($T_{кр}$ и $v_{кр}$ — температура и объём на частицу в критической точке). Отсылая за всеми дальнейшими подробностями вычислений к оригиналу, перейдём теперь к изложению основных результатов этой работы.

Итогом вычислений, прежде всего, явилось семейство функций $g(r)$ для различных T и v , табулированных в подробных таблицах. В отличие от задачи о твёрдых не взаимодействующих шариках, функции $g(r)$ имеют теперь при $T \neq \infty$ закруглённый первый максимум на расстоянии, несколько превышающем $r=1$. Насколько хорошо эти функции соответствуют действительности, видно из

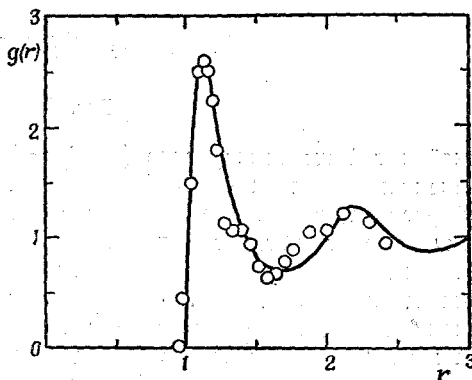


Рис. 2.

рис. 2, где теоретическая радиальная функция распределения (сплошная кривая) при $\lambda=27,4$ и $(\varepsilon/kT)=1,2$ сравнена с экспериментальными значениями этой же функции для жидкого аргона согласно работе²² (белые кружки на рисунке), снятой при $T=91,8^\circ\text{K}$ и $p=1,8\text{ атм.}$, что соответствует примерно указанным λ и (ε/kT) . При этом единица длины a для теоретической кривой была выбрана так, чтобы абсциссы первых максимумов у вычисленной и экспериментально снятой кривых совпали. Различие между теоретической кривой и экспериментальными точками не выходит за рамки точности эксперимента.

Особый интерес представляют изменения функции $g(r; T, \nu)$ при изменении термодинамических параметров T и ν . На рис. 3 изображены три теоретические функции $g(r)$, соответствующие

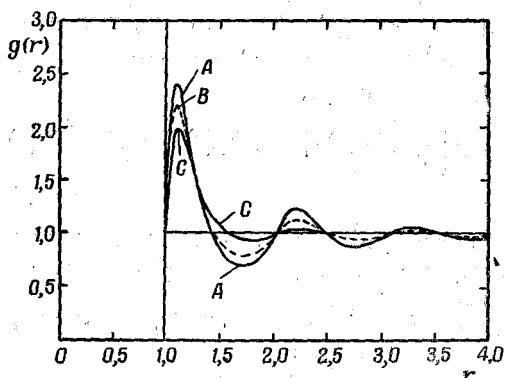


Рис. 3.

одной и той же температуре $(\varepsilon/kT)=0,8$, но различным плотностям, а именно: кривая A: $\lambda=27,4$, кривая B: $\lambda=20$, кривая C: $\lambda=5^*$). Из рисунка видно, что увеличение плотности (согласно (36) большему λ соответствует большая плотность) приводит к увеличению величины осцилляций $g(r)$ и росту радиуса корреляции в положениях двух частиц. Рис. 4 показывает, что примерно к тому же самому приводит и уменьшение температуры. На этом рисунке изображены три теоретические функции $g(r)$, соответствующие одному и тому же значению $\lambda=20$, но при различных температурах, а именно — кривая A: $(\varepsilon/kT)=0$, кривая B: $(\varepsilon/kT)=0,6$, кривая C: $(\varepsilon/kT)=1,2$. Изображённое на этих рисунках поведение радиальной функции распределения качественно вполне соответствует тому, что можно было ожидать на основании физического смысла этой функции и находится в согласии с экспериментальными фактами.

*) В оригинале в тексте к этому рисунку опечатка: значения λ к кривым A, B и C даны в обратном порядке, что искажает весь смысл рисунка.

Перейдём теперь к термодинамическим свойствам рассматриваемой модели. По известным $g(r; T, v)$ и $\Phi(r)$ непосредственно рассчитываются уравнение состояния и уравнение энергии, если предварительно по (36) совершить пересчёт от величин λ к v .

