УДК 536.758

И.И.Наркевич, доцент;
С.И.Клинцевич, ст.преподаватель

ОПИСАНИЕ ФЛУКТУАЦИОННЫХ ВКЛАДОВ С ПОМОЩЬЮ ПРЯМОЙ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ФУНКЦИИ ОДНОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ

The density field fluctuations are taken info account when the grand statistical integral of a system in equilibrium with a thermostat, is calculated

Для практической реализации идеи о сокращенном описании [1] в теории флуктуаций микроплотностей в координатном пространстве [2] воспользуемся общим выражением, которое определяет эффективный гамильтониан [3]. Будем рассматривать однокомпонентную молекулярную систему в рамках метода условных распределений [4] в приближении Гаусса [5]. Опуская индексы, обозначающие сорта молекул, запишем приближенное выражение для гамильтониана $\Omega\{n_1\}$ [6]:

$$\Omega\{n_l\} \cong \Omega(\overline{n}) + \sum_{l=1}^{N}(\beta_l - \mu/\theta)x_1 + \frac{\theta}{2}\sum_{l,m}^{N}\beta_{lm}x_l x_m , \quad (1)$$

где μ - химический потенциал однородной однокомпонентной системы с плотностью n.

Коэффициенты разложения β_l и β_{lm} (см. общие выражения (2.134) и (2.135) из [3]) связаны с условными прямыми корреляционными функциями $c_1(l)$ и $c_2(l,m)$ однородной системы с плотностью $\overline{n}$:

$$\beta_l = \ln\overline{n} - \ln(1-\overline{n}) - c_1(l) , \quad (2)$$

$$\beta_{lm} = \left(1/\overline{n} + 1/(1-\overline{n})\right)\delta_{lm} - c_2(l,m) . \quad (3)$$

Если разложение [1] выполнено по отношению к равновесной плотности $\overline{n}$, то коэффициенты при x_l обращаются в нуль $(\beta_l - \mu/\Theta) = 0$ - условие термодинамического равновесия) и выражение (1) может быть переписано в форме, совпадающей по виду с общим разложением (9) из [6]:

$$\Omega\{n_l\} \cong \Omega(\overline{n}) + \Theta\sum_{i=1}^{N}\beta_0 x_i^2 + \Theta\sum_{i<j}^{N}\beta_{ij}x_i x_j . \quad (4)$$

Здесь в соответствии с (3) введен коэффициент

$$\beta_0 \equiv \beta_{ij} = \frac{1}{\overline{n}} - \frac{1}{1-\overline{n}} - c_2(0) , \quad (5)$$

который связан со значением условной прямой корреляционной функции $c_2(\bar{r}_i - \bar{r}_j)$ при $r_i = r_j$ $(c_2(0) \equiv c_2(\bar{r}_i - \bar{r}_i))$, а коэффициенты

$$\beta_{ij} = -c_2(\bar{r}_i - \bar{r}_j) \text{ при } i \neq j. \tag{6}$$

Сравнивая приближение (4) с общим разложением Ω по неприводимым потенциалам Φ (см. (8) из [6]), запишем выражения для одноточечного $\Phi(x_i)$ и двухточечного $\Phi(x_i, x_j)$ потенциалов взаимодействия микрофлуктуаций плотности в приближении Гаусса:

$$\Phi(x_i) \cong \Theta\beta_0 x_i^2, \quad i=1,2,\ldots,N;$$
$$\Phi(x_i, x_j) \cong \Theta\beta_{ij} x_i x_j, \quad i \neq j. \tag{7}$$

Подставим выражения (7) в систему замкнутых интегральных уравнений (25) из [6] (см. также (3.1.19) из [2]). Тогда получим:

$$\exp\left\{-\frac{1}{\Theta}\gamma_{ij}(x_i)\right\} = \frac{\int_{x_j} \exp\left\{-\beta_0 x_j^2 - \beta_{ij}x_i x_j - \frac{1}{\Theta}\sum_{k\neq i,j}^{N}\gamma_{jk}(x_j)\right\}dx_j}{\int_{x_j} \exp\left\{-\beta_0 x_j^2 - \frac{1}{\Theta}\sum_{k\neq i,j}^{N}\gamma_{jk}(x_j)\right\}dx_j}, \tag{8}$$

где $\gamma_{ij}(x_i)$ и $\gamma_{jk}(x_j)$ - эффективные (усредненные) потенциалы взаимодействия микрофлуктуаций плотности однокомпонентной среды.

