Общероссийский математический портал

Э. А. Аринштейн, Многочастичные плотности, *ТМФ*, 2000, том 124, номер 1, 136–147

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf630>

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: 54.205.225.156

26 апреля 2023 г., 11:46:47

© 2000 г.

Э. А. Аринштейн*

МНОГОЧАСТИЧНЫЕ ПЛОТНОСТИ

Рассмотрены классические системы с произвольным взаимодействием, определяемым набором многочастичных потенциалов. Уравнения для многочастичных корреляций сводятся к вариационной задаче для термодинамического потенциала как функционала от этих корреляций. Функционал вариационной задачи содержит не только полные корреляции, но и обобщенные прямые корреляции, которые определяются суммой цепочек, составленных из полных корреляций.

1. ВВЕДЕНИЕ

Определение термодинамических свойств систем с интенсивным взаимодействием на основе распределения Гиббса требует вычисления бесконечнократного статистического интеграла [1], что чаще всего практически неосуществимо.

Альтернативный метод частичных плотностей (частичных функций распределения) использует функции от конечного, сравнительно малого числа переменных. Для модели простой жидкости с аддитивным парным взаимодействием бинарная плотность зависит только от радиуса (радиальная функция распределения), а унарная плотность является постоянной, что позволяет сравнительно просто определить внутреннюю энергию, давление и сжимаемость этой модели с помощью однократных интегралов. Простота модели привела к тому, что в последние годы ей было посвящено много работ по теории жидкости [2–7].

Однако проблема определения радиальной функции даже в такой простой модели до сих пор не нашла достаточно полного решения. Все предложенные для нее уравнения содержат вводимые из качественных соображений приближения, которые практически невозможно оценить количественно. Можно показать, что в конечном итоге эти приближения сводятся к некоторым не определяемым явно аппроксимациям старших корреляций. Такие приближения дают различные погрешности для разных термодинамических величин, что выражается в нарушении тождеств Максвелла, т.е. в термодинамической несогласованности теории.

Ясно, что явное привлечение старших корреляционных функций должно привести к повышению точности. Хотя другие подходы к проблеме улучшения термодинамической согласованности могут дать сравнительно хорошие результаты при расчете отдельных

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

величин [8–11], они не могут обеспечить достаточную надежность теории, т.к. основаны на тех же качественных соображениях, не допускающих оценки остающихся погрешностей. Известно, в частности, что подобные теории не могут правильно описать критическую область, где существенную роль играют многочастичные корреляции. Преодолеть эту трудность без явного анализа многочастичных плотностей или, что эквивалентно, корреляций едва ли возможно.

Необходимость введения многочастичных корреляций диктуется также рядом других соображений. Через эти корреляции выражается вклад многочастичных взаимодействий в давление и внутреннюю энергию жидкости, который согласно экспериментальным данным может достигать 15%. Даже для систем с парным аддитивным взаимодействием такая важная термодинамическая характеристика, как теплоемкость, выражается через тройную и четверную плотности, т.к. через них выражается производная бинарной плотности по температуре. В частности, критическая особенность теплоемкости определяется именно ростом радиуса четырехчастичной корреляции таким же образом, как критическая особенность сжимаемости – ростом радиуса парной корреляции.

Однако исследование старших корреляций встречает существенные технические трудности, определяемые необходимостью иметь дело с системой нелинейных уравнений, число которых априорно определить невозможно.

Выходом из этой ситуации может служить рассмотрение сразу всех многочастичных плотностей и корреляций. Ввиду того что обращение непосредственно к уравнениям для многочастичных плотностей приводит к весьма громоздким и далеко не очевидным преобразованиям, оказалось целесообразным использование специальной техники при работе с комплексами многочастичных функций.

2. ПРОИЗВОДЯЩИЕ ФУНКЦИОНАЛЫ

Многочастичные функции определены на классическом аналоге пространств Фока, на прямой сумме пространств R^{nd} , $n \geq 1$, d – размерность конфигурационного пространства одной частицы. Определим на этом пространстве производящий функционал

$$U(\xi) = \sum \frac{1}{n!} \int U_n(\{n\}) \prod \xi(i) d\{n\}, \quad (1)$$

где $\xi(i)$ – вспомогательная функция с достаточно удобными свойствами, определенная на R^d , например интегрируемая, $\{n\}$ – совокупность всех координат и $U_n(\{n\})$ – потенциальная энергия системы n частиц, измеренная в единицах kT , $n \geq 1$.

