

ПАРАМЕТРЫ ПОТЕНЦИАЛА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ПОЛОЖЕНИЕ
ОСОБЫХ ТОЧЕК В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ ФАЗОВОЙ
ДИАГРАММЫ ВЕЩЕСТВПрофессор *Николаев П.Н.*

Для описания фазовой диаграммы вещества чаще всего используют двухпараметрические потенциалы взаимодействия. Обычно это потенциалы Леннард-Джонса, либо подобные им [1]. Точное воспроизведение второго вириального коэффициента для произвольных температур с помощью данного потенциала невозможно даже при квантово-механическом рассмотрении для аргона, не говоря о более сложных молекулах [2].

Вместе с тем, основные особые точки сверхкритической области вещества – критическая точка и сверхкритическая точка – лежат в узком температурном интервале. Поэтому для описания области между этими двумя точками возможно использование и двухпараметрического потенциала взаимодействия [3]. Для этой области можно подобрать два параметра потенциала взаимодействия, которые позволяют описывать второй вириальный коэффициент с высокой степенью точности.

Необходимость получения достаточно простого потенциала взаимодействия обусловлена тем, что это дает возможность аналитического и численного расчета нескольких первых вириальных коэффициентов, которые необходимы для построения асимптотически точного уравнения состояния. Данное уравнение состояния необходимо для определения положения особых точек в сверхкритической области фазовой диаграммы веществ.

Рассмотрим систему N одинаковых частиц, которые находятся в объеме V при температуре T . Для данной системы запишем выражение для свободной энергии в виде

$$F = F_0 - Nm\varepsilon \ln[1 + \varphi_1 / v + \varphi_2 / v^2 + \dots]. \quad (1)$$

Что касается выражения F_0 , то его выбираем в ван-дер-ваальсовском приближении для системы твердых сфер, то есть оно имеет тот же вид, что и в выражении для свободной энергии, полученном из уравнения Ван Лаара

$$F_0 = \tilde{F}_0 - N\theta \ln(1 - b/v), \quad (2)$$

где $\tilde{F}_0$ - свободная энергия идеального газа, $\theta = kT$, k - постоянная Больцмана, $v = V/N$ - объем в расчете на одну молекулу, b - параметр, характеризующий исключенный объем молекулы. Такой выбор F_0 обусловлен тем, что мы рассматриваем плотности, которые лишь ненамного превышают критическую плотность. Для больших плотностей следует использовать более точные, но и более сложные выражения для F_0 , например, уравнения типа Карнахана- Старлинга либо его обобщения, полученные в результате прогресса в вычислении вириальных коэффициентов для системы твердых

сфер. В этом случае уравнение состояния будет описывать все три фазы вещества. Для количественного описания следует использовать более реалистические потенциалы для базовой системы. Как правило, это один из вариантов положительно определенного потенциала взаимодействия.

Переходим к стандартным обозначениям уравнения Ван Лаара и полагаем $\varphi_i = d_i c$ ($i \geq 2$) и $m\varepsilon = a/c$, $\varphi_1 = c$. В этом случае выражение (1) с учетом (2) принимает вид

$$F = \bar{F}_0 - N\theta \ln(1 - b/v) - \frac{a}{c} \ln[1 + c/v + d_2 c/v^2 + \dots]. \quad (3)$$

Из соотношения (3) находим выражение для давления

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T. \quad (4)$$

Согласно (3) и (4) получаем давление p , которое представим в виде

$$p = p_0(v, \theta) - p_1(v, \theta), \quad (5)$$

где

$$p_0(v, \theta) = \frac{\theta}{(v - b)}, \quad (6)$$

$$p_1(v, \theta) = - \frac{a + 2d_2/v + \dots}{v(v + c + d_2 c/v + \dots)}. \quad (7)$$

Функция $p_0(v, \theta)$ характеризует в основном отталкивание в системе и определяется базовой системой, а $p_1(v, \theta)$ характеризует в основном притяжение. Параметризованное уравнение (5) позволяет найти все особые точки сверхкритической области.

Соотношения (5) – (7) не налагают ограничений на класс рассматриваемых функций. Они удобны для физического анализа экспериментальных данных, а также для получения той информации, которая не может быть непосредственно получена из эксперимента. Обычно это связано с вычислением производных высших порядков, возможности расчета которых на основе экспериментальных данных сильно ограничены. Само уравнение Ван Лаара было получено на основе обобщения описания экспериментальных данных для различных веществ. Обобщение этого уравнения явилось следствием использования методов ускорения сходимости рядов теории возмущений. Они основываются на использовании свойств гамильтониана системы и следующих из этого свойствах статистической суммы.

Величины $a, b, c, d_2, d_3, \dots$ находятся из условия точного воспроизведения положения критической точки согласно условиям

$$\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial v} &= 0, \\ \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} &= 0, \end{aligned} \quad (8)$$

которые позволяют найти критический объем v_c и критическую температуру T_c , а также из условий воспроизведения известных вириальных коэффициентов. Последнее требование приводит к соотношениям

$$\begin{aligned}\theta b - a &= \theta B_2(\theta), \\ b^2\theta - 2d_2 + ac &= \theta B_3, \\ b^3\theta - 3d_3 + acd_2 + 2cd_2 - ac^2 &= \theta B_4,\end{aligned}\tag{9}$$

.....

Здесь B_i - i -ый вириальный коэффициент. Число используемых в системе (9) уравнений должно равняться числу точно воспроизводимых вириальных коэффициентов. При этом общее число используемых параметров должно позволять уравнению состояния точно воспроизводить положение критической точки, то есть должны выполняться соотношения (6).

Системы уравнений (8) и (9) отличаются тем, что (8) выполняется в критической точке, а (9) должна иметь место при произвольной температуре. Поэтому температурное поведение двух параметров мы должны постулировать. Отметим, что в подходах Ван-дер-Ваальса и Ван Лаара все параметры являются постоянными, найденными в критической точке. В данном же случае для выполнения условий системы (9) ряд параметров должен зависеть от температуры. Наиболее естественным является предположение, что параметр b и последний из используемых параметров d_i являются постоянными.

Литература

1. Rare gas solids. V. 2. Ed. by Klein M.L., Venables J.A. London, Academic Press, 1978
2. Рабинович В.А., Вассерман А.А., Недоступ В.И., Векслер Л.С. Теплофизические свойства неона, аргона, криптона и ксенона. М., Издательство Стандартов, 1976.
3. Николаев П.Н.// Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2014. № 2. С. 31.

ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ ДИРАКОВСКИХ ЭЛЕКТРОНОВ В МОДЕЛИ ГРАФЕНА С ЛИНЕЙНЫМИ ДЕФЕКТАМИ

Профессор Жуковский В. Ч., аспирант Степанов Е.А.

В последнее время в физике большое внимание уделяется моделям с 2+1 измерением. Примером такой важной физической модели является графен [1-3], плоский слой атомов углерода толщиной в один атом, соединённых в гексагональную двумерную кристаллическую решётку. Поведение электронов в модели графена можно описать с помощью эффективного уравнения Дирака для безмассовых фермионов. Это уравнение можно