Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Э. А. Аринштейн, Многочастичные корреляции. Энтропия частичных распределений. Прямой вариационный метод, *ТМФ*, 2005, том 143, номер 1, 150–160

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf1808>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением
<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 54.164.48.24

26 апреля 2023 г., 10:06:29

© 2005 г.

Э. А. Аринштейн*

МНОГОЧАСТИЧНЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ. ЭНТРОПИЯ ЧАСТИЧНЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ. ПРЯМОЙ ВАРИАЦИОННЫЙ МЕТОД

Многочастичные корреляции классической статистической теории подчиняются вариационному принципу для функционала, являющегося на экстремали термодинамическим потенциалом. Показано, что этот функционал содержит часть, которая имеет смысл совокупности вкладов от многочастичных энтропий. Найден метод перехода от условной вариационной задачи для термодинамического потенциала к безусловной.

Ключевые слова: частичные распределения, неприводимые вклады, связанные диаграммы, энтропия, прямые корреляции, полные корреляции, прямой вариационный метод.

1. ВВЕДЕНИЕ

Современная теория конденсированного состояния классических систем широко использует аппарат частичных функций распределения. Особенно это относится к теории жидкого состояния, практически полностью базирующейся на этом методе (см. работу [1] и имеющиеся в ней ссылки).

В работе [1] было показано, что система интегральных уравнений для многочастичных плотностей (частичных функций распределения) классической статистической физики эквивалентна вариационной задаче для термодинамического потенциала как функционала от всех частичных плотностей и найден явный вид этого функционала.

Но при этом соотношение, определяющее вспомогательный функционал (обобщенные прямые корреляции), содержало в первоначальной формулировке нефизические высшие степени макроскопического объема, которые должны быть исключены из окончательного выражения для термодинамического потенциала. Решению этой проблемы посвящена работа [2], в которой показано, что исключение подобных нефизических высших степеней объема на любой стадии преобразований может быть осуществлено переходом к разложению по связным диаграммам. Тем самым была доказана корректность найденного подхода. Но для практического решения задачи, сформулированной в работах [1], [2], необходимо решить ряд достаточно сложных проблем.

*Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия. E-mail: earin@utmn.ru

При исследовании всех приближенных уравнений теории жидкости (суперпозиционного, гиперцепного уравнений, уравнения Перкуса–Йевики) и приближений, содержащих поправки различных видов, вводимые в значительной степени произвольно, широко используются численные методы. Единственное исключение – уравнение Перкуса–Йевики для модели твердых сфер, допускающее аналитическое решение. Ясно, что более сложные уравнения, содержащие высшие корреляции, также необходимо исследовать не только (даже не столько) аналитически, но и численно. Однако результаты, полученные в работах [1], [2], по своему характеру являются скорее не алгоритмом расчета, а теоремой существования. Для того чтобы полученный вариационный принцип мог быть реализован практически, нужно иметь более детальное представление о структуре содержащихся в функционале вариационной задачи комбинаций корреляционных функций. Нужно также построить достаточно эффективный алгоритм реализации дополняющего условия, связывающего полные и прямые корреляции.

Настоящая работа, являясь продолжением работ [1], [2], посвящена более детальному исследованию свойств полученного разложения, и ее результаты должны привести к возможности практической реализации полученного вариационного принципа.

2. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ

Для исследования совокупности частичных плотностей, корреляций и многочастичных потенциалов весьма эффективным оказывается метод производящих функционалов. Определения производящих функционалов, некоторых их свойств и операции свертки даны в работах [1], [2]; в настоящей работе используются введенные в этих работах определения и обозначения. Набор функций $x_n(\{n\})$ определяет функционал

$$X(\xi) = \sum \frac{1}{n!} \int x_n(\{n\}) \prod_n \xi(i) d\{n\}, \quad (1)$$

функционалы $\Phi(\xi)$ и $U(\xi) = \exp\left(\int \xi(q) dq\right) \Phi(\xi)$ определены набором n -частичных потенциалов и потенциальных энергий в единицах kT , функционал $R(\xi)$ – набором n -частичных плотностей. Чтобы не выделять в сумме член с $n = 0$, положим $\rho_0 = 1$. Кроме того, для сокращения записи заменим $1 + R(\xi)$ на $R(\xi)$. В окончательных выражениях при выполнении сверток лишняя единица исчезает.

