

Глава 2

Простые жидкости. Общие представления о конденсации

Жидкости очень похожи на твердые тела. Они имеют плотность почти такую же, как у твердых тел (всего на $\sim 5\%$ ниже, за исключением воды, чугуна); малую сжимаемость и ограничены свободной поверхностью. Что же их отличает от твердых тел?

Текучесть и расположение молекул (атомов).

Молекулы могут изменять свое расположение непрерывно когда жидкость выливается из сосуда, образуют мениск. В жидкостях отсутствует дальний порядок. Имеется только ближний порядок. Газы похожи на жидкости в отношении текучести и отсутствия дальнего порядка. Газы и жидкости становятся неразличимы вблизи критической точки. Поскольку расположение молекул в жидкости отличается от расположения молекул в газе, то этот вопрос стоит

более детально рассмотреть.

2.1 Распределение вероятностей. Кинетическая теория газов

Рассмотрим газ, помещенный в контейнер. Даже если газ не был изначально однородно распределен, со временем он приближается к равновесному распределению и когда-нибудь достигнет его. Однако, поскольку молекулы газа независимо движутся, то должны существовать флуктуации плотности, хотя интуитивно можно ожидать, что они малы. Немного поговорим об этом.

Флуктуации плотности. Разделим объем V занимаемый газом на две части V_1 и V_2 , $V = V_1 + V_2$. Вероятности для молекулы находиться в каждой части:

$$p = \frac{V_1}{V}, \quad q \equiv (1 - p) = \frac{V_2}{V}$$

Мы предположили, что молекулы движутся независимо. (NB: В квантовой системе это не может быть строго!) Пусть полное число молекул равно N . Обозначим A - количество способов, которым N_1 молекул можно выбрать для помещения в объем V_1 . Ясно, что $A \propto f(N)/f(N_1)$, где $f(x)$ - монотонно растущая функция от аргумента; в статистике комби-

наций - это всегда факториал. Тогда можно думать, что $A \propto N!/N_1!$. Однако, надо удовлетворить очевидный предел для $N \gg N_1$, например $A = 1$ для $N_1 = 0$ или $A = N$ для $N_1 = 1$. Это достигается нормировкой в знаменателе:

$$A = N!/N_1!(N - N_1)!$$

способами. Легко проверить для $N = 3, N_1 = 2$ или для $N = 4, N_1 = 2$. Число способов помещения N_1 молекул в объем V_1 и $N_2 = N - N_1$ молекул в объем V_2 пропорциональны $V_1^{N_1} V_2^{N_2}$ или $p^{N_1} (1 - p)^{N_2}$. Если нормализовать полную вероятность на 1, то вероятность того, что N_1 молекул находятся в V_1 и N_2 молекул находятся в V_2 равна

$$W(N_1) = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!} p^{N_1} (1 - p)^{N - N_1}. \quad (2.1)$$

Мы получили биномиальное распределение. Когда $N \gg 1$, это распределение приближается к Гауссовой кривой распределения ошибок $\exp(-N_1^2)$. Когда $p \ll 1$, биномиальное распределение приближается к Пуассоновскому распределению

$$W(N_1) = \frac{\langle N_1 \rangle^{N_1}}{N_1!} \exp(-\langle N_1 \rangle)$$

Средние значения биномиального распределения

равны

$$\langle N_1 \rangle = Np, \quad \langle N_2 \rangle = N(1 - p)$$

Это есть ожидаемые числа молекул в объемах V_1 и V_2 , соответственно. Среднее от квадрата отклонения можно найти используя (1):

$$\langle (N_1 - \langle N_1 \rangle)^2 \rangle = \sum_{N_1} (N_1 - \langle N_1 \rangle)^2 W(N_1) = Np(1-p)$$

Поэтому, для среднеквадратичной флуктуации

$$\frac{\langle (N_1 - \langle N_1 \rangle)^2 \rangle}{\langle N_1 \rangle^2} = \frac{1-p}{\langle N_1 \rangle} \quad (2.2)$$

Корень квадратный из этого дает значение относительной флуктуации, которая пропорциональна $1/\sqrt{N_1}$. Флуктуации макроскопической величины малы, потому что содержат в знаменателе квадратный корень из большого числа молекул.

2.2 Корреляции в жидкости

Рассмотрим систему из N идентичных частиц. Если r_j , ($j = 1, 2, \dots, N$) означает позиции этих частиц, то плотность (на единицу объема) в точке r дается по определению

$$n^{(1)} = \langle n(r) \rangle, \quad n(r) = \sum_{j=1}^N \delta(r_j - r).$$

Усреднение может быть или квантово-механическое ожидаемое значение, усреднение по времени, или другое усреднение. Важно сейчас только то, что это “надлежащее” усреднение. $n^{(1)}$ – это одночастичная плотность. “Двухчастичная плотность”

$$n^{(2)}(r, r') = \langle \sum_{j \neq k} \delta(r_j - r) \delta(r_k - r') \rangle,$$

описывает корреляцию в плотности при r и r' .