Выразим энергию $U_n(\{n\})$ через систему потенциалов взаимодействия $U_n(\{n\}) = \sum \phi_k(i_1, i_2, \dots, i_k)$, где ϕ_k – k -частичный потенциал. Тогда получим

$$U(\xi) = e^{\int \xi(q) dq} \Phi(\xi), \quad \Phi(\xi) = \sum \frac{1}{n!} \int \phi_n(\{n\}) \prod \xi(i) d\{n\}. \quad (2)$$

Очевидно, что в соответствии с введенным определением

$$\frac{\partial U(\xi)}{\partial T} = -\frac{U(\xi)}{T}, \quad \frac{\partial \Phi(\xi)}{\partial T} = -\frac{\Phi(\xi)}{T}.$$

Производящий функционал частичных плотностей определим аналогично:

$$R(\xi) = \sum \frac{1}{n!} \int \rho_n(\{n\}) \prod \xi(i) d\{n\}. \quad (3)$$

Помимо широко используемых аддитивных корреляционных функций $g_n(\{n\})$, дающих разложение Урсе-Майера функций $\rho_n(\{n\})$ и определяемых функционалом

$$\int \rho_1(q) \xi(q) dq + G(\xi) = \ln(1 + R(\xi)),$$

где $G(\xi)$ – производящий функционал этих функций, целесообразно использовать также мультипликативные корреляционные функции, определяемые соотношением

$$\rho_n(\{n\}) = \rho^n \prod (1 + M_k(i_1, i_2, \dots, i_k)), \quad (4)$$

где ρ – средняя плотность. В случае пространственно-неоднородных систем множитель ρ^n должен быть заменен произведением n сомножителей $\rho_1(i)$.

Функции $\Omega_n(\{n\}) = \ln \rho^{-n} \rho_n(\{n\})$ и $\omega_n(\{n\}) = \ln(1 + M_n(\{n\}))$ имеют смысл эффективных n -частичных энергий и потенциалов. Производящие функционалы $Lr(\xi)$ и $Lm(\xi)$ этих функций связаны очевидным соотношением

$$Lr(\xi) = e^{\int \xi(q) dq} Lm(\xi), \quad (5)$$

которое проверяется аналогично проверке соотношения (2).

Определим функциональную свертку выражением

$$A(\xi) \otimes B(\xi) = A\left(\frac{\delta}{\delta \xi}\right) B(\xi) \Big|_{\xi=0} = B\left(\frac{\delta}{\delta \xi}\right) A(\xi) \Big|_{\xi=0}. \quad (6)$$

Ясно, что обозначение немой функции, по которой производится свертка, можно изменять произвольно.

Наряду с функционалами, определяющими набор функций, определим функционалы, задающие наборы операторов функционального дифференцирования по потенциалам взаимодействия и по частичным плотностям:

$$D_\phi(\xi) = \sum \int d\{n\} \prod \xi(i) \frac{\delta}{\delta \phi_n(\{n\})}, \quad D_\rho(\xi) = \sum \int d\{n\} \prod \xi(i) \frac{\delta}{\delta \rho_n(\{n\})}. \quad (7)$$

Очевидно, что

$$D_\phi(\eta) \Phi(\xi) = \exp \left[\int \eta(q) \xi(q) dq \right] - 1, \quad D_\rho(\eta) R(\xi) = \exp \left[\int \eta(q) \xi(q) dq \right] - 1. \quad (8)$$

Функционал $I(\eta \xi) = \exp(\int \eta(q) \xi(q) dq)$ при функциональной свертке обладает свойством единичного оператора, т.е.

$$\exp \left[\int \eta(q) \xi(q) dq \right] \otimes_\xi A(\xi) = A(\eta). \quad (9)$$

Индекс, указывающий свертываемую немую функцию, далее будем использовать только в случае необходимости. Другие свойства производящих функционалов будут рассмотрены по мере изложения.

3. РАВНОВЕСНЫЕ ЧАСТИЧНЫЕ ПЛОТНОСТИ

При переходе к термодинамическому пределу $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, $\rho = N/V = \text{const}$ частичные плотности могут быть описаны как в рамках канонического, так и в рамках большого канонического ансамблей Гиббса. Эти описания эквивалентны, если учесть большие флуктуации плотности в точках фазового перехода. Предельный переход приводит к исключению поверхностных эффектов, что выражается в том, что теория содержит интегралы от n -частичных функций, сходящиеся при интегрировании по координатам $(n-1)$ частиц, и линейные по макроскопическому объему, возникающему при интегрировании по координатам последней частицы. В дальнейшем будем понимать подобные интегралы как произведение удельной или средней величины на макроскопический объем.

