«ФИЗИКА ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЧАСТИЦ И АТОМНОГО ЯДРА»
2000, ТОМ 31, ВЫП. 7А

УДК 538.9

УРАВНЕНИЕ БОГОЛЮБОВА И ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

В.Д.Груба

Университет дружбы народов, Москва

Е.П.Жидков, Л.А.Севастьянов

Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

С точки зрения авторов данной работы, в настоящее время в теоретической физике происходит определенный пересмотр приоритетов: все большее значение приобретают направления и методы, применимые и применяемые в науках о живом — биофизике, биохимии, медицине. Одним из направлений теоретической физики, активно применяемым в науках о живом, является теория жидкого состояния вещества, или теория жидкостей, заложенная в 30-е годы. Однако существенное продвижение в понимании жидкой структуры и реальные совпадения результатов теоретических расчетов с результатами экспериментов стали возможными только после получения Н.Н.Боголюбовым в середине 40-х годов своего знаменитого уравнения, возникающего в результате замыкания цепочки интегродифференциальных уравнений Боголюбова для корреляционных функций при помощи суперпозиционного приближения Кирквуда. Именно уравнение Боголюбова, являясь уравнением баланса сил, действующих на находящуюся в среде частицу, позволило прояснить и понять физический смысл происходящих в жидкостях явлений.

Возможны два способа построения содержательной теории жидкой фазы: первый, нулевым приближением которого является газообразное состояние, и второй, нулевым приближением которого является кристаллическое состояние вещества. Таким образом, теория жидкостей, основанная на любом из способов, должна описывать хотя бы один фазовый переход: или фазовый переход «газ–жидкость», или фазовый переход «кристалл–жидкость». Построение теории, описывающей только жидкую фазу, не составляет труда: существует большое количество термодинамических интерполяционных методов, позволяющих создать однофазную теорию. Но ни одна из таких теорий не может описать никакого фазового перехода, ибо информация о нем в этих теориях не содержится и, следовательно, на этом пути нельзя построить содержательную теорию жидкостей, так как проблема описания фазовых переходов становится все более актуальной в связи с потребностями наук о живом.

Необходимо отметить, что сначала были получены уравнения теории жидкостей в рамках первого способа. Однако ввиду весьма произвольной процедуры замыкания цепочки корреляционных функций и неудовлетворительных результатов решения получаемых уравнений, многими исследователями было высказано мнение, что вследствие того, что плотность любой жидкости значительно ближе к плотности ее кристаллического состояния, чем к плотности ее пара, уравнения, основанные на втором способе построения теории жидкостей, будут давать лучшие результаты. Второй метод построения теории жидкостей активно развивался с середины 50-х годов. В рамках этого направления для описания жидкой фазы было получено так называемое уравнение Перкуса–Йевика (ПЙ). Но, как ни странно, уравнение ПЙ достаточно точно описывает только газовую фазу вещества. Дальнейшие исследования свойств уравнения ПЙ показали, что это уравнение не описывает фазовый переход. Правда, при малых значениях температуры и достаточно больших значениях плотности в уравнении возникает сингулярная точка по плотности, и при больших значениях плотности решений этого уравнения не существует. Некоторые авторы трактуют этот результат как фазовый переход, описываемый уравнением Перкуса–Йевика («срыв решения» в их терминологии). Мы в корне не согласны с такой точкой зрения, так как фазовый переход есть переход из одной фазы (фаза 1) в другую (фаза 2) и, таким образом, вблизи сингулярной точки должны существовать оба решения, соответствующие фазе 1 и фазе 2. На наш взгляд, сингулярное поведение уравнения ПЙ есть результат многих весьма нефизичных допущений, сделанных Перкусом и Йевиком при выводе своего уравнения. Таким образом, второй способ построения теории жидкостей оказался малопродуктивным.

В рамках первого способа построения теории жидкостей постоянно проводились работы по модификации и улучшению самого метода, то есть учета все большего числа взаимодействий между выделенными частицами и их окружением методом последовательного суммирования вкладов взаимодействий, обусловленных цепочками взаимодействующих частиц среды, причем утверждалось, что методика последовательного учета взаимодействий позволит обойтись без процедуры замыкания цепочки корреляций. На этом пути было получено так называемое гиперцепное уравнение, однако затем было установлено, что оно является частным случаем уравнения Боголюбова, и, следовательно, вопрос о замыкании корреляций остался открытым. Как показали дальнейшие исследования, все полученные в теории жидкостей уравнения могут быть сведены к уравнению Боголюбова (на Западе оно называется уравнением Боголюбова–Борна–Грина), а фундаментальное соотношение, полученное Орнштейном и Цернике, содержится в цепочке уравнений Боголюбова для корреляционных функций. Таким образом, уравнение Боголюбова является наиболее общим и содержит в себе все известные в настоящее время уравнения теории жидкостей.

Уравнение Боголюбова, являясь статистико-механическим уравнением, основанным на учете межчастичных взаимодействий, в принципе, могло бы описывать хотя бы один из фазовых переходов. Тем не менее вопрос о возможности описания таковых при помощи уравнения Боголюбова долгое время оставался открытым и неоднократно обсуждался в огромном количестве работ различных авторов, хотя однозначного ответа на него получено не было: существуют работы, в которых утверждается возможность описания фазового перехода, но также существуют и работы, в которых утверждается невозможность описания фазовых переходов при помощи уравнения Боголюбова. Необходимо отметить, что работы, в которых возможность описания фазовых переходов посредством уравнения Боголюбова якобы установлена, не вполне верны: все эти работы для возникновения сингулярной точки уравнения используют в парно-аддитивном гамильтониане межчастичные потенциалы, значительно превосходящие (примерно в 10 раз) те, которые следуют из экспериментов по рассеянию. Кроме того, во всех работах отсутствует четкий критерий того, как определять фазовый переход: полученные радиальные функции распределения сравниваются визуально, а затем делается утверждение о том, что одни из них принадлежат газообразной фазе, а другие — жидкой (или жидкой и кристаллической). Следовательно, вопрос о том, описывает ли уравнение Боголюбова фазовые переходы, оставался открытым.