Запишем $n^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ в ином виде:

$$n^{(2)}(r, r') = n^{(1)}(r) n^{(1)}(r') g(r, r' - r),$$

и назовем $g(r, r' - r)$ - парная функция распределения. Для изотропной жидкости или газа $\langle n \rangle = n^{(1)}(r)$ с хорошей точностью постоянная, кроме как вблизи стенок, поэтому можно записать

$$n^{(2)}(r, r') = \langle n \rangle^2 g(R), \quad R = |r' - r|.$$

Здесь введена $g(R)$ - радиальная функция распределения.

Рентгеновская дифракция - дает информацию о статическом распределении молекул. Рассеяние нейтронов - дает информацию о динамических корреляциях между молекулами. Рентгеновское рассеяние зависит также от устройства самих молекул, поэтому для простоты лучше рассматривать жидкости из простых молекул, однородные и равновесные.

Рентгеновское рассеяние чувствительно только к радиальной функции распределения $g(R)$, которая связана с функцией распределения пар $n^{(2)}(r, r')$ так что

$$n^{(2)}(r) = n^2 g(R),$$

где n - плотность.

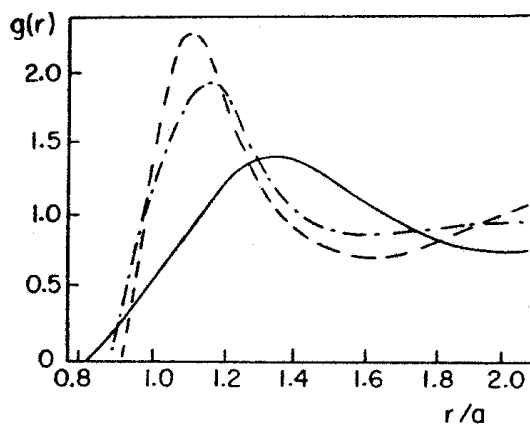


Рис. 2.1: Рис. 3.1. Радиальная функция распределения для трех жидкостей. Сплошная кривая - жидкий ^4He при 2К; пунктирная кривая - Ne при 35К; штрих-пунктирная кривая - Ag при 163К.

Функция распределения пар $n^{(2)}(r)$ представляет собой вероятность нахождения двух молекул на относительном расстоянии r . Для однородной и изотропной системы эта вероятность зависит только от величины r и приближается к n^2 при $r \rightarrow \infty$. Следовательно, асимптотика $g(r)$ такова: $g(r) \rightarrow 1$, ($r \rightarrow \infty$).

Отклонения $g(r)$ от 1 описывают межмолекулярные корреляции. Для данного расстояния r число молекул в сферической обложке толщиной dr и радиусом r равно

$$ng(r)4\pi r^2 dr.$$

Как любая статистическая величина, парная функция распределения должна быть нормализована:

$$V \int n^{(2)}(r) dr = N(N - 1),$$

где V - объем жидкости и N - число молекул в ней. Если число молекул флуктуирует, то надо брать средние значения $\langle N(N - 1) \rangle$.

2.3 Средние значения и термодинамические флуктуации

Из статфизики известно соотношение между энтропией и вероятностью. Например, рассмотрим малый

объем v ($v \ll V$), являющийся частью большой системы находящейся в тепловом равновесии. Флуктуации числа молекул в объеме v связаны в термодинамике с изотермической сжимаемостью.

$$\kappa_T = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_{T, \langle N_v \rangle}$$

(T – температура, P – давление) соотношением:

$$\frac{\langle (N_v - \langle N_v \rangle)^2 \rangle}{\langle N_v \rangle^2} = \frac{kT}{v} \kappa_T$$

Продельвая дальше статистику можно показать, что

$$kT \kappa_T = \frac{1}{\langle n \rangle} + \int [g(R) - 1] dR$$

Для обычных жидкостей сжимаемость очень мала ($kT \kappa_T \langle n \rangle \ll 1$), поэтому $\langle n \rangle \int [g(R) - 1] dR \approx 1$. Для классических газов выполняется закон Бойля $P = \langle n \rangle kT$. Поэтому $kT \kappa_T \langle n \rangle = 1$ и соответственно $\langle n \rangle \int [g(R) - 1] dR = 0$. При критической температуре сжимаемость становится бесконечно большой, т.е. корреляции между молекулами становятся дальнедействующими вблизи критической точки.