Будем рассматривать статистический интеграл как функционал от всех многочастичных потенциалов [12]. Вводя обозначения

$$\exp(-\phi_n(\{n\})) = 1 + u_n(\{n\}), \quad \exp(-\phi_n^0(\{n\})) = 1 + f_n(\{n\}),$$

где $\phi_n(\{n\})$ и $\phi_n^0(\{n\})$ – соответственно переменные и фиксированные (задаваемые) n -частичные потенциалы (в единицах kT), $f_n(\{n\})$ – n -частичная функция Майера, запишем обобщенный функционал Боголюбова [13] $L(u)$ и функционал $W(u)$:

$$L(u) = \frac{Q(u)}{Q(f)}, \quad W(u) = \ln L(u), \quad (10)$$

где Q – конфигурационный интеграл системы. Таким образом, $L(u)$ и $W(u)$ определены как функционалы от всех независимых потенциалов. Частичные плотности при переменных потенциалах $\phi_n(\{n\})$ могут быть представлены как

$$\begin{aligned} \rho_n(\{n\}) &= \prod (1 + u_1(i)) \frac{\delta^n L(u)}{L(u) \prod \delta u_1(i)} = \\ &= n (1 + u_n(\{n\})) \frac{\delta W(u)}{\delta u_n(\{n\})} = -n \frac{\delta W(u)}{\delta \phi_n(\{n\})}. \end{aligned} \quad (11)$$

Совокупность этих выражений может быть записана в виде

$$1 + R(\xi) = 1 - D_\phi(\xi)W(u) = L((1 + u_1)(1 + \xi) - 1)L^{-1}(u). \quad (12)$$

Из (12) следует, что в силу функциональной зависимости частичных плотностей от потенциалов справедливо соотношение

$$D_\phi(\eta)R(\xi) = P(\eta, \xi) = (1 + R(\xi))(1 + R(\eta)) - 1 - R(\xi + \eta + \xi\eta) = P(\xi, \eta). \quad (13)$$

Непосредственной проверкой можно убедиться, что и при учете многочастичных взаимодействий остается справедливым уравнение Боголюбова для предельного функционала $L(u)$:

$$\prod (1 + u_1(i)) \frac{\delta^n L(u)}{\prod \delta u_1(i)} = z^n \exp(-U_n)L(\tilde{u}_k^n), \quad (14)$$

где $z = (NQ_{N-1}/Q_N)_{N \rightarrow \infty}$ – активность, U_n – энергия группы n дополнительных частиц, $\tilde{u}_k^n$ – функции, определенные выше через потенциалы ϕ_k и модифицированные взаимодействием с выделенной дополнительной группой частиц. Вид этих функций определим следующим образом. Энергия группы k частиц в поле n дополнительных частиц равна, очевидно, $U_{k+n} - U_n$. Производящий функционал таких модифицированных энергий согласно (1) равен

$$\tilde{U}^n(\xi) = \frac{\delta^n U(\xi)}{\prod \delta \xi(i)} - e^{\int \xi(q) dq} \left[\frac{\delta^n U(\zeta)}{\prod \delta \zeta(i)} \right]_{\zeta=0}. \quad (15)$$

Определим производящие функционалы энергий и потенциалов при различных смещениях:

$$\begin{aligned} U(\xi; \eta) &= \sum \frac{1}{n!} \int \tilde{U}^n(\xi) \prod \eta(i) d\{n\} = U(\xi + \eta) - e^{int \xi(q) dq} U(\eta) = \\ &= e^{\int \xi(q) dq} \Phi(\xi; \eta) = e^{\int \xi(q) dq + \int \eta(q) dq} (\Phi(\xi + \eta) - \Phi(\eta)), \end{aligned}$$

откуда сразу следуют соотношения

$$\Phi(\xi; \eta) = e^{\int \eta(q) dq} (\Phi(\xi + \eta) - \Phi(\eta)) \quad (16)$$

и соответствующее соотношение для “смещенных” потенциалов и функций $\tilde{u}_k^n$. Аналогично получим производящий функционал для смещенных эффективных потенциалов

$$Lm(\xi; \eta) = e^{\int \eta(q) dq} (Lm(\xi + \eta) - Lm(\eta)). \quad (17)$$

Соотношение $\rho_{n+k} = \rho_n \tilde{\rho}_k^n$ между частичными плотностями и условными частичными плотностями $\tilde{\rho}$ в поле дополнительной группы частиц не зависит от вида взаимодействия и, следовательно, сохраняется для систем с многочастичными потенциалами.

