Физика

УДК 531.12

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ОДНОМЕРНОЙ МНОГОЧАСТИЧНОЙ СИСТЕМЫ С N-СТУПЕНЧАТЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Н.Н. Гинчицкий, И.И. Клебанов

Методом Вертхейма получено точное аналитическое решение интегрального уравнения Перкуса-Йевика для одномерной системы частиц с л-ступенчатым потенциалом парного взаимодействия. На основании данного решения построено уравнение состояния одномерной системы частиц. Показано, что развитый метод позволяет строить аппроксимационные решения уравнения Перкуса-Йевика для любого непрерывного потенциала парного взаимодействия частиц.

В работе [1] было получено точное аналитическое решение уравнения Перкуса-Йевика для одномерной системы частиц с одноступенчатым потенциалом отталкивания («коллапсирующие» твердые сферы). В настоящей статье мы обобщаем полученные результаты на случай n-ступенчатого потенциала парного взаимодействия частиц, содержащего как области притяжения, так и области отталкивания. Потенциалы такого вида находят широкое применение при моделировании фазовых переходов типа «жидкость-жидкость» в коллоидных системах (в основном изучается двухступенчатый потенциал) (см., например, [2] и цитируемую там литературу). Ясно, что аналитическое решение уравнения Перкуса-Йевика для произвольного числа ступеней позволяет не только рассчитывать термодинамические характеристики конкретных систем, но и дает общий метод построения приближенных решений для непрерывных потенциалов взаимодействия.

Следуя обозначениям работы [3], рассмотрим одномерное уравнение Перкуса-Йевика:

$$\tau(x)=1-\rho\int_{-\infty}^{\infty}\tau(x')f(x')dx'+\rho\int_{-\infty}^{\infty}\tau(x')f(x')\tau(x-x')e(x-x')dx' \qquad (1)$$

Парная корреляционная функция $g(x)$ и прямая корреляционная функция $C(x)$ связаны с $\tau(x)$ следующим образом

$$g(x)=\tau(x)e(x),\ C(x)=\tau(x)f(x), \qquad \textbf{(2)}$$

где $e(x)=e^{-\beta V(x)}$, $f(x)=e(x)-1$, $\beta=1/kT$, ρ – **плотность частиц,** $V(x)$ – **потенциал парного взаимодействия.**

Рассмотрим далее n-ступенчатый потенциал вида:

$$V(x)=\begin{cases}\infty, & x<l,\\ V_1, & l<x<l+a_1,\\ V_2, & l+a_1<x<l+a_2,\\ V_3, & l+a_2<x<l+a_3,\\ \ldots & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\ V_n, & l+a_{n-1}<x<l+a_n,\\ 0, & x>a_n.\end{cases} \qquad \textbf{(3)}$$

После одностороннего преобразования Лапласа уравнения (1) получим аналогично [3]

$$F(s)+G(s)=\frac{1+\rho K}{s}-\rho\left[F(s)+F(-s)\right]G(s)-\rho Y(s)+\rho Y(-s), \qquad \textbf{(4)}$$

где

$$F(s)=\int_0^l \tau(x)e^{-sx}dx+\sum_{p=0}^{k-1}\varepsilon''_{p+1}\int_{\delta_p}^{\delta_{p+1}}\tau(x)e^{-sx}dx,$$

$$G(s)=\sum_{p=0}^{k-1}\varepsilon'_{p+1}\int_{\delta_p}^{\delta_{p+1}}\tau(x)e^{-sx}dx+\int_{l+a_k}^{\infty}\tau(x)e^{-sx}dx,$$

$$Y(s)=\int_0^{a_1}y_1(x)e^{-sx}dx+\int_{a_1}^{a_2}y_2(x)e^{-sx}dx+\ldots+\int_{a_{k-1}}^{a_k}y_k(x)e^{-sx}dx, \tag{5}$$

$$y_i(x)=\varepsilon'_i\varepsilon''_i\int_{l+x}^{l+a_i}\tau(x')\tau(x-x')dx',\ i=1,2,\ldots,k.$$

$$K=2\int_0^l\tau(x)dx+2\sum_{p=0}^{k-1}\varepsilon''_{p+1}\int_{\delta_p}^{\delta_{p+1}}\tau(x)dx,$$

$$\varepsilon'_p=e^{-\beta V_p},\varepsilon''_p=1-\varepsilon'_p,\delta_0\equiv l,\delta_i\equiv l+a_i,i=1,2,\ldots,k.$$

Выражая $G(s)$ из (4) и полагая $Q^2=1+\rho K$, получим:

$$G(s)=\frac{Q^2/s-F(s)-\rho Y(s)+\rho Y(-s)}{1+\rho F(s)+\rho F(-s)}. \tag{6}$$

Следуя методу Вертхейма [3], введем функцию:

$$H(s)=s^2G(s)\left[\frac{Q^2}{s}+F(-s)-\rho Y(s)+\rho Y(-s)\right]-s^2\left[Y(s)+Y(-s)\right]. \tag{7}$$

Из (6) и (7) получим

$$G(s)+F(s)=\frac{Q^2}{s}-2\rho Y(s)-\rho G(s)F(s)-\frac{\rho}{s^2}H(s)+\frac{\rho Q^2}{s}G(s)-\rho^2G(s)Y(s)+\rho^2G(s)Y(-s). \tag{8}$$