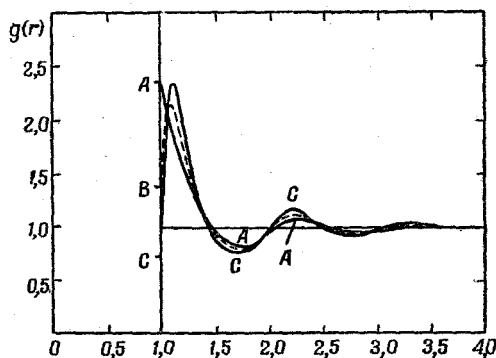


Рис. 4.

О степени пригодности обсуждаемого метода и обсуждаемой модели даёт представление рис. 5, где изображены изотермы газообразного аргона при 0°C . Безразмерная величина pV/RT отложена в функции плотности в единицах Амага три раза: кривая A — экспериментальная согласно ²³, кривая B — (пунктирная) согласно излагаемой теории и кривая C — согласно теории свободного объёма по ²⁴. Из рисунка видно, что при не слишком больших плотностях излагаемая теория лучше соответствует эксперименту, чем теория свободного объёма. Но всё же теоретическая кривая идёт слишком полого, и при больших плотностях это приводит к значительному расхождению с экспериментом. При более низких температурах $p-V$ изотермы при некоторых средних плотностях идут так, что со стороны больших плотностей точки на изотерме лежат ниже, чем со стороны малых плотностей. Это соответствует фазовому переходу газ — жидкость. Из условий $p_{\text{ж}} = p_{\text{г}}$ и $v_{\text{ж}} = v_{\text{г}}$,

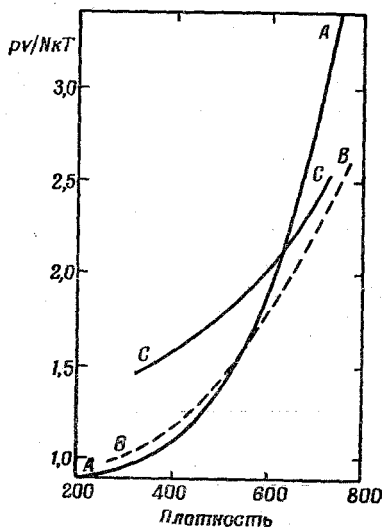


Рис. 5.

где μ — химический потенциал, можно найти для каждой температуры границы области перехода. Рис. 6 изображает семейство изотерм

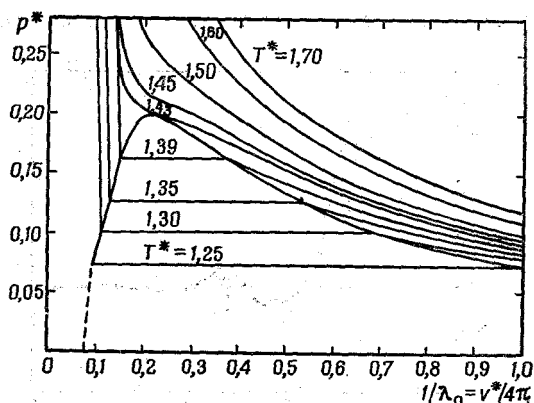


Рис. 6.

жидкости и газа, включая переходную область. Давление, объём и температура здесь указаны в безразмерных единицах

$$p^* = p \cdot \frac{a^3}{\varepsilon}; \quad v^* = \frac{v}{a^3}; \quad T^* = \frac{kT}{\varepsilon} \quad (38)$$

(по горизонтальной оси вместо $\hat{v}^*$ отложено $v^*/4\pi = 1/\lambda_0$). И этот рисунок показывает, что по крайней мере качественно теория хорошо описывает реальные свойства жидкостей. Для критической точки при этом получаются значения:

$$p_{\text{кр}}^* = 0,199; \quad v_{\text{кр}}^* = 2,585; \quad T_{\text{кр}}^* = 1,433 \quad (39)$$

вместо экспериментальных значений 0,12; 3,16; 1,26 соответственно. Для безразмерного отношения pV/RT в критической точке излагаемая теория даёт значение 0,358. Эта величина сравнивается с экспериментальными данными и данными других теорий в таблице III.

