сообщения
объединенного
института
ядерных
исследований
дубна

Р17 - 12532

А.М.Курбатов

АППРОКСИМАЦИЯ ГАМИЛЬТОНИАНА В МОДЕЛИ КЛАССИЧЕСКОГО ЯЧЕИСТОГО ГАЗА

1979

P17 - 12532

А.М.Курбатов

АППРОКСИМАЦИЯ ГАМИЛЬТОНИАНА В МОДЕЛИ КЛАССИЧЕСКОГО ЯЧЕИСТОГО ГАЗА

P17 - 12532

Курбатов А.М.

Аппроксимация гамильтониана в модели классического ячеистого газа

В рамках аппроксимационной схемы, представляющей собой распространение метода Боголюбова /мл./ на классические системы, исследуется модель ячеистого газа с взаимодействием типа Вейса. Получено точное в термодинамическом пределе выражение для функции свободной энергии. Дан математически строгий вывод уравнения состояния.

Работа выполнена в Лаборатории теоретической физики ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1979

P17 - 12532

Kurbatov A.M.

Approximation of the Hamiltonian in the Model of a Classical Lattice Gas

In the present paper a model of lattice gas with interaction of the Weisse type is investigated in the frame of an approximation scheme which is the extension of the Bogolubov, Jr., method to classical systems. The exact in the thermodynamic limit expression for the free energy function is obtained. Mathematically rigorous derivation for the thermodynamic equation is given.

The investigation has been performed at the Laboratory of Theoretical Physics, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1979

В настоящей работе мы дадим строгий вывод уравнения состояния для модели ячеистого газа /1/ с взаимодействием типа Вейсса.

Как обычно, разобьем объем V , содержащий газ N частиц, на N одинаковых ячеек объема $v=V/N$. Состояние системы будем описывать числами заполнения

$$\sigma_i = 2n_i - 1,$$

где n_i - число частиц в i -й ячейке.

Размер ячейки $v^{1/3}$ выберем равным размеру частицы, с тем чтобы в каждой ячейке находилось не более одной частицы. Таким образом, число заполнения σ_i может принимать два значения: $+1$ или -1, т.е.

$$\sigma_i = \pm 1.$$

Потенциал взаимодействия пары частиц, находящихся в ячейках с номерами i и j, возьмем в виде

$$V(i,j) = V/N, \qquad /1/$$

где $V<0$ - некоторая постоянная.

В таком случае статистическую сумму системы

$$Z = \frac{1}{N!}\int\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}N} e^{-\beta V(z_1,\dots,z_N)} dz_1\dots dz_N, \qquad /2/$$

где β - обратная температура, m - масса частиц, $V(z_1,\dots z_N)$ - потенциальная энергия, можно представить в виде

$$Z = v^N\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2 N}\sum_{\{\sigma_i\}'} e^{-\beta\frac{1}{2}\frac{V}{N}\sum\limits_{i,j=1}^{N}{}'\frac{\sigma_i+1}{2}\frac{\sigma_j+1}{2}}, \qquad /3/$$

где суммирование производится по всем наборам $\{\sigma_i\}'$, таким что

$$\sum_{i=1}^{N}\frac{\sigma_i+1}{2} = \mathcal{N},$$

или же

$$Z = v^N\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}N} e^{-\beta N f}, \qquad /4/$$

где

$$f = \frac{F}{N} = -\frac{1}{\beta N}\ln\sum_{\{\sigma_i\}'} e^{-\beta\frac{1}{2}\frac{V}{N}\sum\limits_{i,j=1}^{N}{}'\frac{\sigma_i+1}{2}\frac{\sigma_j+1}{2}}, \qquad /5/$$

- свободная энергия на одну ячейку гамильтониана

$$H' = \frac{1}{2}\frac{V}{N}\sum_{i,j=1}^{N}{}'\frac{\sigma_i+1}{2}\frac{\sigma_j+1}{2}. \qquad /6/$$