При изучении корреляционных свойств частичных плотностей используются несколько систем корреляционных функций. Наиболее полную информацию содержат мультипликативные корреляции M_k , определяемые соотношениями

$$\rho_s(\{s\}) = \rho^s \prod (1 + M_1(i)) \prod (1 + M_2(i, k)) \dots (1 + M_s(\{s\})). \quad (2)$$

В случае газа или жидкости в отсутствии внешнего поля мультипликативная корреляция $M_1 = 0$. Функция $\ln(\rho_n(\{n\})/\rho^n) = \sum_k \ln(1 + M_k)$ является эффективной потенциальной энергией системы n частиц, $\ln(1 + M_k)$ – эффективным k -частичным потенциалом. Производящий функционал $Lr(\xi)$ определен функциями $\ln(\rho_n(\{n\})/\rho^n)$, функционал $Lm(\xi)$ – функциями $\ln(1 + M_k)$. Эти функционалы связаны соотношением

$$Lr(\xi) = \exp\left(\int \xi(q) dq\right) Lm(\xi).$$

Аддитивные корреляции $g_n(\{n\}) = \prod_n \rho_1(i) h_n(\{n\})$ (g_n имеют размерность соответствующей степени плотности, h_n безразмерны), осуществляющие разложение Урсе-Майера частичных плотностей, определяют функционал $G(\xi)$, связанный соотношением

$$R(\xi) = \exp \left(\int \rho_1(q) \xi(q) dq + G(\rho_1 \xi) \right) \quad (3)$$

с функционалом $R(\xi)$. Функционал $G(\xi)$ является производящим для безразмерных аддитивных корреляций.

Можно легко установить связь между системами аддитивных и мультипликативных корреляций. По теореме о связанных диаграммах имеем

$$R(\xi) = \exp \left(\int \rho_1(q) \xi(q) dq + \sum_{m \geq 2} \frac{1}{m!} \int \prod_m \rho_1(j) \xi(j) d(j) \cdot \sum \left(\prod_{\{m\}} M_k \right)_c \right), \quad (4)$$

откуда следует $h_m(\{m\}) = \sum_k (\prod_{\{m\}} M_k)_c$.

Функционал $A(R)$ (или $A(\rho)$) вариационной задачи (термодинамический потенциал) в первоначальной формулировке имеет вид [1]

$$\ln \frac{\rho}{z} \int \rho_1(q) dq + R(\xi) \otimes \Phi(\xi) - \int_0^1 (R(\xi) - R(\xi|t)) \otimes Q(\xi; \mu|t) \otimes \frac{\partial R(\mu|t)}{\partial t} dt, \quad (5)$$

где производящий функционал обобщенных прямых корреляций Q определяется соотношением

$$Q(\xi; \eta) \otimes P(\eta; \mu) = I(\xi\mu) - 1 \equiv \exp \left(\int \xi(q) \mu(q) dq \right) - 1, \quad (6)$$

и

$$P(\eta; \mu) = R(\eta)R(\mu) - R(\eta + \mu + \eta\mu). \quad (7)$$

Вспомогательный параметр t вводится таким образом, что значения $t = 1$ и $t = 0$ соответствуют состояниям исследуемой системы и идеального газа той же плотности. В интервале $0 \leq t \leq 1$ сохраняются все соотношения между корреляциями.

Функционалы $R(\xi)$ и $P(\xi; \eta)$ могут быть представлены совокупностями несвязных диаграмм. Как следствие и функционал $Q(\eta; \nu)$, и функционал $A(R)$ также представимы несвязными диаграммами. Каждая связанная компонента несвязной диаграммы дает вклад, пропорциональный макроскопическому объему; несвязная диаграмма дает произведение вкладов связанных компонент, что приводит к появлению высших степеней объема и необходимости проверки их сокращения.

Переход к разложению по связным диаграммам [2] осуществляется преобразованием (для удобства у функционалов $\tilde{P}$ и $\tilde{Q}$ изменен знак)

$$R^{-1}(\eta\nu) \otimes P(\nu; \gamma) \otimes R^{-1}(\gamma\mu) = -\exp \left(\int (\eta(q) + \mu(q)) dq \right) \tilde{P}(\eta; \mu), \quad (8)$$

$$\tilde{Q}(\xi; \eta) = -R((\xi + 1)\nu) \otimes Q(\nu; \lambda) \otimes R(\lambda(\eta + 1)). \quad (9)$$

Соотношение

$$\tilde{Q}(\xi; \eta) \otimes \tilde{P}(\eta; \mu) = I(\xi\mu) - 1 \quad (10)$$

при этом преобразовании сохраняется, функционал вариационной задачи приобретает вид

$$A(R) = \ln \frac{\rho}{z} \int \rho_1(q) dq + R(\xi) \otimes \Phi(\xi) + \int_0^1 (R(\xi) \otimes R^{-1}(\xi\nu|t) e^{-\int \nu(q) dq} - 1) \otimes Q(\nu; \eta|t) \otimes \frac{\partial Lm(\eta|t)}{\partial t} dt. \quad (11)$$

Знак тильды у модифицированных функционалов будем опускать, так как немодифицированные функционалы в дальнейшем не используются.