4. ФУНКЦИОНАЛЬНОЕ КАСАТЕЛЬНОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ

Функционал $L(u)$ явно может быть представлен только в виде разложения по степеням плотности. Для получения уравнений, имеющих смысл в области более широкой, чем область сходимости вириального разложения, в качестве независимых функциональных аргументов следует брать не потенциалы ϕ_n или связанные с ними функции u_n , а частичные плотности ρ_n , суммирующие вириальные ряды. Такая замена переменных осуществляется путем использования функционального касательного преобразования

$$W'(\rho) = W(\phi) - \Phi(\xi) \otimes D_\phi(\xi) W(u) = W(u) - \Phi(\xi) \otimes R(\xi). \quad (18)$$

То, что W' является функционалом, зависящим именно от частичных плотностей, следует непосредственно из (18). Поскольку $\delta W = -R(\xi) \otimes \delta \Phi(\xi)$, то

$$\delta W' = \Phi(\xi) \otimes \delta R(\xi) \quad \text{и} \quad \Phi(\xi) = D_\rho(\xi) W'(\rho). \quad (19)$$

Зависимость “старых” переменных ϕ_n от “новых” ρ_n получим, еще раз применяя оператор D_ρ :

$$D_\rho(\eta)\Phi(\xi) = D_\rho(\eta)D_\rho(\xi)W'(\rho) = Q(\xi, \eta) = Q(\eta, \xi). \quad (20)$$

Функционал Q связан с функционалом P , заданным формулой (13). Эта связь определяется соотношениями

$$D_\rho(\eta)R(\xi) = D_\rho(\eta)\Phi(\gamma) \otimes D_\phi(\gamma)R(\xi) = Q(\eta, \gamma) \otimes P(\gamma, \xi) = I(\eta\xi) - 1 \quad (21')$$

либо

$$D_\phi(\eta)\Phi(\xi) = D_\phi(\eta)R(\gamma) \otimes D_\rho(\gamma)\Phi(\xi) = P(\eta, \gamma) \otimes Q(\gamma, \xi) = I(\eta\xi) - 1. \quad (21'')$$

Так как функционал W представлен не в явном виде, а как предел бесконечнократного интеграла, то преобразование (18) не определяет явного вида функционала W' , однако уравнение (21') показывает явную зависимость функционала $Q(\xi, \eta)$ от частичных плотностей ρ_n , входящих в функционал P , что позволяет затем находить явную зависимость от ρ_n функционалов $\Phi(\xi)$ и W' . Для выполнения этой задачи введем в функции ρ_n числовой параметр t таким образом, чтобы значение $t = 1$ соответствовало исследуемому состоянию, а $t = 0$ – состоянию идеального газа той же плотности. Например, можно произвести замену $M_k \rightarrow tM_k$ в выражении (4). Такую же замену произведем в функционале $P(\xi, \eta)$, входящем в уравнение (21'). Функционал $\Phi(\xi|t)$ тогда можно найти из уравнения

$$\frac{\partial \Phi(\xi|t)}{\partial t} = Q(\xi, \gamma|t) \otimes \frac{\partial R(\gamma|t)}{\partial t}, \quad (22)$$

вытекающего из определения дифференциала Гато [14], откуда следует, что

$$\Phi(\xi|t) = \int_0^t dt' Q(\xi, \gamma|t') \otimes \frac{\partial R(\gamma|t')}{\partial t'} + \text{const}, \quad (23)$$

$$W' = \Phi(\xi) \otimes R(\xi) - \int_0^1 dt R(\xi|t) \otimes Q(\xi, \gamma|t) \otimes \frac{\partial R(\gamma|t)}{\partial t} + \text{const}. \quad (24)$$

Функционал $\Phi(\xi)$ как функционал от плотностей, определяемый выражением (23), отличается от того же функционала, но содержащего исследуемые постоянные (заданные) потенциалы, индексом 0, т.е. будет написано $\Phi_0(\xi)$.

5. УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ЧАСТИЧНЫХ ПЛОТНОСТЕЙ, ВАРИАЦИОННЫЙ ПРИНЦИП

Уравнения для частичных плотностей (в термодинамическом пределе) могут быть получены из выражения (11) для них и уравнения Боголюбова (14) для функционала $L(u)$, которое может быть записано в виде

$$\rho_n(\{n\}) = z^n e^{(-U_n)} \frac{L(\tilde{u}_k^n)}{L(u)} \quad (25')$$

или

$$\ln\left(\frac{\rho_n(\{n\})}{z^n}\right) + U_n = W(\tilde{u}_k^n) - W(u). \quad (25'')$$

Нужные уравнения получаются, если в правой части уравнения (25'') функционалы $W(\tilde{u}_k^n)$ и $W(u)$ выразить через функционалы $W'(\rho)$, зависящие от соответствующих смещенных плотностей согласно преобразованию (18) и явному выражению (24) этой зависимости.