Таблица III

Значение $(pV/RT)_{\text{кр}}$

Источник	$p_{\text{кр}}V_{\text{кр}}/RT_{\text{кр}}$
Экспериментальные данные, аргон ²² . . .	0,292
Излагаемая теория	0,358
Уравнение Ван-дер-Ваальса	0,375
Теория свободного объёма ²⁴	0,591
Теория свободного объёма ²⁵	0,342

Примерно так же обстоит дело со всеми прочими термодинамическими величинами жидкости в рассматриваемой задаче: давление, энергия, энтропия и т. д. при плотностях, примерно равных критической, отличаются от экспериментальных значений на 30—40%, а при бóльших плотностях расхождение с экспериментом ещё более возрастает. По этой причине мы воздержимся от изложения расчётных данных для энергии, энтропии и т. д., имеющихсся в работе²¹, и в следующем параграфе попытаемся обсудить создавшееся положение.

§ 5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЧИСЛЕННОГО ИНТЕГРИРОВАНИЯ

Результаты двух последних параграфов показывают, что теория, основанная на интегральном уравнении (14), качественно верно отображает структуру (наличие ближнего порядка) жидкости и её основные термодинамические свойства. Но вместе с тем количественные выводы этой теории приводят в разобранной выше задаче к неприемлемым значениям термодинамических величин жидкого состояния. Численные значения давления и зависящей от объёма части внутренней энергии в собственно жидком состоянии примерно на 40% и более занижены по сравнению с экспериментальными значениями этих величин для жидкого аргона.

Безусловно, что одной из причин этого является «суперпозиционное приближение» (13), лежащее в основе излагаемой теории. В работе¹⁵ было показано, что в задаче о твёрдых шариках «суперпозиционное приближение» непременно приводит к заниженному значению давления. Однако точно оценить, в какой мере именно допущение (13) ответственно за указанное расхождение между теорией и экспериментом в разобранной задаче с взаимодействующими частицами, представляется затруднительным. Поэтому чрезвычайно важно выяснить, какие причины, кроме допущения (13), могут быть ответственны за это расхождение, и нельзя ли их устранением добиться лучших результатов.

Для оценки степени годности «суперпозиционного приближения» в разобранной задаче необходимо было бы сравнить результаты этой задачи не с экспериментальными данными для какой-либо конкретной жидкости, а с результатами точного подсчёта интеграла состояний для системы с межмолекулярным потенциалом (33). Поскольку такое сравнение пока невозможно, то обсуждаемое расхождение данных теории и эксперимента может быть одинаково отнесено как за счёт допущения (13), так и за счёт непригодности потенциала (33).

Потенциал в форме Ленард-Джонса

$$\Phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{a}{r} \right)^{12} - \left(\frac{a}{r} \right)^6 \right] \quad (40)$$

представляет собой, как известно, всего лишь интерполяционную формулу, качественно верно отображающую общий ход действительного межмолекулярного потенциала. Если при этом на больших расстояниях зависимость $\Phi(r)$ от расстояния $\sim -1/r^6$ согласуется с теоретическими представлениями о дисперсионных силах, то зависимость $\Phi \sim 1/r^{12}$ на малых расстояниях является совершенно произвольной и даже противоречащей данным квантовой механики, согласно которой естественней было бы ожидать экспоненциальную, в основном, зависимость Φ от r на малых расстояниях. Как известно, степень 12 в (40) появляется как простейшая, но не единственно возможная, из данных для второго вириального коэффициента (так же как и данные для ε и a . См., например, ²⁶). Однако из уравнения для второго вириального коэффициента

$$B = 2\pi \int_0^{\infty} \left(1 - e^{-\frac{\Phi(r)}{kT}} \right) r^2 dr \quad (41)$$

совершенно ясно, что он зависит только от площади под кривой $f(r) = 1 - e^{-\Phi(r)/kT}$, или, грубо говоря, от площади под кривой $\Phi(r)$ в области её минимума. При этом совершенно несущественен профиль самой кривой. Следовательно, можно предложить большое количество интерполяционных формул для $\Phi(r)$ самого различного вида, отличающихся друг от друга формой потенциальной ямы у $\Phi(r)$, но одинаково пригодных для «правильного» подсчёта второго вириального коэффициента.