Модифицированный функционал P по теореме о связных диаграммах приводится к виду [2]

$$P(\xi; \eta) = \sum_{s \geq 0} \frac{1}{s!} \int \frac{\prod_s \xi(i) \eta(i) d\{s\}}{\rho_s(\{s\})} d\{s\} \exp\left(\sum \frac{1}{m!n!} S_{m,n}\right) - 1, \quad (12)$$

где

$$S_{m,n} = \int \sum \left(\prod M_{m',n',s'} \right)_c \prod_m \xi(i) \prod_n \eta(k) d\{m+n\}, \quad (13)$$

причем $\{m'\} \subseteq \{m\}$, $\{m'\} \neq \emptyset$, $\{n'\} \subseteq \{n\}$, $\{n'\} \neq \emptyset$, $\{s'\} \subseteq \{s\}$.

Это выражение можно преобразовать к более понятному виду, используя соотношение между связными произведениями мультипликативных корреляций и аддитивными корреляциями. Непосредственной проверкой можно установить справедливость следующих равенств:

$$R_{-1}(\xi\nu) \otimes R(\nu + \mu) = \exp\left(\int (\xi(q) + \rho_1(q)\mu(q)) dq + \Delta_1\right), \quad (14)$$

$$\Delta_1 = G(\xi + \rho_1\mu) - G(\xi),$$

$$P(\xi; \eta) = R^{-1}(\xi\eta(1 + \gamma)) \otimes_\gamma \exp(\Delta_2), \quad (15)$$

$$\Delta_2 = \exp(G(\xi + \eta + \gamma) - G(\xi + \gamma) - G(\eta + \gamma) + G(\gamma)) - 1,$$

или

$$P(\xi; \eta) = R^{-1}(\xi\eta) - 1 + P_1(\xi; \eta), \quad (16)$$

где

$$P_1(\xi; \eta) = R^{-1}(\xi\eta(1 + \gamma)) \otimes_\gamma (\exp(\Delta_2) - 1). \quad (17)$$

При этом $P_1(\xi; \eta) = P_1(\eta; \xi)$ и $P_1(\xi; \eta) = 0$ при $G = 0$, следовательно, этот член мал при малости корреляций.

Исходя из того, что функционал $P(\xi; \eta)$ содержит член $R^{-1}(\xi\eta) - 1$, представим $Q(\eta; \nu)$ в виде $Q(\eta; \nu) = R(\eta; \nu) - 1 + Q_1(\eta; \nu)$. Соотношение

$$(R^{-1}(\xi\eta) - 1 + P_1(\xi; \eta)) \otimes (R(\eta; \nu) - 1 + Q_1(\eta; \nu)) = I(\xi\nu) - 1$$

для функционала $Q_1(\eta; \nu)$ приобретает вид

$$R^{-1}(\xi\eta) \otimes Q_1(\eta; \nu) + P_1(\xi; \mu) \otimes I(\mu\eta) \otimes Q_1(\eta; \nu) = -P_1(\xi; \eta) \otimes R(\eta; \nu), \quad (18)$$

где

$$I(\mu\eta) = R(\mu; \lambda) \otimes R^{-1}(\lambda\eta) = \exp(\lambda\eta).$$

Сверткой с функционалом R соотношение для несимметричного функционала $R^{-1} \otimes Q_1$ приводится к виду

$$Q_1(\eta; \nu) + R(\eta; \mu) \otimes P_1(\mu; \xi) \otimes Q_1(\xi\nu) = -R(\eta; \mu) \otimes P_1(\mu; \xi) \otimes R(\xi\nu). \quad (19)$$

Эти соотношения позволяют получить очевидное представление для функционалов $R^{-1} \otimes Q_1$ и Q_1 в виде итерационных рядов.