Известно [5], что если распределения Гаусса для нескольких переменных (в уравнениях (8) переменные x_i и x_j) проинтегрировать в бесконечных пределах по какой-либо переменной (например, x_j), то в результате вновь получается распределение Гаусса, но уже с переопределенными коэффициентами при оставшихся переменных (здесь при x_i). Поэтому решения для эффективных потенциалов $\gamma_{ij}(x_i)$ и $\gamma_{jk}(x_j)$ следует искать в виде, обеспечивающем сохранение этого свойства распределения Гаусса, т.е.

$$\gamma_{ij}(x_i) = \Theta\alpha_{ij}x_i^2, \quad \gamma_{jk}(x_j) = \Theta\alpha_{jk}x_j^2. \tag{9}$$

Подставим (9) в интегральное уравнение (8):

$$\exp\left\{-\alpha_{ij}x_i^2\right\} = \frac{\int_{x_j} \exp\left\{-\beta_{ij}x_i x_j - \left(\beta_0 + \sum_{k\neq i,j}^{N}\alpha_{jk}\right)x_j^2\right\}dx_j}{\int_{x_j} \exp\left\{-\left(\beta_0 + \sum_{k\neq i,j}^{N}\alpha_{jk}\right)x_j^2\right\}dx_j}. \tag{10}$$

Вычислив интегралы в правой части (10), получим:

$$\exp\left\{-\alpha_{ij}x_i^2\right\} = \exp\left\{\frac{\beta_{ij}^2 x_i^2}{4\left(\beta_0 + \sum\limits_{k\neq i,j}^{N}\alpha_{jk}\right)}\right\}. \tag{11}$$

Из последнего соотношения получается бесконечная система алгебраических уравненийотносительно неизвестных коэффициентов α_{jk} (i,j,k = 1,2,,...,N):

$$4\alpha_{ij}\left(\beta_0+\sum_{k\neq i,j}^{N}\alpha_{jk}\right)+\beta_{ij}^2=0\ . \qquad (12)$$

Введем обозначение

$$a_0=\sum_{k\neq j}^{N}\alpha_{jk}\ , \qquad (13)$$

которое преобразует (12) в квадратное уравнение для искомых коэффициентов α_{ij}:

$$\alpha_{ij}^2-(\beta_0+a_0)\alpha_{ij}-\beta_{ij}^2/4=0\ . \qquad (14)$$

Из (10) видно, что при $\beta_{ij}\to 0$ (система невзаимодействующих микрофлуктуаций плотности) коэффициенты α_{ij} также стремятся к нулю. Поэтому из двух корней уравнения (14) следует оставить только тот, который отвечает условию предельного перехода к системе невзаимодействующих флуктуаций ($\alpha_{ij}\to 0$ при $\beta_{ij}\to 0$). Таким образом

$$\alpha_{ij}=\frac{\beta_0+a_0}{2}-\frac{1}{2}\sqrt{(\beta_0+a_0)^2+\beta_{ij}^2}\ . \qquad (15)$$

Это решение содержит неизвестную пока величину a_0, которая определяется соотношением (13) и поэтому не зависит от взаимного расстояния между центрами элементарных ячеек объемами ω_i и ω_j в точках $\bar{r}_i$ и $\bar{r}_j$ однородной системы с плотностью $\bar{n}$. Выполняя суммирование (15) по $j\neq i$, получим уравнение

$$a_0=(N-1)\frac{(\beta_0+a_0)}{2}-\frac{1}{2}\sum_{j\neq i}^{N}\sqrt{(\beta_0+a_0)^2+\beta_{ij}^2}, \qquad (16)$$

решение которого позволяет найти величину a_0, если известны коэффициенты β_0 и β_{ij} или, что то же самое, если известна прямая корреляционная функция однородной системы (см. выражения (5) и (6)). Понятно, что для нахождения величины a_0, а значит и всех коэффициентов α_{ij}, нужно использовать методы численного решения уравнения (16). В настоящее время разрабатывается соответствующая программа его решения с помощью ЭВМ. Однако в том частном случае, когда $\beta_0+a_0\gg\beta_{ij}$ (а это, видимо, так и есть в достаточно широкой области термодинамических переменных, исключая, возможно, только область критического состояния вещества) можно разложить квадратный корень в (15) и, ограничившись двумя первыми членами разложения, записать приближенное аналитическое решение для коэффициентов α_{ij}:

$$\alpha_{ij} \cong -\frac{\beta_{ij}^2}{4(\beta_0 + a_0)} . \tag{17}$$

Подстановка этого решения в уравнение (16) в том же приближении приводит к уравнению

$$a_0^2 + \beta_0 a_0 + \frac{1}{4} b_0^2 \cong 0 , \quad b_0^2 = \sum_{j \neq i}^{N} \beta_{ij}^2 , \tag{18}$$

из которого следует, что

$$a_0 = -\frac{\beta_0}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{\beta_0^2 - b_0^2} \cong -\frac{b_0^2}{4\beta_0} . \tag{19}$$

Полученное здесь приближенное (см. (17)) или точное (см. (15)) решение для коэффициентов α_{ij} позволяет найти окончательное выражение для флуктуационной части термодинамического потенциала $\Omega(\mu, \Theta, V)$, который связан с большой статистической суммой Z_N открытой системы ($\Omega(\mu, \Theta, V) = -\Theta \ln Z_N$, см. выражения (3.75) и (3.76) из [3]).