Заметим, кстати, что зависимость $\Phi \sim -1/r^6$ на больших расстояниях в настоящее время также не может считаться теоретически обоснованной, и согласно работам ^{27, 23} более правильной является зависимость $\Phi \sim -1/r^7$. Повышение степени здесь получается за счёт конечной скорости распространения электрических взаимодействий. Если это учесть, то интерполяционная формула (40) оказывается ещё более не соответствующей действительности.

Между тем из уравнения для давления (2) совершенно очевидно, что при больших плотностях давление очень чувствительно к ходу функций $\Phi(r)$ и $g(r)$ в окрестности точки $r=a$, привносящей главный вклад в фигурирующий в (2) интеграл. Небольшое изменение профиля кривой $\Phi(r)$ при $r \approx a$ (особенно на участке между $r=a$, и $r=r_{\min}$, где $\Phi'(r_{\min})=0$) может существенно изменить численные значения давления системы при больших плотностях.

Для иллюстрации сказанного приведём два примера из работы ²¹. Для плотности, соответствующей в задаче § 4 $\lambda = 5$, $(\varepsilon/kT) = 0,6$, была рассчитана функция $g(r)$ для потенциала, взятого не в виде (33), где $\Phi = +\infty$ при $r < a$, а в виде полного потенциала (40). На рис. 7, а изображены оба потенциала, на рис. 7, б — ход соот-

ветствующих им функций $g(r)$. (Оба рисунка в безразмерных единицах длины.) При $r > 1$ обе функции практически совпадают, и изобразить на рисунке такого масштаба различие между ними невозможно. Расчёт давления для обоих случаев приводит к тому, что при «укороченном» потенциале давление примерно на 10%

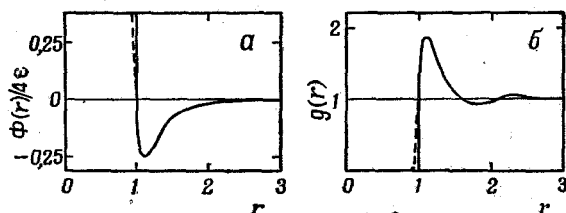


Рис. 7.

больше, чем при полном потенциале Ленард-Джонса. Очень возможно, что при большей плотности различие в давлениях увеличилось бы ещё более.

Далее оказывается, что если заменить интеграл в выражении для давления таким:

$$\int_0^{\infty} \Phi'(r) g(r+b) r^3 dr,$$

т. е. произвести сдвиг функции $g(r)$ на некоторую величину b , то уже при $b = 0,02$ это приводит к изменению величины давления при больших плотностях на сотни атмосфер.

Оба примера показывают, что численное значение давления действительно очень чувствительно к детальному ходу потенциала $\Phi(r)$ и функции $g(r)$, которая сама определяется потенциалом $\Phi(r)$ (и плотностью). Поскольку, с другой стороны, использованный в ²¹ потенциал наверняка далёк от действительного межмолекулярного потенциала в реальных жидкостях (например, в жидком аргоне), то можно полагать, что заметная часть расхождения данных теории и эксперимента обязана именно неудачному выбору потенциала.