Таким образом, наша задача сводится к определению свободной энергии $f_N[H]$. Для этого мы вычислим сначала большой термодинамический потенциал на ячейку

$$\omega = \frac{\Omega}{N} = -\frac{1}{\beta N}\ln\sum_{\{\sigma_i\}} e^{-\beta\frac{1}{2}\frac{V}{N}\sum\limits_{i,j=1}^{N}{}'\frac{\sigma_i+1}{2}\frac{\sigma_j+1}{2}-\beta\mu\sum\limits_{i=1}^{N}\frac{\sigma_i+1}{2}}, \qquad /7/$$

/суммирование производится по всем наборам $\{\sigma_i\}$ / гамильтониана

$$H^{(\mu)} = H - \beta\mu\sum_{i=1}^{N}\frac{\sigma_i+1}{2} \qquad /8/$$

при $\mu = \bar{\mu}^{(N)}$, определяемом из уравнения

$$\frac{\partial\omega}{\partial\mu} = -\frac{\mathcal{N}}{N}, \qquad /9/$$

после чего найдем и F :

$$F = \Omega + \bar{\mu} N . \qquad /10/$$

Вводя обозначение

$$A = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} \frac{\sigma_i + 1}{2} , \qquad /11/$$

перепишем гамильтониан $H^{(\mu)}$ в виде

$$H^{(\mu)} = N\frac{v}{2} AA - N\mu A . \qquad /12/$$

Рассмотрим аппроксимирующий к нему гамильтониан /2/

$$H_0^{(\mu)}(a) = N\frac{v}{2}\left(2aA - a^2\right) - N\mu A , \qquad /13/$$

или

$$H_0^{(\mu)}(a) = \frac{1}{2}\left(va - \mu\right)\sum_{i=1}^{N}\sigma_i + \frac{1}{2}N\left(va - \mu - va^2\right). \qquad /14/$$

Поскольку

$$\|A\|_\infty \le \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} \left\| \frac{\sigma_i + 1}{2} \right\|_\infty = 1, \qquad /15/$$

на основании /2/ получаем, что гамильтонианы H и $H_0^{(\mu)}(\bar{a}^{(\mu,N)})$, где $\bar{a}^{(\mu,N)}$ находится из условия минимума

функции $w_N[H_0^{(\mu)}(a)]$

$$w_N\left[H_0^{(\mu)}(\bar{a}^{(\mu,N)})\right] = \min_a w_N\left[H_0^{(\mu)}(a)\right]$$

/ $\bar{a}^{(\mu,N)}$ существует при любых μ и N /2/ /, являются термодинамически эквивалентными в смысле Вентцеля /3/ :

$$(\forall\mu) \quad \lim_{N\to\infty}\left\{ w_N\left[H^{(\mu)}\right] - w_N\left[H_0^{(\mu)}(\bar{a}^{(\mu,N)})\right]\right\} = 0 . \qquad /15/$$

Большой термодинамический потенциал на ячейку аппроксимирующего гамильтониана $w_N[H_0^{(\mu)}(a)]$ дается выражением

$$w_N\left[H_0^{(\mu)}(a)\right] = -\frac{1}{\beta N}\ln_{\{\sigma_i\}} e^{-\beta\cdot\frac{1}{2}(va-\mu)\sum_{i=1}^{N}\sigma_i - \beta\cdot\frac{1}{2}N(va-\mu-va^2)} =$$

$$= \frac{1}{2}\left(va-\mu-va^2\right) - \frac{1}{\beta N}\ln\sum_{\{\sigma_i\}}\prod_{i=1}^{N} e^{-\beta\cdot\frac{1}{2}(va-\mu)\sigma_i} =$$

$$= \frac{1}{2}\left(va-\mu-va^2\right) - \frac{1}{\beta N}\ln\prod_{i=1}^{N}\sum_{\sigma_i=\pm1} e^{-\beta\cdot\frac{1}{2}(va-\mu)\sigma_i} =$$

$$= \frac{1}{2}\left(va-\mu-va^2\right) - \frac{1}{\beta N}\ln\left[e^{\beta\cdot\frac{1}{2}(va-\mu)} + e^{-\beta\cdot\frac{1}{2}(va-\mu)}\right]^N =$$

$$= \frac{1}{2}\left(va-\mu-va^2\right) - \frac{1}{\beta}\ln\left[2\,\mathrm{ch}\left[\tfrac{1}{2}\beta(va-\mu)\right]\right]. \qquad /16/$$