С другой стороны, если предположить, что нет корреляций между позициями молекул, для малого

объема v ($v \ll V$), то можно пренебречь $\int [g(R) - 1]dR$ и получится $kT\kappa_T = 1 / \langle n \rangle$ или (поскольку $\langle n \rangle = \langle N_v \rangle / v$)

$$-\frac{kT}{v^2} \left(\frac{dv}{dP} \right)_{T, \langle N_v \rangle} = \frac{1}{\langle N_v \rangle}$$

Таким образом, если проинтегрировать по P и положить граничное условие $P = 0$ для $v = \infty$, то получим газовый закон:

$$P = \frac{\langle N_v kT \rangle}{v}.$$

Таким образом уравнение состояния газа получается как следствие отсутствия корреляций между положениями молекул. В квантовой механике, однако, корреляции существуют всегда и этот закон для идеального газа не выполняется даже если нет межмолекулярных сил.

Если рассмотреть классический газ из твердых сфер, молекулы не могут подойти ближе друг к другу чем их диаметр D . Для малой плотности можно приблизительно положить

$$g(R) = 0 \quad (R < D)$$

$$g(R) = 1 \quad (R > D)$$

В этом приближении имеем

$$-\frac{kT}{v^2} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_{T, N_v} = \frac{1}{N_v} - \frac{4\pi D^3}{3v}$$

Интегрируя по P с граничными условиями $P = 0$ при $v = \infty$ получим

$$P = \frac{kT}{(4\pi/3)D^3} \ln \frac{c}{v - \langle N_v \rangle (4\pi/3)D^3} \approx \frac{\langle N_v kT \rangle}{v - b},$$

где $b = \langle N_v \rangle 2\pi/3D^3 \ll v$. Это уравнение отражает эффект конечного размера молекул в уравнении состояния ван-дер Ваальса.

Подобное же рассмотрение роли флуктуаций можно провести и для намагниченности. Если обозначить магнитную восприимчивость χ , то флуктуации намагниченности M термодинамически даются как

$$\langle (M - \langle M \rangle)^2 \rangle = kT\chi$$

Если обозначить μ_j —магнитный момент j -того спина, то

$$M = \sum_{j=1}^N \mu_j$$

$$\langle M^2 \rangle = \sum_j \langle \mu_j^2 \rangle + \sum_{j \neq k} \langle \mu_j \mu_k \rangle .$$

Если спины независимы т.е. между ними нет корреляций, то в пределе исчезающе малого поля ($M = 0$), получаем

$$\langle \mu_j \mu_k \rangle = 0 \quad (j \neq k)$$

и получаем $\langle M^2 \rangle = N \langle \mu_j^2 \rangle$ и для магнитной восприимчивости

$$\chi = \frac{C}{T}$$

$$C = \frac{N \langle \mu_j^2 \rangle}{k}.$$

2.4 Квантовые жидкости

Жидкие благородные газы состоят из симметричных атомов и Ван-дер Ваалсовские силы слабы. Поэтому флуктуации атомов велики и амплитуда их нулевых колебаний достигает \sim межатомного расстояния. Поэтому, в частности, гелий не затвердевает вплоть до нулевой температуры. Для того, чтобы получить гелий в твердом виде, надо его сжать до давления около 25 атм. Фазовая диаграмма гелия-4 приведена на рисунке 2.4

Более подробно фазовые диаграммы квантовых жидкостей будут обсуждаться в последующих лекциях.

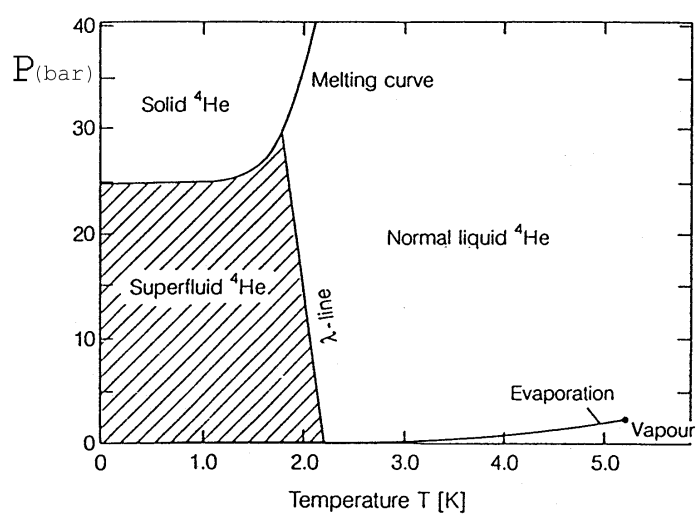


Рис. 2.2: Фазовая диаграмма квантовой жидкости - ^4He .