УДК 536.758

В.В.Белов, доцент

ПОЛУЧЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ПЕРВОГО ПОРЯДКА ДЛЯ БИНАРНОЙ ФУНКЦИИ В МЕТОДЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ РАЗЛОЖЕНИЙ: ДРОБНО-РАЦИОНАЛЬНЫЙ ПРОИЗВОДЯЩИЙ ФУНКЦИОНАЛ*)

On the framework of the functional expansion method a closed equation for the two-particle distribution function of the system of spherical particles is derived. The rational fraction of combinations of the exponents of the one-particle mean force potential is adopted for the generation functional and the linear form is kept in the expansion.

Техника функциональных разложений является одним из известных способов получения уравнений для функций распределения (см. напр. [1,2]). Широкие возможности этого метода определяются большой свободой в выборе как производящего, так и независимого функционала, по степеням которого осуществляется разложение. В этой свободе, однако, есть и свои теневые стороны - отсутствие обоснованных критериев в отношении числа сохраняемых членов разложения, так что приходится действовать в духе некоторых последовательных приближений, учитывая в качестве первого шага минимальное их количество. Один из таких вариантов и представлен в данной работе.

Рассмотрим совокупность из N тождественных частиц в объеме V и в качестве функциональной переменной введем некоторое внешнее поле u. Считая межчастичное взаимодействие Φ парным, потенциальную энергию такой системы можно представить в виде

*) Работа финансируется Фондом фундаментальных исследований Республики Беларусь.

$$U_N = \Phi_N + \sum_{i=1}^{N} u(i), \tag{1}$$

где $\Phi_N = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\Phi(i,j),$ (2)

а под символами i и j подразумеваются не только номера частиц, но и их координаты.

Функции распределения групп из s частиц (s=1,2,...) определяются интегрированием конфигурационной части гиббсовского распределения exp $(-\beta U_N)$ по координатам остальных N-s частиц:

$$f_s(1,\ldots,s) = \int_V d(s+1)\ldots\int_V dN \exp(-\beta U_N) =$$
$$= \int_V d(s+1)\ldots\int_V dN \exp\left\{-\beta\left[\Phi_N + \sum_{i=1}^{N} u(i)\right]\right\}. \tag{3}$$

Отсюда следует, что функции соседних порядков связаны между собой интегральным соотношением

$$f_s(1,\ldots,s) = \int_V d(s+1)\, f_{s+1}(1,\ldots,s,s+1), \tag{4}$$

а конфигурационный интеграл может быть выражен только через одночастичную функцию:

$$Q_N = \int_V d1\ldots\int_V dN \exp(-\beta U_N) = \int_V d1 f_1(1). \tag{5}$$

При этом все функции распределения и конфигурационный интеграл являются функционалами введеного внешнего поля.

Из определений (3), (1) и (2) вытекает, что f_s можно записать в следующем виде:

$$f_s(1,\ldots,s) =$$
$$= \exp(-\beta U_s)\int_V d(s+1)\ldots\int_V dN \exp\left\{-\beta\left[\sum_{j=s+1}^{N}\sum_{i=1}^{j-1}\Phi(i,j) + \sum_{i=s+1}^{N} u(i)\right]\right\}. \tag{6}$$

Представим интегральный множитель правой части последнего выражения в экспоненциальной форме, выбрав в качестве обезразмеривающего параметра соответствующую степень некоторой величины Q , имеющей размерность объема [3]. Введем функцию φ_s (1,...,s), имеющую смысл потенциала средней силы, с помощью соотношения