Напомним, что химический потенциал μ должен быть определен как функция N и $\mathcal{N}$: $\mu=\bar{\mu}(N,\mathcal{N})$ из условия /9/, однако функция $\omega_N[H(\mu)]$ нам не известна. Если мы заменим /9/ на уравнение

$$\frac{\mathcal{D}\,\omega_N[H_0^{(\mu)}(\bar{a}^{(\mu,N)})]}{\mathcal{D}\mu}=-\frac{\mathcal{N}}{N}, \qquad /17/$$

то у нас нет, вообще говоря, оснований полагать, что $\mu=\bar{\mu}'(N,\mathcal{N})$, определенный из уравнения /17/, совпадает с действительным химическим потенциалом $\mu=\bar{\mu}(N,\mathcal{N})$, найденным на основании /9/, и что если мы подставим μ' в $\omega_N[H_0^{(\mu)}(\bar{a}^{(\mu,N)})]$ и совершим предельный переход $N\to\infty$, то получим правильный результат.

С другой стороны, поскольку, как легко видеть из /16/, $\omega_N[H_0^{(\mu)}(a)]$ от N не зависит, т.е.

$$\lim_{N\to\infty}\omega_N[H_0^{(\mu)}(a)]=\omega_\infty[H_0^{(\mu)}(a)]=\tfrac{1}{2}(\mathcal{V}a-\mu-\mathcal{V}a^2)-\tfrac{1}{\beta}\ln\left[2ch\left[\tfrac{1}{2}\beta(\mathcal{V}a-\mu)\right]\right], \qquad /18/$$

$$\bar{a}^{(\mu,N)}=\bar{a}^{(\mu)},$$

то ввиду термодинамической эквивалентности гамильтонианов $H^{(\mu)}$ и $H_0^{(\mu)}(\bar{a}^{(\mu)})$ /15/ $\omega_\infty[H_0^{(\mu)}(\bar{a}^{(\mu)})]$ как функция аргумента μ является поточечным пределом при $N\to\infty$ большого термодинамического потенциала $\omega_N[H^{(\mu)}]$:

$$(\forall\mu)\quad \lim_{N\to\infty}\omega_N[H^{(\mu)}]=\omega_\infty[H_0^{(\mu)}(\bar{a}^{(\mu)})]. \qquad /19/$$

В таком случае согласно результатам работы [4] предельное при $N\to\infty$ значение большого термодинамического потенциала ω существует и равно

$$\omega=\lim_{N\to\infty}\omega_N[H_0^{(\bar{\mu}(N))}(\bar{a}^{(\bar{\mu}(N))})]=\max_{\mu}\chi(\mu)-\bar{\mu}^{(\infty)}\frac{\mathcal{N}}{N}=$$

$$=\omega_\infty[H_0^{(\bar{\mu}^{(\infty)})}(\bar{a}^{(\bar{\mu}^{(\infty)})})], \qquad /20/$$

где $\bar{\mu}^{(\infty)}$ - решение задачи на абсолютный максимум для функции $\chi(\mu)=\omega_\infty[H_0^{(\mu)}(\bar{a}^{(\mu)})]+\mu\frac{\mathcal{N}}{N}$:

$$\chi(\bar{\mu}^{(\infty)})=\max_{\mu}\chi(\mu). \qquad /21/$$

С другой стороны, решение задачи на абсолютный минимум для функции $\omega_\infty[H_0^{(\mu)}(a)]$ относительно a сводится к исследованию уравнения

$$\partial\omega_\infty[H_0^{(\mu)}(a)]/\partial a=0. \qquad /22/$$

В таком случае условие абсолютного максимума /21/, эквивалентное уравнению

$$\mathcal{D}\,\omega_\infty[H_0^{(\mu)}(\bar{a}^{(\mu)})]/\mathcal{D}\mu=-\mathcal{N}/N, \qquad /23/$$