Свертку некоторого произвольного функционала с произведением двух функционалов можно представить в виде

$$A(\xi) \otimes B_1(\xi)B_2(\xi) = A(\xi + \xi') \otimes B_1(\xi')B_2(\xi). \quad (20)$$

Следовательно, учитывая, что

$$\begin{aligned} R(\eta; \mu + \mu') \otimes R^{-1}(\mu'\xi(1 + \gamma)) &= \exp\left(\int \eta(q)\xi(q)(1 + \gamma(q)) dq + \int \rho_1(q)\eta(q)\mu(q) dq\right) \times \\ &\times \exp(G(\eta\xi(1 + \gamma) + \rho_1\eta\mu) - G(\eta\xi(1 + \gamma))), \end{aligned} \quad (21)$$

свертку $R(\eta\mu) \otimes P_1(\mu; \xi)$ можно представить в виде

$$\begin{aligned} &\exp\left(\int \eta(q)\xi(q)(1 + \gamma(q)) dq + \int \rho_1(q)\eta(q)\mu(q) dq + G(\eta\xi(1 + \gamma) + \rho_1\eta\mu) - \right. \\ &\quad \left. - G(\eta\xi(1 + \gamma))\right) \otimes_{\mu, \gamma} \exp(G(\xi + \mu + \gamma) - G(\xi + \gamma) - G(\mu + \gamma) + G(\gamma)) = \\ &= \exp\left(\int \eta(q)\xi(q) dq + G(\eta\xi(1 + \gamma) + \rho_1\eta\mu) - G(\eta\xi(1 + \gamma))\right) \otimes_{\mu, \gamma} \\ &\quad \otimes_{\mu, \gamma} \exp(G(\xi + \rho_1\eta + \xi\eta + \mu + \gamma) - G(\xi + \xi\eta + \gamma) - \\ &\quad - G(\rho_1\eta + \xi\eta + \mu + \gamma) + G(\xi\eta + \gamma)). \end{aligned} \quad (22)$$

Отсюда следует, что обобщенные прямые корреляции могут быть представлены в виде совокупности связанных цепочек свернутых (переплетенных) полных корреляций и не содержат множителей вида ρ_n^{-1} , которые давали бы расходящиеся вклады при малых расстояниях между частицами. Функционал $\partial Lm(\eta|t)/\partial t$ определяется совокупностью функций $(1 + M_n(\{n\}|t))^{-1} \partial M_n(\{n\}|t)/\partial t$, которые связывают все цепочки в единую связную диаграмму, что приводит к правильной зависимости термодинамического потенциала от объема.

3. ЭНТРОПИЯ ЧАСТИЧНЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ

Из общего выражения для термодинамического потенциала можно выделить член

$$\int_0^1 (R(\xi) \otimes R^{-1}(\xi\nu|t)e^{-\int \nu(q) dq} - 1) \otimes (R(\nu\eta|t) - 1) \otimes \frac{\partial Lm(\eta|t)}{\partial t} dt, \quad (23)$$

который соответствует члену $R(\nu\eta|t) - 1$, выделенному из функционала Q .

Рассмотрим свертку $R(\xi|1) \otimes R^{-1}(\xi\nu|t)e^{-\int \nu(q) dq} \otimes R(\nu\gamma|t)$. Компактное выражение этой свертки получим, используя выражения для функционала R через функционал G и принимая во внимание, что экспонента от дифференциального оператора, входящего в определение свертки, является оператором сдвига. Таким образом,

$$\begin{aligned} R(\xi|1) \otimes R^{-1}(\xi\nu|t)e^{-\int \nu(q) dq} \otimes R(\nu\gamma|t) &= e^{\int \rho_1(q)\xi(q) dq + G(\rho_1\xi|1)} \otimes \\ &\otimes e^{\int (\xi(q) - \rho_1(q))\gamma(q) dq + G((\xi - \rho_1)\gamma|t) - G(\xi\gamma|t)} = \\ &= e^{G(\rho_1(\xi+1)\gamma|1)} \otimes_{\xi} e^{G(\xi|t) - G(\xi + \rho_1\gamma|t)}. \end{aligned} \quad (24)$$

В этом выражении отделены друг от друга корреляции, содержащие и не содержащие вспомогательный параметр t . Такое представление может оказаться удобным при реализации алгоритма, предусматривающего выполнение свертки после выполнения интегрирования по параметру.

Возможен другой порядок вычислений – проведение интегрирования по параметру t после выполнения свертки. В этом случае из функционалов $G(\rho_1(\xi+1)\gamma|1)$ и $G(\xi + \rho_1\gamma|t)$ можно выделить части, не содержащие функцию ξ , по которой производится свертка и, следовательно, не затрагиваемые этой сверткой. В итоге получим

$$\begin{aligned} R(\xi|1) \otimes R^{-1}(\xi\nu|t)e^{-\int \nu(q) dq} \otimes R(\nu\gamma|t) &= e^{G(\rho_1\gamma|1) - G(\rho_1\gamma|t)} \times \\ &\times e^{G(\rho_1(\xi+1)\gamma|1) - G(\rho_1\gamma|1)} \otimes_{\xi} e^{G(\xi\gamma|t) + G(\rho_1\gamma|t) - G(\xi + \rho_1\gamma|t)}. \end{aligned} \quad (25)$$

При этом следует иметь в виду, что при свертке полученных функционалов с функционалом $\partial Lm(\gamma|t)/\partial t$ фактически происходит их разложение в интегростепенной ряд по функции γ .