При замыкании на первом уравнении цепочки выражение (3.76) будет содержать только нормировочные интегралы $\tilde{Q}_i$ и $\tilde{Q}_{ij}$ ($\tilde{Q}_{ij} = \tilde{Q}_i \tilde{Q}_{i(j)}$ - см. там же выражение (3.58)). В результате получим

$$\tilde{\Omega}(\mu, \Theta, V) \cong -\Theta N \left[\ln \tilde{Q}_i + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^{N} \ln\left(\tilde{Q}_{i(j)} / \tilde{Q}_i \right) \right] . \tag{20}$$

В рассматриваемом здесь приближении Гаусса интегралы $\tilde{Q}_i$ и $\tilde{Q}_{i(j)}$ определяются следующими выражениями (см. их определения (3.34) и (3.46) в [3]):

$$\tilde{Q}_i = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{ -\left(\beta_0 + \sum_{k \neq i}^{N} \alpha_{ik} \right) x_i^2 \right\} dx_i = \sqrt{\pi / (\beta_0 + a_0)} , \tag{21}$$

$$\tilde{Q}_{i(j)} = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{ -\left(\beta_0 + \sum_{k \neq i,j}^{N} \alpha_{ik} \right) x_i^2 \right\} dx_i = \sqrt{\pi / (\beta_0 + a_0 - \alpha_{ij})} . \tag{22}$$

После подстановки (21) и (22) в выражение (20) получим окончательно:

$$\tilde{\Omega} = -\Theta N \left[\ln \frac{\pi}{\beta_0 + a_0} - \frac{1}{4} \sum_{j \neq i}^{N} \ln\left(1 - \frac{\alpha_{ij}}{\beta_0 + a_0} \right) \right] =$$

$$= -\Theta N \left[\ln \frac{\pi}{\beta_0 + a_0} - \frac{1}{4} \sum_{j \neq i}^{N} \ln\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{1 + \beta_{ij}^2 / (\beta_0 + a_0)^2} \right) \right] \cong$$

$$\cong \Theta N\left[\ln\frac{\pi}{\beta_0+a_0}-\frac{1}{4}\sum_{j\neq i}^{N}\ln\left(1+\frac{\beta_{ij}^2}{4(\beta_0+a_0)^2}\right)\right]. \tag{23}$$

От суммирования по вкладам от флуктуаций в отдельных микроячейках ω_j ($j\neq i$) можно перейти к интегрированию по объему $V=\sum_{j=1}^{N}\omega_j=N\omega$. С учетом соотношения $\beta_{ij}=-c_2(r_{ij})$ получим интегральное выражение, которое не содержит расходимостей ни при малых ($r\to 0$), ни при больших ($r\to\infty$) расстояниях r ($r=|\bar{r}_i-\bar{r}_j|$):

$$\tilde{\Omega}=-\Theta V\left[\ln\left(\frac{\pi}{\beta_0+a_0}\right)^{\omega}-\frac{1}{4}\int_0^{\infty}\ln\left(1+\frac{c^2(r)}{(\beta_0+a_0)^2}\right)\right]dV, \tag{24}$$

тогда как известный классический результат А.П.Леванюка (см.,например, [5])

$$\tilde{\Omega}\cong TV\int_0^{k_0}\ln\frac{V(\alpha t+gk^2)}{\pi T}\frac{2\pi k^2dk}{(2\pi)^3} \tag{25}$$

требует обрезания при интегрировании по волновому вектору $\bar{k}$ (k_0 - параметр обрезания), поскольку при $k\to\infty$ интеграл в (25) расходится.

В заключение отметим, что для проведения численных оценок по полученным здесь окончательным формулам, необходимо предварительно рассчитать зависимость прямой корреляционной функции $c(r)$ от расстояния r или, что то же самое, определить весь набор коэффициентов β_{lm}, связанных с условной прямой корреляционной функцией метода условных распределений [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Боголюбов Н.Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. -М. -Л.: Гостехиздат. 1946. -119 с.
2. Narkevich I.I. Statistical theory of nonuniform systems and redused description in the density fluctuation theory//Physica A. 1982. Vol. 112 A. P. 167-192.
3. Наркевич И.И. Молекулярно-статистическая теория неоднородных конденсированных сред. Дисс. докт. ... физ.-мат. наук. - Санкт-Петербург: СПГУ, 1993. -242 с.
4. Ротт Л.А. Статистическая теория молекулярных систем. Метод коррелятивных функций условных распределений. - М.: Наука. 1979. -280 с.

5. Ландау Л.Д Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Т.5. Часть 1. - М.: Наука. 1976. -584 с.
6. Наркевич И.И., Бокун Г.С. Статистическое определение эффективного гамильтониана для распределения Гаусса//Изв. АН БССР. сер. физ.-мат.наук. 1982. № 2. С. 104-112.