принимает вид

$$\partial\omega_\infty\left[H_0^{(\mu)}(\bar a(\mu))\right]/\partial\mu = -N/N. \qquad /24/$$

Таким образом, асимптотически точное значение большого термодинамического потенциала на ячейку гамильтониана ω дается выражением

$$\omega = \omega_\infty\left[H_0^{(\bar\mu)}(\bar a(\bar\mu))\right], \qquad /25/$$

где $\{\bar a, \bar\mu\}$ - решение системы уравнений

$$\frac{\partial\omega_\infty\left[H_0^{(\mu)}(a)\right]}{\partial a} = 0, \qquad /26/$$

$$\frac{\partial\omega_\infty\left[H_0^{(\mu)}(a)\right]}{\partial\mu} = -n,$$

а n - отношение числа частиц к числу ячеек:

$$n = N/N.$$

Дифференцируя /1 /, запишем систему /26/ в явном виде:

$$\frac{1}{2} - a - \frac{1}{2}\,th\left[\frac{1}{2}\beta(Va-\mu)\right] = 0, \qquad /27/$$

$$-\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\,th\left[\frac{1}{2}\beta(Va-\mu)\right] = -n.$$

Разрешая эту систему относительно a и μ, находим

$$\bar a = n, \qquad /28/$$

$$\bar\mu = Vn + \frac{2}{\beta}\,arcth\,(2n-1). \qquad /29/$$

Подставляя полученные значения в /16/, получаем

$$\omega = -\frac{1}{2}Vn^2 - \frac{1}{2}\cdot\frac{1}{\beta}\ln\frac{n}{1-n} - \frac{1}{2}\,\frac{1}{\beta}\ln\frac{1}{n(1-n)}, \qquad /30/$$

таким образом, согласно /10/:

$$f = \omega + \bar\mu n = \left(-\frac{1}{2}Vn^2 + \frac{1}{\beta}\ln(1-n)\right) + Vn^2 + \frac{1}{\beta}n\ln\frac{n}{1-n} =$$

$$= \frac{1}{2}Vn^2 + \frac{1}{\beta}\ln(1-n) - \frac{1}{\beta}n\ln\left(\frac{1}{n}-1\right). \qquad /31/$$

Для свободной энергии на ячейку $f = \frac{F}{N}$ исходной системы на основании /4/ окончательно имеем

$$f = -\frac{1}{\beta N}\ln Z = -\frac{1}{\beta}n\ln\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}} - \frac{1}{\beta}n\ln\left[v\left(\frac{1}{n}-1\right)\right] +$$

$$+ \frac{1}{2}Vn^2 + \frac{1}{\beta}\ln(1-n), \qquad /32/$$

или, вводя обозначения

$$a = -\frac{1}{2} V v N^2, \qquad /33/$$

$$b = vN, \qquad /34/$$

для свободной энергии $\mathcal{F}$ получаем

$$\mathcal{F} = -\frac{1}{\beta} N \ln \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2} - \frac{1}{\beta} N \ln \frac{V-b}{N} - \frac{a}{V} + \frac{1}{\beta} N \frac{V}{b} \ln\left(1-\frac{b}{V}\right). \qquad /35/$$

Исходя из соотношения

$$p = -\left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial V}\right)_{\beta, N},$$

находим искомое точное уравнение состояния

$$p + \frac{a}{V^2} = \frac{1}{\beta} N \frac{1}{b} \ln \frac{V}{V-b}. \qquad /36/$$

Литература

1. И.А.Квасников. Научные доклады высшей школы, физико-математические науки, № 3, 165, 1958.
2. A.M.Kurbatov. JINR E5-12432 Dubna, 1979.
3. G.Wentzel. Phys. Rev., 120, 1572, 1960.
4. А.Н.Ермилов, А.М.Курбатов. Теоретическая и математическая физика, 37, 258, 1978.

Рукопись поступила в издательский отдел 8 июня 1979 года.