Поэтому рассмотрим представление этого выражения, которое возникает при явном разложении по γ , что позволит выделить члены, имеющие вполне определенный физический смысл:

$$\begin{aligned} R(\xi|1) \otimes R^{-1}(\xi\nu|t)e^{-\int \nu(q) dq} \otimes R(\nu\gamma|t) &= \\ &= R(\gamma|1) + R(\xi|1) \otimes R^{-1}(\xi\nu|t) \left(e^{-\int \nu(q) dq} - 1 \right) \otimes R(\nu\gamma|t). \end{aligned} \quad (26)$$

Член $R(\gamma|1)$, не содержащий вспомогательного параметра t , по которому проводится интегрирование, выделяется также при явной записи результата свертки по немym функциям ξ и ν :

$$\begin{aligned} \sum_{s=0}^{\infty} \sum_{n=0}^s \frac{(-1)^n}{n!(s-n)!} \int \prod_s \gamma(k) d(k) \rho_{s-n}(\{s-n\}|1) \frac{\rho_s(\{s\}|t)}{\rho_{s-n}(\{s-n\}|t)} = \\ = R(\gamma|1) + \sum_{s=0}^{\infty} \sum_{n=1}^s \frac{(-1)^n}{n!(s-n)!} \int \prod_s \gamma(k) d(k) \rho_{s-n}(\{s-n\}|1) \frac{\rho_s(\{s\}|t)}{\rho_{s-n}(\{s-n\}|t)}. \end{aligned} \quad (27)$$

При разложении комбинаций частичных плотностей по связным произведениям корреляций, входящих в компактные выражения, выделение члена, не содержащего вспомогательный параметр t , будет выглядеть следующим образом:

$$\begin{aligned} R(\xi|1) \otimes R^{-1}(\xi\nu|t)e^{-\int \nu(q) dq} \otimes R(\nu\gamma|t) = \\ = e^{G(\rho_1(\xi+1)\gamma|1)} \otimes_{\xi} e^{G(\xi|t)-G(\xi+\rho_1\gamma|t)} = \\ = e^{-\int \rho_1(q)\gamma(q) dq} R(\gamma|1) + e^{G(\rho_1(\xi+1)\gamma|1)} \otimes_{\xi} (e^{G(\xi|t)-G(\xi+\rho_1\gamma|t)} - 1). \end{aligned} \quad (28)$$

Существенно, что выделение члена $R(\gamma|1)$ в интеграле, входящем в выражение термодинамического потенциала, имеет вполне определенный физический смысл. Выражение

$$R(\gamma|1) \otimes \int_0^1 \frac{\partial Lm(\gamma|t)}{\partial t} dt = R(\gamma|1) \otimes Lm(\gamma|1) \quad (29)$$

является, очевидно, энтропией системы, определяемой частичными плотностями и мультипликативными корреляциями. Выражение

$$\int_0^1 \sum_{s=0}^{\infty} \sum_{n=1}^s \frac{(-1)^n}{n!(s-n)!} \int \prod_s \gamma(k) d(k) \rho_{s-n}(\cdot|1) \frac{\rho_s(\cdot|t)}{\rho_{s-n}(\cdot|t)} \otimes \frac{\partial Lm(\gamma|t)}{\partial t} dt$$

определяет простейшие корреляционные поправки для термодинамического потенциала, содержащие только полные корреляционные функции. Оставшаяся часть термодинамического потенциала является функционалом не только от полных, но и от обобщенных прямых корреляций. Итерационное представление функционала Q_1 дает первый вклад

$$- \int_0^1 R(\xi|1) \otimes R^{-1}(\xi\nu|t)e^{-\int \nu(q) dq} \otimes R(\nu\gamma|t) \otimes P_1(\mu; \eta|t) \otimes R(\eta\nu|t) \otimes \frac{\partial Lm(\nu|t)}{\partial t} dt$$

и аналогичные вклады, содержащие цепочки сверток $P_1 \otimes R$. Все компоненты этих сверток выражаются через функционалы G .