Формализм, основанный на рассмотрении в качестве исходной независимой функции только одного дополнительного внешнего поля, вводит в результате функционального касательного преобразования в качестве новой переменной также только одну независимую унарную плотность. Можно ввести в таком формализме в рассмотрение и много-частичные плотности как унарные плотности в поле дополнительных частиц [12]. При этом в правую часть каждого из уравнений (25) войдут плотности более высокого порядка, таким образом, эти уравнения при любых n будут незамкнутыми. Эти уравнения можно замкнуть, используя уравнения (19) для функционала W' системы в тех же дополнительных полях, в результате будет получена система из уравнений двух типов. Часть этих уравнений относится к одной и той же частичной плотности, что делает выбор независимых уравнений неоднозначным и усложняет задачу.

В предлагаемом формализме независимыми переменными являются сразу все частичные плотности, поэтому система (25') при $n \geq 1$ является полной. Система уравнений (19), записанных в форме (23), где раскрыт явный вид правой части, также является полной. Поэтому появляется необходимость установить эквивалентность систем уравнений (23) и (25') для частичных плотностей.

Для этого прежде всего представим совокупность уравнений (25'') в функциональной форме, умножив каждое из них на произведение n функций $\xi(i)$ при всех $n \geq 1$, проинтегрировав, разделив на $n!$ и просуммировав.

В левой части получим выражение

$$\exp\left(\int \xi(q) dq\right) \left(\ln \frac{\rho}{z} \int \xi(q) dq + Lm(\xi)\right).$$

Преобразуем теперь правую часть (25''). В соответствии с выражениями (22)–(24) имеем

$$W(u) = W'(\rho) - \Phi(\gamma) \otimes R(\gamma) = - \int_0^1 dt R(\gamma|t) \otimes \frac{\partial \Phi(\gamma|t)}{\partial t}. \quad (26)$$

В уравнение (25'') входит разность двух функционалов, поэтому постоянная интегрирования сокращается, и ее можно сразу же опустить.

Для представления в требуемом виде функционала $W(\tilde{u}_k^n)$ необходимо в выражении (26) заменить плотности ρ_k условными плотностями ρ_{k+n}/ρ_n и функционал $\Phi(\gamma|t)$ – функционалом

$$\Phi(\gamma; \eta|t) = \exp\left(\int \eta(q) dq\right) (\Phi(\gamma + \eta|t) - \Phi(\eta|t))$$

в соответствии с выражением (16). Замена плотностей в функциональной форме выражается заменой функционала $R(\gamma|t)$ функционалом $R^{-1}(\eta\nu|t) \otimes R(\nu + \gamma|t)$, где функционал R^{-1} имеет вид

$$R^{-1}(\xi) = \sum \frac{1}{n!} \int \rho_n^{-1}(\{n\}) \prod \xi(i) d\{n\}. \quad (27)$$

В результате получим, что члены, содержащие $W(\tilde{u}_k^n)$, сворачиваются в функционал

$$\begin{aligned} & - \int_0^1 dt R^{-1}(\xi\nu|t) \otimes_\nu R(\nu\eta + \gamma|t) \otimes_{\eta,\gamma} e^{\int \eta(q) dq} \frac{\partial(\Phi(\gamma + \eta|t) - \Phi(\eta|t))}{\partial t} = \\ & = - \int_0^1 dt R^{-1}(\xi\nu|t) \otimes_\nu (R(\nu + \nu\gamma + \gamma|t) - R(\nu + \nu\gamma|t)) \otimes_\gamma \frac{\partial\Phi(\gamma|t)}{\partial t} = \\ & = \int_0^1 dt R^{-1}(\xi\nu|t) \otimes_\nu (P(\nu, \gamma|t) - R(\nu|t)R(\gamma|t) + R(\nu + \nu\gamma|t)) \otimes_\gamma \frac{\partial\Phi(\gamma|t)}{\partial t} = \\ & = \int_0^1 dt R^{-1}(\xi\nu|t) \otimes P(\nu, \gamma|t) \otimes Q(\gamma, \mu|t) \otimes \frac{\partial R(\mu|t)}{\partial t} - \\ & - \int_0^1 dt R^{-1}(\xi\nu|t) \otimes R(\nu|t)R(\gamma|t) \otimes \frac{\partial\Phi(\gamma|t)}{\partial t} + \\ & + \int_0^1 dt R^{-1}(\xi\nu|t) \otimes R(\nu + \nu\gamma|t) \otimes Q(\gamma, \mu|t) \otimes \frac{\partial R(\mu|t)}{\partial t}. \end{aligned} \quad (28)$$

Здесь использованы определение (13) функционала $P(\nu, \gamma|t)$ и определение (22) производной $\partial\Phi(\gamma|t)/\partial t$ (в первом и третьем членах полученного выражения).