$$\exp\left[-\beta\varphi_s(1,\dots,s)\right] =$$
$$= Q^{-(N-s)}\int\limits_V d(s+1)\dots\int\limits_V dN \exp\left\{-\beta\left[\sum_{j=s+1}^{N}\sum_{i=1}^{j-1}\Phi(i,j)+\sum_{i=s+1}^{N}u(i)\right]\right\}, \tag{7}$$
что позволит представить выражение (6) в виде
$$f_s(1,\dots,s) = Q^{N-s}\exp\left\{-\beta\left[U_s+\varphi_s(1,\dots,s)\right]\right\}. \tag{8}$$
Для $s=1$ $U_1=u(1)$, и поэтому
$$f_1(1) = Q^{N-1}\exp\left\{-\beta\left[\varphi_1(1)+u(1)\right]\right\}. \tag{9}$$
Подставив последнее выражение в (5), получим следующее представление конфигурационного интеграла:
$$Q_N = Q^{N-1}\int\limits_V d1\exp\left\{-\beta\left[\varphi_1(1)+u(1)\right]\right\}. \tag{10}$$
В качестве Q естественно выбрать входящий сюда интеграл, т.е.
$$Q = \int\limits_V d1\exp\left\{-\beta\left[\varphi_1(1)+u(1)\right]\right\} \tag{11}$$
и, следовательно,
$$Q_N=Q^N. \tag{12}$$
Последнее соотношение вместе с (8) определяет вид нормированных функций распределения
$$F_s(1,\dots,s) = Q_N^{-1}f_s(1,\dots,s) = Q^{-s}\exp\left\{-\beta\left[U_s+\varphi_s(1,\dots,s)\right]\right\}; \tag{13}$$
$$\int\limits_V d1\dots\int\limits_V dsF_s(1,\dots,s) = 1, \qquad s = 1,2,\dots \tag{14}$$
Младшие из них, необходимые для дальнейшего, имеют вид
$$F_1(1) = Q^{-1}\exp\left\{-\beta\left[\varphi_1(1)+u(1)\right]\right\}; \tag{15}$$
$$F_2(1,2) = Q^{-2}\exp\left\{-\beta\left[\Phi(1,2)+\varphi_2(1,2)+u(1)+u(2)\right]\right\}, \tag{16}$$
причем
$$\exp\left[-\beta\varphi_1(1)\right] = Q^{-1}\int\limits_V d2\exp\left\{-\beta\left[\Phi(1,2)+\varphi_2(1,2)+u(2)\right]\right\}, \tag{17}$$
что следует из (4) при $s=1$ и (15), (16). Соотношения, аналогичные (17), существуют и для всех старших функций φ , т.е. имеется система зацепляющихся уравнений, использование которой возможно только после обрыва ее в каком-нибудь месте [3]. Здесь же для получения замкнутых уравнений воспользуемся методом функциональных разложений, выбрав производящий функционал в виде дробно-линейной комбинации
$$G_1(1;u) = \exp\left[-\beta\varphi_1(1;u)\right]\left\{1+\exp\left[-\beta\varphi_1(1;u)\right]\right\}^{-1};$$

теперь функциональную переменную необходимо указывать явно. В качестве независимого функционала выберем плотность числа частиц ρ_1 во внешнем поле, которая является одночастичной родовой функцией распределения:

$$\rho_1(1;u)=NF_1(1;u). \tag{18}$$

С точностью до линейного члена функциональный ряд Тейлора для упомянутого производящего функционала имеет вид

$$G_1(1;u) = G_1(1;0) + \int_V d2 \frac{\delta G_1(1;u)}{\delta \rho_1(2;u)}\bigg|_{u=0} \left[\rho_1(2;u) - \rho_1(2;0)\right]. \tag{19}$$

Внешним полем теперь будем считать взаимодействие между дополнительной частицей (обозначим ее индексом 0) и всеми остальными, т.е. u(i)=Φ(0,i) (см. [4]). Тогда, используя определения (7)-(17), можно показать, что порядок всех функций φ повысится на единицу по следующему правилу:

$$\varphi_s(1,\ldots,s;u)\big|_{u=\Phi} = \varphi_{s+1}(0,1,\ldots,s) - \varphi_1(0). \tag{20}$$

Величины, стоящие в правой части этого соотношения и не содержащие аргумента после символа "точка с запятой", относятся к тому состоянию, когда внешнего поля нет.