4. ПРЯМОЙ ВАРИАЦИОННЫЙ МЕТОД

Независимыми аргументами вариационной задачи для термодинамического потенциала являются полные корреляции, мультипликативные или аддитивные. Можно, разумеется, в качестве независимых аргументов выбрать частичные плотности, но при этом возникнет проблема учета асимптотических условий: при увеличении расстояния между двумя группами частиц общая частичная плотность стремится к произведению плотностей этих групп, тогда как корреляции стремятся к нулю при удалении на бесконечность хотя бы одной частицы из группы.

Однако функционал вариационной задачи содержит не только частичные плотности или полные корреляции, но также прямые корреляции, определяемые соотношениями Орнштейна–Зернике между обобщенными прямыми и полными корреляциями, т.е. дополнительными условиями. При формулировке большинства приближенных уравнений

теории жидкости (гиперцепного, Перкуса–Йевики) и обобщений этих уравнений путем введения различных поправок также возникает проблема, связанная с существованием функций полной и прямой корреляций, которая решается путем учета не только соотношения Орнштейна–Цернике, получающего при этом статус исходного, но и наложения дополнительных связей, по существу произвольных, но полностью определяющих структуру приближения.

В предложенном в работах [1], [2] подходе полные корреляции определяются из вариационной задачи, соотношение Орнштейна–Цернике является дополнительным условием, определяющим прямые корреляции. Отсюда следует очевидная последовательность действий: выразить с той или иной степенью точности прямые корреляции через полные и только затем решать вариационную задачу. Однако возможен другой, технически гораздо более эффективный подход, найденный при анализе вариационной задачи для парной корреляции [3]: рассматривать и полные, и прямые корреляции как независимые аргументы вариационной задачи, связанные дополнительным условием – обобщенным соотношением Орнштейна–Цернике (10). Свернем это соотношение с неопределенным множителем (симметричным функционалом $\Lambda(\xi; \eta) = \Lambda(\eta; \xi)$), проинтегрируем по параметру t и вычтем полученное выражение

$$\int_0^1 (Q(\xi; \nu) \otimes P(\nu; \eta) \otimes \Lambda(\eta; \xi) \otimes_\xi - \Lambda(\xi; \xi) \otimes_\xi) dt \quad (30)$$

из выражения для термодинамического потенциала (функционала $A(R)$). При этом очевидно, что функционал $\Lambda(\xi; \eta)$ не содержит членов нулевого порядка: $\Lambda(\xi; 0) = 0$. Так как на экстремали дополнительное слагаемое равно нулю, то сохраним для полученного выражения прежнее обозначение, тем более, что сохраняется и его физический смысл. Но теперь полные и прямые корреляции и функционал Λ можно рассматривать как независимые аргументы при решении вариационной задачи для функционала $A(R, Q, \Lambda)$.

Уравнение $\delta A(R, Q, \Lambda) / \delta \Lambda(\xi; \eta) = 0$ приводит, очевидно, к функциональному соотношению Орнштейна–Цернике.

Введем для краткости обозначение

$$F(\nu; \eta) = \left(R(\xi|1) \otimes R^{-1}(\xi|\nu) e^{-\int \nu(q) dq} - 1 \right) \frac{\partial Lm(\eta|t)}{\partial t}. \quad (31)$$

Уравнение $\delta A(R, Q, \Lambda) / \delta Q(\xi; \eta) = 0$ при использовании этого обозначения примет вид

$$F(\xi; \eta) - \Lambda(\xi; \nu) \otimes P(\nu; \eta) = 0. \quad (32)$$

Сворачивая это уравнение с функционалом $Q(\eta; \mu)$ и принимая во внимание функциональное соотношение Орнштейна–Цернике, получим значение неопределенного множителя Λ :

$$\Lambda(\xi; \mu) = F(\xi; \eta) \otimes Q(\eta; \mu), \quad (33)$$

что позволяет исключить его из функционала вариационной задачи. В результате этой операции получим термодинамический потенциал как функционал вариационной задачи, содержащий в качестве независимых аргументов и полные, и прямые корреляции:

$$\begin{aligned} A(R; Q) = \ln \frac{\rho}{z} \int \rho_1(q) dq + R(\xi) \otimes \Phi(\xi) + \\ + e^{G(\rho_1(\xi+1)\mu|1)} \otimes_{\xi} \int_0^1 e^{G(\xi|t) - G(\xi+\rho_1\mu|t)} \otimes R^{-1}(\mu\nu) \otimes \\ \otimes (2Q(\nu; \eta|t) - Q(\nu; \lambda|t) \otimes P(\lambda; \gamma|t) \otimes Q(\gamma; \eta|t)) \otimes \frac{\partial Lm(\eta|t)}{\partial t} dt. \end{aligned} \quad (34)$$

Уравнение $\delta A(R, Q)/\delta R = 0$ определяет все полные корреляции, функциональное соотношение Орнштейна–Цернике появляется как уравнение $\delta A(R, Q)/\delta Q(\xi; \eta) = 0$. (Более строго, это соотношение выполняется на множестве функций, на которых функционал $F(\xi; \eta) \neq 0$.) На множестве решений уравнения $\delta A(R, Q)/\delta Q(\xi; \eta) = 0$ выражение для термодинамического потенциала принимает прежний вид.