Первый член в правой части (28) в силу уравнений (21') сводится к

$$\int_0^1 dt R^{-1}(\xi\nu|t) \otimes \frac{\partial R(\nu|t)}{\partial t} = Lr(\xi) = e^{\int \xi(q) dq} Lm(\xi), \quad (29)$$

второй член сокращается с выражением (26), последний с учетом преобразования

$$R^{-1}(\xi\nu|t) \otimes R(\nu(1 + \gamma)|t) = \exp\left(\int \xi(q)(1 + \gamma(q)) dq\right)$$

дает

$$e^{\int \xi(q) dq} \int_0^1 dt Q(\xi, \mu|t) \otimes \frac{\partial R(\mu|t)}{\partial t}. \quad (30)$$

В итоге уравнения (25') после сокращения на $\exp(\int \xi(q) dq)$ приводятся к виду

$$\ln \frac{\rho}{z} \int \xi(q) dq + \Phi_0(\xi) - \int_0^1 dt Q(\xi, \mu|t) \otimes \frac{\partial R(\mu|t)}{\partial t} = 0, \quad (31)$$

фактически совпадающему с уравнением (19) или (23) (в развернутом виде). Различие состоит в том, что в уравнении (31) определено значение постоянной интегрирования и $t = 1$. Очевидно, что уравнение (31) останется справедливым при замене верхнего предела интеграла величиной $t \leq 1$.

Известно, что касательное преобразование может быть определено как вариационная задача. Кроме того, очевидно, что функционал

$$\int_0^1 dt Q(\xi, \mu|t) \otimes \frac{\partial R(\mu|t)}{\partial t} \equiv \Phi(\xi)$$

удовлетворяет условию (20), а, следовательно, может быть представлен как градиент [14]. Это означает, что уравнение (31) эквивалентно вариационному принципу для функционала от всех независимых плотностей или корреляций:

$$A(\rho) = \ln \frac{\rho}{z} \int \rho_1(q) dq + R(\xi) \otimes \Phi_0(\xi) - \int_0^1 dt (R(\xi) - R(\xi|t)) \otimes Q(\xi, \mu|t) \otimes \frac{\partial R(\mu|t)}{\partial t}. \quad (32)$$

Функционал (32) имеет смысл термодинамического потенциала системы, деленного на kT (в единицах kT), что легко доказывается проверкой термодинамических соотношений [12]. Таким образом, задача определения всех корреляционных функций решается одновременно с задачей нахождения термодинамического потенциала, который дает полную термодинамическую информацию. Такой подход обеспечивает термодинамическую согласованность теории в любом приближении, следующем из вариационного принципа.

6. ОБОБЩЕННЫЕ ПРЯМЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ

Детальное исследование обобщенных прямых корреляций выходит за рамки этой статьи и требует отдельного изложения. Здесь уместно указать только на некоторые свойства этих корреляций, связанные со структурой разложения термодинамического потенциала системы. Функционал $Q(\xi, \eta)$ определяется из уравнения (21) через частичные плотности (или корреляции), входящие в функционал $P(\xi, \eta)$, определяемый выражением (14). Разложение этого функционала до членов первого порядка по каждой из входящих в него функций имеет вид

$$\begin{aligned} & 1 + \int \xi(1) \rho_1(1) d(1) + \int \eta(1) \rho_1(1) d(1) + \int \xi(1) \eta(2) \rho(1) \rho(2) d(1, 2) - \\ & - 1 - \int \xi(1) \rho(1) d(1) - \int \eta(1) \rho(1) d(1) - \\ & - \int \xi(1) \eta(1) \rho(1) d(1) - \int \xi(1) \eta(2) \rho_2(1, 2) d(1, 2) = \\ & = - \int \xi(1) \eta(2) (\delta(1, 2) + \rho_1(1) \rho_1(2) - \rho_2(1, 2)) d(1, 2). \end{aligned}$$