В заключение этого параграфа отметим, что с теоретической точки зрения очень интересен вопрос о способе изображения фазового перехода газ — жидкость в теории, основанной на радиальной функции распределения. Как мы видели, теория свободного объёма приводит к S-образным изгибам $p-V$ изотерм, что является несомненным дефектом теории, претендующей на сколько-нибудь правильный подсчёт интеграла состояний, так как в этом интеграле неустойчивые состояния не содержатся (в качестве макроскопически наблюдаемых состояний). Переходной области между жидкостью и газом должен соответствовать горизонтальный участок $p-V$

изотермы. В работе²⁰ было высказано предположение, что если при фиксированном T рассматривать $1/\nu$ (или ν) как параметр интегрального уравнения (14), то при $T < T_{кр}$ в спектре собственных значений этого параметра наступает разрыв, так что спектр плотностей оказывается состоящим из двух сплошных, не перекрывающихся кусков, соответствующих газу и жидкости (возможно — включая метастабильные состояния этих фаз). Для промежуточных значений плотностей функции $g(r)$ не существует, что и должно явиться изображением фазового перехода жидкость — газ. Результаты численного интегрирования, обсуждённые выше, не противостоят такому взгляду. Но вместе с тем данные работы²¹, к сожалению, не позволяют считать этот взгляд подтверждённым, равно как и вообще не позволяют определённо судить о способе описания фазового перехода жидкость — газ в обсуждаемой теории. Причиной этого являются редкость взятых точек по оси плотностей и отсутствие исследования сходимости применённых последовательных приближений. Были получены изотермы путём соединения сравнительно редких рассчитанных точек, и притом такие, что при $T < T_{кр}$ «жидкие» концы их со стороны больших объёмов проходят ниже (даже в области отрицательных давлений), чем «газовые» концы со стороны меньших объёмов. По указанным выше причинам невозможно определённо судить, соединяются ли затем эти концы изотерм в виде S -образных дуг (как в теории Ван-дер-Ваальса) или же они обрываются и остаются не соединёнными.

§ 6. ТЕОРИЯ ПЛАВЛЕНИЯ

В настоящее время не существует сколько-нибудь законченной теории фазового перехода жидкость — кристалл, основывающейся на изучении частичных функций распределения. Такая теория потребует знания функций распределения не только в жидкости, но и в кристалле. Такие исследования ещё не были произведены. Но можно указать несколько интересных попыток подхода к этой проблеме.

Борн и Грин³⁰ пытались связать кристаллизацию жидкости с требованием периодичности функции $g(r)$ при больших плотностях, сохраняя условие $F_1(q) = 1$. Заметные успехи на этом пути не были достигнуты, а сама постановка задачи должна быть признана неправильной, так как в кристалле $F_1(q) \neq 1$ и $F_2(q_1, q_2) \neq g(|q_2 - q_1|)$.

Большое количество работ по теории кристаллического состояния и кристаллизации было выполнено А. А. Власовым и его учениками (см., в основном, монографию³¹). Однако метод и основные идеи этих работ расходятся с методом и основными идеями Гиббсовой статистической механики, которых мы здесь придерживаемся. Поэтому обсуждать эти работы подробно в настоящей статье мы не будем.

Достаточно отметить следующее. В этих работах обсуждается поведение функции $F_1(q)$, которая, по теории А. А. Власова, должна удовлетворять уравнению

$$kT \ln \{\lambda F_1(q)\} + \int_{-\infty}^{+\infty} K(|q - q'|) F_1(q') dq' = 0, \quad (42)$$

где $K(r)$ — не вполне точно определённая «потенциальная функция взаимодействия частиц» и λ — нормировочная постоянная. Уравнение (42) имеет тривиальное решение $F_1(q) \equiv 1$, соответствующее газу или жидкости. Однако оказывается, что при значениях T , меньших некоторого T_0 , от тривиального решения ответвляется пространственно периодическое решение, которое в излагаемой теории отождествляется с функцией распределения частиц в кристаллическом состоянии, а температура T_0 — с температурой кристаллизации. Рассматривая появление решения с бесконечно большим периодом как начало кристаллизации, А. А. Власов приходит к условию

$$kT_0 = -4\pi \int_0^{\infty} K(r) r^2 dr. \quad (43)$$

Это и есть критерий начала кристаллизации в теории А. А. Власова. Кристаллическому состоянию соответствует область температур $T < T_0$. Очевидно, что условие (43) приводит к $T_0 > 0$ лишь в том случае, если стоящий здесь интеграл отрицателен, т. е. если силы притяжения между частицами преобладают над силами отталкивания.