Учитывая структуру функционала P , выделим из него член $R^{-1} - 1$; из функционала Q выделим, соответственно, член $R - 1$. В итоге получим выражение для термодинамического потенциала

$$\begin{aligned} A(R; Q) = \ln \frac{\rho}{z} \int \rho_1(q) dq + R(\xi) \otimes \Phi(\xi) + e^{-\int \xi(q) dq} R(\xi) \otimes Lm(\xi) + \\ + e^{G(\rho_1(\xi+1)\mu|1)} \otimes_{\xi} \int_0^1 (e^{G(\xi|t) - G(\xi+\rho_1\mu|t)} - 1) \otimes \frac{\partial Lm(\mu|t)}{\partial t} dt - \\ - e^{G(\rho_1(\xi+1)\mu|1)} \otimes_{\xi} \int_0^1 e^{G(\xi|t) - G(\xi+\rho_1\mu|t)} \otimes P_1(\mu; \nu) \otimes R(\nu\eta) \otimes \frac{\partial Lm(\eta|t)}{\partial t} dt - \\ - e^{G(\rho_1(\xi+1)\mu|1)} \otimes_{\xi} \int_0^1 e^{G(\xi|t) - G(\xi+\rho_1\mu|t)} \otimes (P_1(\mu; \nu) \otimes Q_1(\nu; \gamma) + \\ + R^{-1}(\mu\nu) \otimes Q_1(\nu; \lambda) \otimes P_1(\lambda; \eta) \otimes R(\eta\gamma) + \\ + R^{-1}(\mu\nu) \otimes Q_1(\nu; \lambda) \otimes R^{-1}(\lambda\eta) \otimes Q_1(\eta; \gamma) + \\ + R^{-1}(\mu\nu) \otimes Q_1(\nu; \lambda) \otimes P_1(\lambda\eta) \otimes Q_1(\eta; \gamma)) \otimes \frac{\partial Lm(\gamma|t)}{\partial t} dt. \end{aligned} \quad (35)$$

В этом выражении явно выделены члены, имеющие смысл внутренней энергии и энтропии, корреляционные поправки, не содержащие прямых корреляций, и поправки, содержащие как полные, так и прямые корреляции. И прямые, и полные корреляции являются независимыми аргументами вариационной задачи. Тот факт, что термодинамический потенциал является квадратичным функционалом от прямых корреляций, может быть эффективно использован при реализации прямых вариационных методов. При этом можно аппроксимировать либо симметричный функционал Q , либо несимметричный функционал $Q \otimes R^{-1}$. Компактное выражение для функционала $P_1 \otimes R$ было приведено выше.

Ограничение порядка учитываемых корреляций или порядка корреляционных поправок позволяет строить на основе полученного выражения для термодинамического потенциала конкретные варианты приближений различной точности.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Разложение Урседа–Майера. Приведем разложение Урседа–Майера для парной, тройной и четверной частичных плотностей:

$$\rho_2(1, 2) = \rho_1(1)\rho_1(2) + g_2(1, 2), \quad (36)$$

$$\rho_3(1, 2, 3) = \rho_1(1)\rho_1(2)\rho_1(3) + \sum \rho_1(i)g_2(j, k) + g_3(1, 2, 3), \quad (37)$$

$$\rho_4 = \prod \rho_1 + \sum \rho_1(i)g_3(j, k, l) + \sum g_2(i, j)g_2(k, l) + g_4. \quad (38)$$

Связь аддитивных и мультипликативных корреляций. Приведем разложение трех младших аддитивных корреляций через мультипликативные:

$$h_2(1, 2) = M_2(1, 2), \quad (39)$$

$$h_3(1, 2, 3) = M_2(1, 2)M_2(1, 3) + M_2(1, 2)M_2(2, 3) + M_2(1, 3)M_2(2, 3) + \\ + M_2(1, 2)M_2(1, 3)M_2(2, 3) + M_3(1, 2, 3) \prod (1 + M_2(i, k)), \quad (40)$$

$$h_4(\{4\}) = h_4^{(2)} + \prod (1 + M_2(i, k))(h_4^{(3)} + h_4^{(4)}), \quad (41)$$