Выражение для Q при этом остается без изменений, что следует из (11) и (17) для u=0. Действительно,

$$\begin{gathered} Q(u)\big|_{u=\Phi} = \int_V d1 \exp\left\{-\beta\left[\Phi(0,1) + \varphi_2(0,1) - \varphi_1(0)\right]\right\} = \\ = \exp\left[\beta\varphi_1(0)\right] \int_V d1 \exp\left\{-\beta\left[\Phi(0,1) + \varphi_2(0,1)\right]\right\} = Q\ , \end{gathered} \tag{21}$$

где $Q = \int_V d1 \exp\left[-\beta\varphi_1(1)\right].$ (22)

Далее, из (20) при s=1, (15), (16), (18) и (22), следует

$$\begin{gathered} \rho_1(2;u)\big|_{u=\Phi} = NQ^{-1} \exp\left\{-\beta\left[\Phi(0,2) + \varphi_2(0,2) - \varphi_1(0)\right]\right\} = \\ = NQ \exp\left[\beta\varphi_1(0)\right] F_2(0,2) = NF_1^{-1}(0) F_2(0,2) = \rho_1^{-1}(0)\rho_2(0,2), \end{gathered} \tag{23}$$

где $\rho_2=N(N-1)F_2$ - двухчастичная родовая функция распределения, записанная с учетом того обстоятельства, что N>> 1; $\rho_1(2;0)\equiv\rho_1(2)$.

Для функционала G_1 будем иметь:

$$G_1(1;0) = \exp\left[-\beta\varphi_1(1)\right] / \left\{1 + \exp\left[-\beta\varphi_1(1)\right]\right\}; \tag{24}$$

$$\begin{gathered} G_1(1;u)\big|_{u=\Phi} = \\ = \exp\left\{-\beta\left[\varphi_2(0,1) - \varphi_1(0)\right]\right\} / \left\{1 + \exp\left[-\beta\left(\varphi_2(0,1) - \varphi_1(0)\right)\right]\right\}. \end{gathered} \tag{25}$$

Вычислим теперь производную, стоящую под знаком интеграла в (19):

$$\frac{\delta G_1(1;u)}{\delta\rho_1(2;u)} = -\exp[-\beta\varphi_1(1;u)]\{1+\exp[-\beta\varphi_1(1;u)]\}^{-2}\frac{\delta\beta\varphi_1(1;u)}{\delta\rho_1(2;u)}. \quad (26)$$

Для дальнейшего продвижения воспользуемся соотношением

$$\frac{\delta\beta\varphi_1(1;u)}{\delta\rho_1(2;u)} = \int_V d3\frac{\delta\beta\varphi_1(1;u)}{\delta\beta u(3)}\frac{\delta\beta u(3)}{\delta\rho_1(2;u)}. \quad (27)$$

Функциональная производная от внешнего поля по плотности вводит в употребление двухчастичную прямую корреляционную функцию при помощи соотношения (см. [1])

$$\frac{\delta\beta u(3)}{\delta\rho_1(2;u)} = c_2(2,3;u) - \rho_1^{-1}(2;u)\delta(2,3). \quad (28)$$

$\delta(2,3)$ - δ - функция Дирака.

Используя (7), (11), (15), и (16), можно показать, что

$$\frac{\delta\beta\varphi_1(1;u)}{\delta\beta u(3)} = (N-1)F_1^{-1}(1;u)[F_2(1,3;u) - F_1(1;u)F_1(3;u)] = \quad (29)$$
$$= \rho_1(3;u)h_2(1,3;u),$$

где $h_2(1,3;u) = F_2(1,3;u) / F_1(1;u)F_1(3;u) - 1.$ (30)

Подставив (28) и (29) в (27), получим

$$\frac{\delta\beta\varphi_1(1;u)}{\delta\rho_1(2;u)} = \int_V d3\rho_1(3;u)h_2(1,3;u)[c_2(2,3;u) - \rho_1^{-1}(2;u)\delta(2,3)] = \quad (31)$$
$$= \int_V d3\rho_1(3;u)h_2(1,3;u)c_2(2,3;u) - h_2(1,2;u) = -c_2(1,2;u).$$