Метод ветвления решений нелинейных интегральных уравнений был использован также С. В. Тябликовым³² в попытке создать теорию кристаллизации на основе теории Н. Н. Боголюбова. Предполагается, что с достаточной точностью можно положить

$$F_2(q_1, q_2) = F_1(q_1) \cdot F_1(q_2) g(|q_2 - q_1|). \quad (44)$$

В случае газа или жидкости $F_1(q) = 1$ и $g(|q_2 - q_1|)$ есть радиальная функция распределения. В случае кристалла $F_1(q) \neq 1$ и $g(|q_2 - q_1|)$ есть корреляционная функция, существование которой предположено именно в такой форме (т. е. считается, что она должна зависеть только от расстояния между частицами). Подстановка (44) в уравнения (8) при $s=1$ приводит после простых преобразований к нелинейному интегральному уравнению такого же типа, как и (42):

$$kT \ln \{\lambda F_1(q)\} + \frac{1}{v} \int \mathcal{G}(|q' - q|) F_1(q') dq' = 0, \quad (45)$$

где функция $\mathcal{E}(r)$ та же, что и в (15), а λ есть нормировочная постоянная. И это уравнение допускает ответвляющиеся от тривиального решения $F_1(q) \equiv 1$ периодические решения, имеющие в линейном приближении вид:

$$T_1(q) = 1 + \text{const} \cdot \sqrt{T_0 - T} e^{i(\alpha q)}. \quad (46)$$

При заданном $|\alpha|$ температура T_0 , ниже которой периодические решения возможны, определяется из условия

$$kT_0 = -\frac{4\pi}{v} \int_0^\infty \mathcal{E}(r) \frac{\sin(|\alpha|r)}{|\alpha|} r dr. \quad (47)$$

С помощью (15) нетрудно проверить, что и в теории Тябликова для существования кристалла необходимо преобладание сил притяжения между частицами над силами отталкивания. Подставив в (47) экспериментальные значения v и $|\alpha|$ и взяв для вычисления $\mathcal{E}(r)$ по (15) в качестве $g(r)$ экспериментально определённую радиальную функцию распределения жидкости вблизи точки плавления Тябликов нашёл для аргона $T_0 = 96^\circ \text{K}$ и для ртути $T_0 = 260^\circ \text{K}$, в то время как экспериментальные значения температур плавления равны соответственно $T_{\text{пл}} = 83,4^\circ \text{K}$ и $T_{\text{пл}} = 232^\circ \text{K}$ (все числовые данные относятся к давлению в 1 атм). Совпадение теории с экспериментом, как видим, довольно хорошее.

Однако применение метода ветвлений к проблеме кристаллизации вызывает целый ряд возражений. Важнейшее из них то, что критерий кристаллизации и по Власову и по Тябликову допускает наличие пространственно периодической структуры в системе частиц лишь в случае преобладания сил притяжения между частицами над силами отталкивания. Между тем совершенно несомненно, что если частицы обладают в достаточной мере свойством «твёрдости» или «непроницаемости», то периодическая структура может появиться под одним лишь воздействием внешних сил сжатия, даже если частицы между собой слабо или даже вовсе не притягиваются. Таков, например, уже обсуждавшийся выше случай твёрдых шариков, где внешним сжатием можно вызвать их плотнейшую упаковку в гексагональную или кубическую гранецентрированную структуру. Но для этой — самой простой — задачи оба критерия кристаллизации (43) и (47) оказываются неприменимыми, так как в силу (20) температура из уравнения для $F_1(q)$ вовсе выпадает. Между тем было показано, что в задаче о твёрдых шариках периодическая структура при больших плотностях может быть получена прямым вычислением интеграла состояний (расчёты проведены для одномерного случая).

Неудовлетворительным в методе ветвлений является также и то, что, как видно из (46), при $T \rightarrow T_0$ жидкость непрерывно переходит в кристалл. Объяснить таким путём скачкообразное изменение плотности при плавлении представляется, по крайней мере, чрезвычайно затруднительным.