Соответственно уравнение для функции $Q_{11}(1, 2)$ (ядра первого порядка по обеим входящим в функционал $Q(\xi, \eta)$ функциям) имеет вид

$$- \int (\delta(1, 3) + M_2(1, 3) \rho_1(3)) Q_{11}(2, 3) d(3) = \frac{\delta(1, 2)}{\rho_1(1)}. \quad (33)$$

Сравнивая (33) с соотношением Орнштейна–Цернике, которое связывает полную M_2 и прямую C_2 корреляционные функции и которое можно записать в виде

$$\int (\delta(1, 3) + M_2(1, 3)\rho_1(3)) \left(\frac{\delta(2, 3)}{\rho_1(2)} - C_2(2, 3) \right) d(3),$$

получим

$$Q_{11}(1, 2) = C_2(1, 2) - \frac{\delta(1, 2)}{\rho_1(1)}. \quad (34)$$

Для последовательного нахождения старших ядер функционала $Q(\xi, \eta)$, являющихся многочастичными аналогами прямой корреляционной функции, в зависимости от полных корреляционных функций необходимо на каждом шаге знать прямые корреляционные функции только более низкого порядка; следовательно, проблема расщепления уравнений этого вида не возникает. Смысл обобщенных прямых корреляций может быть показан даже без детального исследования определяющих эти корреляции соотношений. Разложение Урседа–Майера системы частичных плотностей по неприводимым корреляциям осуществляется подстановкой

$$1 + R(\xi) = \exp \left(\int \rho_1(q) dq + G(\xi) \right).$$

По аналогии можно ввести производящие функционалы Qn и Pn неприводимых частей функционалов Q и P , но на данном этапе достаточно того, что эти функционалы могут быть представлены в виде

$$P = \exp(P_{11}) + P_2, \quad Q = \exp(Q_{11}) + Q_2, \quad (35)$$

где функционалы P_2 и Q_2 имеют порядок не меньше второго хотя бы по одной из функций. Подстановка этого представления в (21') приводит к уравнению

$$Q_2 + Q_2 \otimes P_2 \otimes \exp(Q_{11}) = -\exp(Q_{11}) \otimes P_2 \otimes \exp(Q_{11}), \quad (36)$$

итерационное решение которого имеет вид совокупности обобщенных цепей, построенных из всех полных корреляционных функций, связанных через функции Q_{11} . Аналогичный вид совокупности цепочек разной длины, построенных из полной парной корреляционной функции, имеет разложение прямой корреляционной функции Орнштейна–Цернике.

Эта аналогия может привести к подобию корреляционных функций различных порядков при увеличении радиуса корреляций в критической области и к новому варианту метода определения критических индексов.

Интересно также отметить, что в силу симметрии функционала $Q(\xi, \eta)$ требуется независимо определять прямые корреляции “пара-пара”, “тройка-тройка” и т.д. Следовательно, термодинамически согласованные приближения должны содержать корреляции до четных порядков: до второго, четвертого, шестого и т.д.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Покажем, как применяется функциональная техника при вычислении термодинамических величин. Выражения для этих величин через частичные плотности можно получить, дифференцируя функционал (10).

Функционал W имеет смысл избыточного (при изменении потенциалов взаимодействия) термодинамического потенциала (или свободной энергии). Таким образом, с учетом того, что производные от постоянных величин равны нулю, имеем

$$\frac{\partial W}{\partial T} = \frac{\partial(\frac{F}{kT})}{\partial T} = -\frac{F + TS}{kT^2} = \frac{\partial \Phi(\xi)}{\partial T} \otimes D_\phi(\xi)W(u) = -\frac{1}{T}\Phi(\xi) \otimes D_\phi(\xi)W(u),$$

т.е. конфигурационная часть внутренней энергии есть

$$E - E_0 = kT\Phi(\xi) \otimes R(\xi), \quad (\text{П.1})$$

где E и E_0 – внутренняя энергия рассматриваемой системы и идеального газа соответственно. Так как функционал $\Phi(\xi)$ определяет потенциал в единицах kT , то при переходе к обычным единицам этот множитель в формуле (П.1) сокращается, что дает известное выражение для внутренней энергии. Еще одно дифференцирование с учетом того, что $\partial(kT\Phi(\xi))/\partial T = 0$, дает

$$\frac{\partial(E - E_0)}{\partial T} = kT\Phi(\xi) \otimes D_\phi(\eta)R(\xi) \otimes \frac{\partial \Phi(\eta)}{\partial T} = -k\Phi(\xi) \otimes P(\xi, \eta) \otimes \Phi(\eta),$$