где

$$h_4^{(2)}(\{4\}) = \sum M_2(i, j)M_2(i, k)M_2(i, l) + \sum M_2(i, j)M_2(j, k)M_2(k, l) + \\ + \prod M_2(i, k) \left(\sum (M_2(j, l)M_2(m, n))^{-1} + \sum (M_2(j, l))^{-1} + 1 \right), \\ h_4^{(3)} = \sum M_3(i, j, k) \frac{M_2(i, l)}{1 + M_2(i, l)} + \prod (1 + M_3(i, j, k)) - \left(1 + \sum M_3(i, j, k) \right), \\ h_4^{(4)} = M_4(\{4\}) \prod (1 + M_3(i, j, k)).$$

Суммирование распространяется на все перестановки координат, входящих в функции h_3 и h_4 . Значения различных индексов в приведенных выражениях не совпадают.

Отметим, что члены в h_3 , содержащие M_3 , и члены в h_4 , содержащие $h_4^{(3)}$ и $h_4^{(4)}$, содержат также произведение $\prod (1 + M_2(i, k))$, малое при $r(i, k) < r_0$, где r_0 – радиус “твердой” (или “почти твердой”) сердцевины. Это приводит к тому, что данные члены имеют существенное значение только на расстояниях, порядка или больших r_0 .

Простейшие корреляционные поправки. Приведем простейшие корреляционные поправки низших порядков к выражению для энтропии.

Поправка второго порядка (содержащая корреляции не старше второй) имеет вид

$$-\frac{1}{2!} \int \rho_1(1)\rho_1(2)M_2(1, 2) d\{2\} \quad (42)$$

вне зависимости от способа введения вспомогательного параметра t .

Конкретный вид старших поправок зависит от способа введения этого параметра. Очевидно, что возникающая неоднозначность компенсируется в полном выражении термодинамического потенциала за счет членов, содержащих прямые корреляции. Рассмотрим простейший способ введения параметра: $M_s(\cdot|t) = tM_s(\cdot)$. Поправка третьего порядка в таком представлении имеет вид ($\rho_1 = \rho$)

$$-\frac{\rho^3}{3!} \int \left\{ 1 + 3M_2 + 2M_2M_2 + \frac{1}{2}M_2(1,2)M_2(1,3)M_2(2,3) \right\} M_3(\{3\}) d\{3\}. \quad (43)$$

Выражения M_2 и M_2M_2 означают симметризованные члены соответствующей структуры. Например, $3M_2 \iff M_2(1,2) + M_2(1,3) + M_2(2,3)$.

Выражение для поправки четвертого порядка довольно громоздко, хотя и имеет достаточно простую структуру. Приведем алгоритм вычисления этой поправки. Воспользуемся тем, что в подынтегральном выражении координаты (1), (2), (3) и функции $M_2(1,2)$, $M_2(1,3)$, $M_2(2,3)$ входят симметрично, и сопоставим этим функциям символ $\widetilde{M}$, произведению этих функций – соответствующую степень этого символа, функции $M_3(\{3\})$ – символ $\widetilde{M}_3$, функциям $M_2(i,4)$ – символ M , функциям $M_3(i,k,4)$ – символ M_3 . Интеграл

$$-\frac{\rho^4}{4!} \int_0^1 M_4(\{4\})(1+tM)^3(1+tM_3)^3 \times \\ \times \{4(1+\widetilde{M})^3(1+\widetilde{M}_3) - 3[(1+t\widetilde{M})^3 + 2(1-t)\widetilde{M}(1+t\widetilde{M})^2](1+t\widetilde{M}_3)\} dt \quad (44)$$

вычисляется элементарно. Заменяя использованные символы симметризованными произведениями соответствующих функций и интегрируя по координатам (1, 2, 3, 4), получим поправку четвертого порядка. Эта поправка содержит более пятидесяти членов, приводить ее здесь нецелесообразно, но ее использование при численной реализации вариационной задачи трудностей не вызовет.

Список литературы

- [1] Э. А. Аринштейн. ТМФ. 2000. Т. 124. № 1. С. 136–147.
- [2] Э. А. Аринштейн, Р. М. Ганопольский. ТМФ. 2002. Т. 131. № 2. С. 278–287.
- [3] Э. А. Аринштейн. ТМФ. 2004. Т. 141. № 1. С. 152–160.

Поступила в редакцию 21.VI.2004 г.