В силу этих, а также и других причин нам представляется, что метод ветвлений не может служить основой правильной статистической теории кристаллизации и кристаллического состояния. В формулировке Тябликова критерий кристаллизации по методу ветвлений должен рассматриваться только как приближённый критерий предела устойчивости жидкого состояния, справедливость которого ограничена областью низких температур, так как только в этом случае можно пренебречь ролью внешнего давления в процессе кристаллизации.

Более обнадеживающими представляются возможности дальнейшего развития результатов, уже отмеченных в § 3. Как мы видели в задаче о твёрдых шариках, теория приводит к существованию минимального объёма на частицу, при котором ещё возможна однородная фаза (т. е. с $F_1(q) = 1$). Представляется очень правдоподобным, что в случае систем частиц с взаимодействием, если только частицы в достаточной мере будут обладать свойством «твёрдости», также появится аналогичный минимальный объём, вообще говоря, зависящий от температуры, и согласно (2) это даст возможность рассчитать «кривую плавления». Заранее не ясно, будет ли это действительно кривая плавления или граница области устойчивости переохлаждённой жидкости. Однако теперь это для нас не существенно, тем более что для интересующих нас жидкостей — жидкие благородные газы — область переохлаждения очень мала.

Подобные вычисления ещё никем не производились. Однако следующие качественные соображения делают высказанную здесь идею очень правдоподобной. Так как в задаче § 3 было $v_{\min} = 2v_0$, где v_0 — собственный объём частицы, и $\lambda_0 = 34,8$, то по (30) «кривая плавления» для модели твёрдых шариков есть

$$p(T) = 3,4 \frac{kT}{v_0}. \quad (48)$$

Рассмотрим теперь реальную жидкость при очень высоких температурах, скажем, много выше критической. Как известно, и такую жидкость можно закристаллизовать приложением достаточно высокого давления. При столь высоких температурах силы притяжения между частицами играют несущественную роль, и приближённо можно ими пренебречь. Но при этом совершенно необходимо учитывать собственную сжимаемость частиц. Мы это можем приближённо сделать, полагая

$$v_0 = v_0(T)$$

и определив эффективный диаметр частицы $a_{\text{эфф}} \sim [v_0(T)]^{1/2}$ из условия

$$\Phi(a_{\text{эфф}}) = \frac{1}{2} kT, \quad (49)$$

так что $a_{\text{эфф}}$ есть наименьшее расстояние, на которое могут сближаться две частицы, относительная кинетическая энергия сближения которых есть $\frac{1}{2} kT$. Если для простоты принять на малых расстояниях $\Phi \sim 1/r^{12}$ (как в потенциале Ленард-Джонса), то это даёт нам:

$$a_{\text{эфф}} \sim T^{-1/12}, \quad v_0(T) \sim T^{-1/4} \quad (50)$$

и подстановка в (48) приводит к результату

$$p(T) \sim T^{3/4} \quad (51)$$

в хорошем согласии с экспериментом²³.

В заключение отметим, что в задаче о твёрдых шариках остаётся не вполне ясным вопрос о том, какому типу фазового перехода соответствует «кривая плавления» (48). Кирквуд²⁰ высказывает мнение, что этот переход из однородной фазы в кристаллическую для модели твёрдых шариков должен быть переходом 2-го рода ввиду отсутствия взаимодействия частиц. Однако такая аргументация не убедительна, так как появление теплоты перехода может оказаться чисто энтропийным эффектом, и не обязательно должно быть связано с изменением внутренней энергии.

§ 7. КРАТКОЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итоги обзору имеющихся результатов теории жидкого состояния на основе изучения радиальной функции распределения, приходится констатировать, что положение нельзя оценивать столь пессимистично, как это сделано в статье де-Бура¹. Хотя эта теория только зарождается, тем не менее она уже достигла заметных успехов. К их числу раньше всего надо отнести то, что, исходя из общих законов статистической механики, теория приводит к существованию ближнего порядка в жидкостях, качественно верно отображаемого вычисляемыми теорией радиальными функциями распределения. Напомним, что во всех остальных существующих теориях жидкого состояния, в том числе и в теории свободного объёма, структура жидкости постулируется.