т.е. выражение для теплоемкости имеет вид

$$C_V = C_{V0} = k\Phi(\xi) \otimes (R(\xi + \eta + \xi\eta) - R(\xi) - R(\eta) - R(\xi)R(\eta)) \otimes \Phi(\eta). \quad (\text{П.2})$$

В случае систем с бинарным взаимодействием получим, переходя к обычным единицам для потенциалов,

$$kT\Phi(\xi) = \int \phi(1, 2)\xi(1)\xi(2)d(1, 2)$$

и

$$\begin{aligned} C_V = C_{V0} + \frac{1}{2kT^2} & \left[\int \rho_2(1, 2)\phi^2(1, 2)d(1, 2) + \right. \\ & + \int \rho_3(1, 2, 3)\phi(1, 2)\phi(1, 3)d(1, 2, 3) + \\ & \left. + \int (\rho_4(1, 2, 3, 4) - \rho_2(1, 2)\rho_2(3, 4))\phi(1, 2)\phi(3, 4) \right] d(1, 2, 3, 4). \quad (\text{П.3}) \end{aligned}$$

Особенность теплоемкости в критической области определяется расходимостью последнего интеграла в выражении (П.3) при увеличении радиусов всех корреляций. Ясно, что, ограничиваясь рассмотрением только бинарной плотности, невозможно получить правильные оценки этой особенности.

Конфигурационную часть давления можно найти аналогичным способом. Полагая $r' = \lambda r$, $V' = \lambda^3 V$, заменим оператор $V\partial/\partial V$ оператором $(1/3)\lambda\partial/\partial\lambda$, причем в окончательном выражении положим $\lambda = 1$. Таким образом, получим

$$-\frac{\partial W}{\partial V} = -\frac{\partial\Phi(\xi)}{\partial V} \otimes D_\phi(\xi)W(u) = \frac{1}{3V}R(\xi) \otimes \frac{\partial\Phi(\xi|\lambda r_{ik})}{\partial\lambda} \Big|_{\lambda=1}, \quad (\text{П.4})$$

что приводит к правильному выражению для давления с учетом не только парного, но и многочастичного взаимодействия. Соответствующее выражение для случая парного взаимодействия хорошо известно.

Полученные выражения для теплоемкости и давления, а также известное выражение для изотермической сжимаемости будут термодинамически согласованными, т.е. будут удовлетворять тождествам Максвелла при точных частичных плотностях, образующих функционал $R(\xi)$. Согласованными будут также приближенные выражения, получаемые дифференцированием экстремального значения вариационной задачи для термодинамического потенциала (32).

Список литературы

- [1] Д. К. Белащенко, В. А. Провоторова. ЖФХ. 1997. Т. 71. № 5. С. 795–798.
- [2] К. Крокстон. Физика жидкого состояния. Статистическое введение. М.: Мир, 1978.
- [3] Р. Балеску. Равновесная и неравновесная статистическая физика. Т. 1. М.: Мир, 1978.
- [4] Т. Morita, К. Hiroike. Progr. Theor. Phys. 1960. V. 25. P. 537–556.
- [5] Н. Kong, F. Ree. J. Chem. Phys. 1955. V. 103. № 9. P. 3629–3635.
- [6] D. Henderson, S. Sokolowski. J. Chem. Phys. 1995. V. 103. № 17. P. 7541–7544.
- [7] D. Duh, A. Hymet. J. Chem. Phys. 1995. V. 103. № 7. P. 2625–2633.
- [8] А. Г. Вомпе, Г. А. Мартынов. ЖФХ. 1994. Т. 69. № 3. С. 433–451.
- [9] А. Г. Вомпе, Г. А. Мартынов. ЖФХ. 1997. Т. 71. № 5. С. 799–803.
- [10] Г. А. Мартынов. ЖФХ. 1997. Т. 71. № 4. С. 611–615.
- [11] И. А. Фахретдинов. ЖФХ. 1997. Т. 71. № 2. С. 226–229.
- [12] Э. А. Аринштейн. Функциональные преобразования в теории частичных функций распределения. В сб.: Тр. Тюменского гос. ун-та. Проблемы статистической физики. Ред. Э. А. Аринштейн. Тюмень: Изд-во Тюменского ГУ, 1976. С. 25–50.
- [13] Н. Н. Боголюбов. Сб. трудов ИМ АН УССР. 1947. № 8. С. 177–190.
- [14] М. М. Вайнберг. Вариационные методы исследования нелинейных операторов. М.: ГИТТЛ, 1956.

Поступила в редакцию 29.VI.1999 г.,
после доработки 22.IX.1999 г.