Последнее из приведенной цепочки равенств следует из уравнения Орнштейна-Цернике (см. [1])

$$h_2(1,2;u) = c_2(1,2;u) + \int_V d3\rho_1(3;u)h_2(1,3;u)c_2(2,3;u). \quad (32)$$

Теперь будем считать, что рассматриваемая система однородна, а потенциал Φ центрально симметричен. Тогда в пределе $N\to\infty$, $V\to\infty$ одночастичная функция $F_1(1)$ должна перейти в равномерное распределение и, стало быть, функция $\varphi_1(1)$ должна обратиться в константу, т.е. $\varphi_1(1)\equiv\varphi_1$. Кроме того, для φ_2 имеет место следующее представление [3]:

$$\varphi_2(0,1) = (N-1)^{-1}(N-2)[\varphi_1(0)+\varphi_1(1)] + \omega_2(0,1) = 2\varphi_1 + \omega_2(0,1). \quad (33)$$

Используя (23)-(26), (30), (31), (33) и приведенные выше соображения о переходе к термодинамическому пределу, уравнение (19) после некоторых преобразований можно представить в виде

$$\frac{\exp[-\beta\omega_2(0,1)] - 1}{1+\lambda\exp[-\beta\omega_2(0,1)]} = \frac{\rho}{1+\lambda}\int d2h_2(0,2)c_2(1,2), \quad (34)$$

где $\rho=N/V$, $\lambda=\exp(-\beta\varphi_1)$.

Воспользовавшись теперь уравнением (32) при $\upsilon=0$ для исключения интегрального члена в последнем соотношении, найдем выражение для прямой корреляционной функции

$$c_2(0,1) = h_2(0,1) - (1+\lambda)\{\exp[-\beta\omega_2(0,1)] - 1\}\cdot$$

$$\cdot\{1+\lambda\exp[-\beta\omega_2(0,1)]\}^{-1}, \qquad (35)$$

подставив которое в (34), получим уравнение для ω_2:

$$\frac{\exp[-\beta\omega_2(0,1)] - 1}{1+\lambda\exp[-\beta\omega_2(0,1)]} =$$

$$= \frac{\rho}{1+\lambda}\int d2 h_2(0,2)\left\{h_2(1,2) - \frac{(1+\lambda)[\exp(-\beta\omega_2(1,2)) - 1]}{1+\lambda\exp(-\beta\omega_2(1,2))}\right\}. \qquad (36)$$

Из определений (20), (15), (16), (22) и (33) следует, что h_2 выражается как через ω_2, так и через потенциал межчастичного взаимодействия

$$h_2(1,2) = \exp\{-\beta[\Phi(1,2) + \omega_2(1,2)]\} - 1, \qquad (37)$$

а параметр λ определяется соотношением (17) при $\upsilon=0$, которое в термодинамическом пределе приобретает вид

$$\lambda = \exp\left\{\frac{\rho}{2}\int d2 h_2(1,2)\right\}. \qquad (38)$$

Таким образом, соотношения (36)-(38) образуют замкнутую систему уравнений для описания равновесной среды с центральным взаимодействием в первом порядке функционального разложения. Следует отметить, что рассматриваемый подход позволяет рассчитывать и свободную энергию системы с помощью полученного выражения для конфигурационного интеграла (12).

ЛИТЕРАТУРА

1. Физика простых жидкостей. Статистическая теория./Под ред. Темперли Г. и др. М.: Мир, 1971. 308 с.
2. Крокстон К. Физика жидкого состояния.-М.: Мир, 1978. 400 с.
3. Белов В.В. Новые интегральные уравнения для простых жидкостей//ДАН БССР. 1988. Т. 32, № 2. С. 116-119.
4. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. -М.: Мир, 1978. Т. 1. 405 с.