Свои исследования мы начали с увеличения точности численного решения уравнения Боголюбова. Во всех предыдущих работах численные решения этого уравнения, на наш взгляд, выполнялись недостаточно аккуратно. Уравнение Боголюбова есть сильно нелинейное уравнение. В части работ для нахождения его решений делалась предварительная линеаризация уравнения. Такие работы не являются верными. В других, более содержательных работах интеграл уравнения, подынтегральное выражение которого содержит произведение дельтаобразных функций, вычисляли стандартными методами численного интегрирования (именно эти методы применялись в подавляющем большинстве работ, а в части работ метод решения уравнения вообще не обсуждался), что с необходимостью приводит к большим погрешностям вычислений. Мы заменили интеграл, входящий в уравнение, суммой N членов, преобразовав таким образом нелинейное интегральное уравнение в систему N нелинейных алгебраических уравнений.

Для решения системы нелинейных алгебраических уравнений мы применили метод Эйткена–Стеффенсена, как имеющий скорость сходимости второго порядка и не требующий вычисления на каждом шаге итерационного процесса значений производной оператора, то есть ядра уравнения Боголюбова. Для выяснения наличия точек бифуркации полученной системы нелинейных алгебраических уравнений мы применили метод движения по кривой в N-мерном пространстве, который позволяет: 1) осуществлять движение вдоль кривой в многомерном пространстве; 2) находить точки самопересечения этой кривой; 3) локализовать и классифицировать найденные точки самопересечения; 4) находить асимптотики ветвей решений в точке самопересечения (бифуркации); 5) находить собственные числа матрицы Якоби в точке самопересечения. Если некоторые числа комплексные, то возможно ответвление периодического решения, которое также может быть получено с помощью написанного нами пакета программ. Периодическое решение — это возникновение незатухающих колебаний радиальной функции распределения, то есть возникновение кристаллической структуры.

Применение предложенных методов для решения и исследования свойств решений уравнения Боголюбова при различных потенциалах межчастичного взаимодействия и различных значениях термодинамических параметров позволило нам установить, что ни при каких значениях термодинамических параметров и разумных значениях потенциалов межчастичных взаимодействий никаких точек бифуркации, кроме точек бифуркации «нейтральность» (в терминологии В.И.Арнольда), не наблюдается.

Таким образом, мы установили, что газовая и жидкая фазы описываются одной ветвью решения уравнения Боголюбова и разделены между собой точкой бифуркации «нейтральность» и, следовательно, локально устроены идентично. Этот результат позволяет объяснить возможность существования в окрестности фазового перехода «газ–жидкость» таких состояний, как «перегретая жидкость» и «переохлажденный пар», то есть наблюдается симметричность этого фазового перехода. Эти результаты позволяют также утверждать, что уравнение Боголюбова описывает фазовый переход «газ–жидкость» и для описания такового в термодинамической системе достаточно учитывать только парные аддитивные взаимодействия, хотя надо особо отметить, что потенциалы должны быть заданы на как можно более протяженном интервале. При наличии в термодинамической системе только парных аддитивных взаимодействий фазовый переход «жидкость–кристалл» ни при каких разумных (физических) значениях этих потенциалов уравнение Боголюбова не описывает. При нефизических, слишком глубоких, парных межчастичных потенциалах в уравнении Боголюбова, тем не менее, наблюдается точка бифуркации, что и было установлено ранее различными авторами. Однако, как мы отмечали ранее, такое поведение уравнения нельзя квалифицировать как фазовый переход, ибо нами потеряна сама физическая система. Можно, например, оставить потенциалы реальными и увеличить численное значение плотности, тогда для описания фазового перехода «жидкость–кристалл» в воде плотность воды должна быть около 2 г/моль, что абсурдно.

Для привлечения дополнительных межчастичных взаимодействий мы рассмотрели систему, частицы которой взаимодействуют посредством парных аддитивных и трехчастичных неаддитивных потенциалов. Трехчастичные неаддитивные потенциалы мы учитывали по термодинамической теории возмущений, так как до сих пор совершенно не ясно, как замкнуть цепочку

Боголюбова для корреляционных функций при наличии в системе даже трехчастичных неаддитивных потенциалов.

Исследование поведения решений модифицированного, учитывающего неаддитивные трехчастичные потенциалы уравнения Боголюбова показало, что при определенных (вполне разумных) значениях термодинамических параметров возникает точка бифуркации «пересечение 2×2» (в терминологии В.И.Арнольда). Таким образом, фазовому переходу «жидкость–кристалл» соответствует точка бифуркации «пересечение 2×2». Нами также установлено, что на одной из ветвей возможно возникновение бифуркации «ответвление цикла», то есть ответвление периодического решения — решения, соответствующего периодическим осцилляциям радиальной функции распределения, что соответствует поведению таковой в кристалле. В свою очередь, этот результат позволяет объяснить существующую несимметричность фазового перехода «жидкость–кристалл»: переохлажденная жидкость существует, а перегретый кристалл — нет.

Подытоживая все сказанное, мы утверждаем, что при применении методов решения, дающих малую погрешность вычислений, и при правильном учете межчастичных потенциалов уравнение Боголюбова описывает как фазовый переход «конденсация», так и фазовый переход «кристаллизация».