Количественные результаты теории пока мало удовлетворительны. Но, как мы видели, в некоторой степени это может быть отнесено за счёт незнания точного вида межмолекулярного потенциала. Заметная часть затруднений безусловно связана с «суперпозиционным приближением» (13). Но если в дальнейшем окажется, что

теория тем не менее в состоянии верно изобразить все основные свойства жидкостей, включая фазовые переходы жидкость — газ и жидкость — кристалл, то, несмотря на количественные неувязки при сравнении с экспериментом, трудно себе представить, что можно ещё требовать от теории первого приближения. Нам представляется, что целью физической теории должно быть в первую очередь правильное отображение основных физических закономерностей рассматриваемого явления, а не стремление любой ценой придти к количественно точным оценкам величин. Такая погоня за «вычислительной» стороной теории, часто в ущерб физической стороне их, довольно характерна для многих зарубежных работ в области статистической физики.

«Суперпозиционное приближение» само по себе не является обязательно вытекающей из теории необходимостью. В принципе его можно заменить множеством других приближенных выражений, связывающих F_3 с F_2 , и очень возможно, что удастся придти к выражению, более удачному при больших плотностях, чем (13).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. И. де-Бур, УФН, этот номер, стр. 41.
2. J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys. 18, 380 (1950).
3. Дж. Майер и М. Гепперт-Майер, Статистическая механика, ИЛ, М., 1952.
4. Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, Гостехиздат, М. — Л., 1946.
5. Н. Н. Боголюбов, Journal of Phys. 10, 257 (1946).
6. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, М. — Л., 1945.
7. A. Zernicke, G. Prins, Zeits. f. Phys. 41, 184 (1927).
8. В. И. Данилов, Рассеяние рентгеновых лучей в жидкостях, ОНТИ, М. — Л., 1935.
9. Н. С. Гингрич, Успехи химии 15, 297 (1946).
10. Р. Озеров, УФН 42, 161 (1950).
11. И. З. Фишер, ЖЭТФ 21, 1109 (1951).
12. Л. Ландау и Е. Лифшиц, Статистическая физика, Гостехиздат, М. — Л., 1951.
13. Я. П. Терлецкий, ЖЭТФ 22, 506 (1952).
14. G. S. Rushbrooke, H. J. Scoins, Phil. Mag. 42, 582 (1951).
15. B. Nijboer, L. van Hove, Phys. Rev. 85, 777 (1952).
16. M. Born, H. Green, Proc. Roy. Soc. A-188, 10 (1946).
17. J. G. Kirkwood, J. chem. Phys. 3, 300 (1935).
18. J. G. Kirkwood, E. Monroe, J. chem. Phys. 10, 394 (1942).
19. J. G. Kirkwood, J. chem. Phys. 7, 919 (1939).
20. J. G. Kirkwood, E. Mann, B. Alder, J. chem. Phys. 18, 1040 (1950).
21. J. G. Kirkwood, V. Levinson, B. Alder, J. chem. Phys. 20, 929 (1952).
22. A. Eisenstein, N. Gingrich, Phys. Rev. 62, 261 (1942).
23. A. Michels, H. Wijk, Physica 15, 627 (1949).
24. R. Wentorf, R. Bueler, J. Hirschfelder, C. Curtiss, J. chem. Phys. 18, 1484 (1950).

25. F. Cernuschi, H. Eyring, J. chem. Phys. **7**, 547 (1939).
 26. Р. Фаулер и Е. Гуггенгейм, Статистическая термодинамика, ИЛ, М., 1949.
 27. H. B. Casimir, D. Polder, Phys. Rev. **73**, 360 (1948).
 28. Б. В. Дерягин и И. И. Абрикосова, ЖЭТФ **21**, 945 (1951).
 29. И. З. Фишер, ЖЭТФ **21**, 942 (1951).
 30. M. Born, H. Green, Proc. Roy. Soc. **A-189**, 455 (1947).
 31. А. А. Власов, Теория многих частиц, Гостехиздат, 1950.
 32. С. В. Тябликов, ЖЭТФ **17**, 386 (1947).
 33. F. Simon, M. Ruhemann, A. Edwards, Zeits. f. phys. Chemie, **B-6**, 331 (1930).
-