Асимптотическое разложение $H(s)$ показывает, что $H(s)=\text{const}$ согласно теореме Лиувилля. Тогда, раскладывая в ряд по s все функции (5) с учетом (7), получим

$$H=Q^2. \tag{9}$$

Произведя обратное преобразование Лапласа от (8), получим

$$\tau(x)=C_0+C_1x,$$

где коэффициенты C_0 и C_1 находятся из системы уравнений

$$\begin{cases}C_0=(1+\rho K)\left(1+\rho\sum_{p=0}^{k-1}\varepsilon'_{p+1}f_0^{(p)}\right)\\ C_1=-\rho(1+\rho K),\end{cases} \tag{10}$$

где

$$f_0^{(p)}=\int_{\delta_p}^{\delta_{p+1}}\tau(x)dx.$$

Используя общую форму уравнения состояния для жидкости или газа [4]

$$P=\rho kT-\frac{\rho^2}{6}\int dr\,r\left(\frac{dV(r)}{dr}\right)g(r), \tag{И}$$

запишем уравнение состояния системы с n -ступенчатым потенциалом парного взаимодействия

$$P=\rho kT+\frac{\rho^2kT}{3}\left[\varepsilon''_k\delta_k\tau(\delta_k)+\sum_{p=0}^{k-1}\left(\varepsilon'_{p+1}-\varepsilon'_p\right)\delta_p\tau(\delta_p)\right],\varepsilon'_0\equiv 0. \tag{12}$$

Численный анализ уравнения состояния (12) показывает, что изотермы одномерной системы с n-ступенчатым короткодействующим потенциалом взаимодействия не содержит петли Ван-дер-Ваальса, что соответствует фундаментальной теореме статистической механики [4].

Полученное решение дает возможность строить приближенные решения уравнения Перкуса-Йевика для любого непрерывного потенциала взаимодействия частиц путем его аппроксимации «-ступенчатым потенциалом. Число ступеней выбирается исходя из требуемой степени точности. Приведем в качестве примера (см. рис. 1) изотермы одномерной системы частиц Леннарда-Джонса построенные на основании (12) путем аппроксимации потенциала

$$V(x)=4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{x}\right)^{12}-\left(\frac{\sigma}{x}\right)^{6}\right], \tag{13}$$

n -ступенчатым потенциалом.

На рис. 2 точками показана изотерма, соответствующая 5-ступенчатому потенциалу при температуре T - 200 (в условных единицах). Для сравнения сплошной линией изображена та же изотерма, рассчитанная аналитически на основе вычисления статсуммы методом перевала [5]. Полученные результаты допускают обобщение на случай трехмерной системы.

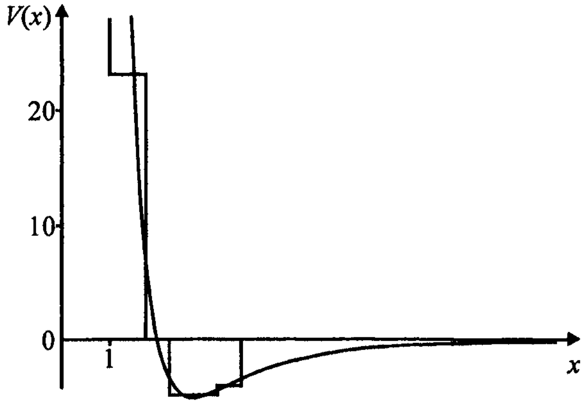

Рис. 1. Аппроксимация потенциала Леннарда-Джонса 5-ступенчатым потенциалом

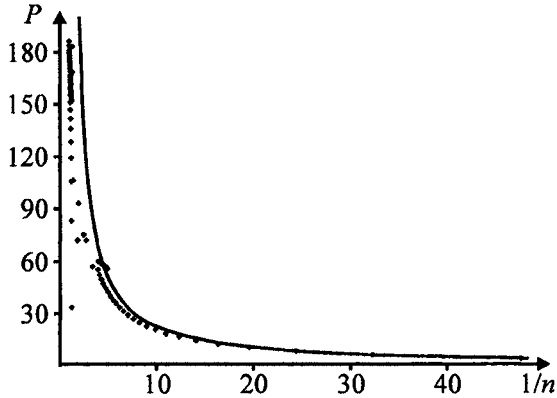

Рис. 2. Изотермы, соответствующие 5-ступенчатому потенциалу, Т =200

Литература

1. Клебанов, И.И. Уравнение состояния одномерной системы «коллапсирующих» твердых сфер / И.И. Клебанов, П.И. Грицай, Н.Н. Гинчицкий // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». - 2006. - вып. 7. - №7 (62). - С. 99-103.

2. Malescio, G. Stanley Liquid-liquid transition for an attractive isotropic potential with wide repulsive range / G. Malescio, G. Franzese, A. Skibinsky *et all.* //cond-mat/0412159

3. Wertheim, M.S. / M.S. Wertheim // J. of Math. Phys. - 1964 - V. 5. - P. 643.

4. Балеску, Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика / Р. Балеску. - М.: Мир, 1978.-Т. 1.-405 с.

5. Квасников, И.А. Термодинамика и статистическая физика. Теория равновесных систем / И.А. Квасников. - М.: Изд-во МГУ, 1991.-800 с.

Поступила в редакцию 11 февраля 2008 г.