

СОКРАЩЕННОЕ ОПИСАНИЕ НЕОДНОРОДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ УСЛОВНЫХ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ ПЛОТНОСТИ

Хорошо известно, насколько плодотворной оказалась идея о сокращенном описании свойств среды в различных агрегатных состояниях вещества на основе метода коррелятивных функций БГККИ, метода условных распределений и различных подходов с использованием коллективных переменных. В данной работе будет показано, что последовательное применение статистического метода условных распределений к изучению неоднородных сред приводит естественным образом к эффективному гамильтониану флуктуаций плотности [1]. Знание последнего позволяет затем перейти к практической реализации идеи сокращенного описания в теории флуктуаций на основе введения новых (условных) пространственных корреляционных функций плотности, удовлетворяющих соответствующей цепочке интегро-дифференциальных уравнений.

Такая возможность обнаружилась после использования метода коррелятивных функций условных распределений для системы с неоднородным распределением плотности и обобщения разработанного ранее метода расчета конфигурационного интеграла однородной системы по младшим коррелятивным функциям на неоднородные системы [2].

Для системы с одномерным неоднородным распределением плотности $\rho = \rho(x)$ выражение для конфигурационного интеграла [3] (см. формулы IX—1, 2I в [2]) запишем в следующем виде:

$$Q_{N_a} = \sum_{\{N_l^a\}} Q_{N_a} \{n_l^a\} = \sum_{\{N_l^a\}} \omega^{-N_b} Q_N \{n_l^a\}. \quad (1)$$

Здесь фигурными скобками обозначен набор величин $N_l^a = n_l^a L$, определяющих число частиц рассматриваемой однокомпонентной системы в каждом слое l , образованном одним рядом из L ячеек, центры которых принадлежат плоскости, перпендикулярной оси x . Поскольку число ячеек N , на которые разбит весь объем V ($\omega = V/N$), больше числа частиц N_a , то в каждой из возможных конфигураций частиц в системе имеется $N_b = N - N_a$ пустых ячеек. Рассматривая пустые ячейки как занятые невзаимодействующими частицами сорта b , приходим к «двухкомпонентной» системе с неоднородным распределением частиц по слоям. Тогда $Q_N \{n_l^a\}$ является конфигурационным интегралом такой системы.

В выражении (1) суммирование проводится по всем возможным наборам N_l^a , что фактически соответствует интегрированию по переменным n_l^a , которые и задают всевозможные поля плотности $\rho_l = n_l^a / \omega$. Плотность ρ_l в данном подходе является функцией, изменяющейся на расстояниях больших молекулярных размеров, поскольку объем $\omega \sim \sigma^3$ (σ — параметр потенциала Леннард-Джонса). Это соответствует известной точке зрения о необходимости «огрубления» описания, что и достигается в рамках метода условных распределений благодаря наличию пространственной сетки, образованной ячейками, на которые разделен весь объем V . Вместе с тем распределение плотности в пределах ячейки описывается унарной коррелятивной функцией, и тем самым, следовательно, достигается полное описание распределения плотности на микро- и макроуровнях.

Полученная в [2, 3] система уравнений определяет конфигурационный интеграл $Q_N\{n_i^a\}$ как функционал от поля плотности и потенциалов средних сил (имеется в виду N/L перемешанных и предельный переход $N/L \rightarrow \infty$ при $V \rightarrow \infty$). Последние удовлетворяют замкнутой системе интегральных уравнений с неоднородным распределением плотности по всему объему системы и поэтому также являются функционалами от поля плотности.

Наличие замкнутой, хотя и достаточно сложной определяющей системы уравнений для неизвестных функционалов создает основу для построения последовательной статистической теории неоднородных сред с помощью корреляционных функций плотности. Отметим в связи с этим, что современная обобщенная теория Ван-дер-Ваальса (см. обзор [4]) постулирует наличие функциональной зависимости между свободной энергией неоднородной системы и полем плотности, что, естественно, не позволяет сформулировать теорию неоднородных систем в замкнутом виде. Обобщения такого рода носят в значительной мере полуфеноменологический характер.

При получении цепочки интегро-дифференциальных уравнений для корреляционных функций плотности воспользуемся формализмом большого канонического ансамбля и рассмотрим общий случай неоднородного распределения плотности по всему объему ($\rho = \rho(\mathbf{r}_i)$, \mathbf{r}_i — радиус-вектор ячейки с номером i). Большая статсумма неоднородной системы с заданным, но произвольным полем плотности запишется в виде

$$Z\{n_k\} = \exp \left\{ \sum_{i=1}^N [\mu n_i / \theta + \ln G_i\{n_k\}] \right\}, \quad Q_{N_a}\{n_k\} = \prod_i^N G_i\{n_k\}, \quad (2)$$

$$G_i\{n_k\} = \omega^{n_i-1} P_i(n_i) Q_i^{1/2}\{n_k\}, \quad P_i^{-1} = \prod_{v=a,b} (n_i^v)^{n_i^v}, \quad n_i \equiv n_i^a. \quad (3)$$

Здесь принято во внимание, что поскольку сейчас $\rho = \rho(\mathbf{r}_i)$, то в формуле (IX-21) из [2] произведение по слоям l следует заменить на произведение по ячейкам (выражение для $Q_i\{n_k\}$, связывающее Q_i с потенциалами средних сил, здесь не выписывается, так как далее в явном виде не используется; все последующие построения основаны на том, что $Q_i\{n_k\}$ является функционалом поля плотности и радиуса-вектора \mathbf{r}_i (на это указывает индекс i у величины $Q_i\{n_k\}$)).

Свободная энергия неоднородной системы, соответствующая конфигурационному интегралу в форме (2):

$$F = -\theta \ln Q_{N_a}\{n_k\} = -\theta \sum_{i=1}^N \ln G_i\{n_k\},$$

приводит к плотности свободной энергии

$$f = -\frac{\theta}{\omega} \ln G_i\{n_k\},$$

которая, как это и предполагается в настоящее время (см. [4]), является функцией положения и функционалом от поля плотности.

Введем обозначение

$$\Omega\{n_k\} = -\sum_{i=1}^N (\mu n_i + \theta \ln G_i\{n_k\}), \quad (4)$$

согласно которому Ω является эффективным гамильтонианом системы с неоднородным распределением плотности в смысле [1]. Сейчас распределение по переменным n_k

$$Z \{n_k\} = \exp \{-\Omega \{n_k\}/\theta\} \quad (5)$$

имеет вид распределения Гиббса (но уже в другом пространстве). Большая статсумма находится в результате так называемого континуального интегрирования, что соответствует в данном подходе интегрированию функции N переменных

$$Z = \int_0^1 dn_1 \int_0^1 dn_2 \dots \int_0^1 \exp \{-\Omega \{n_k\}/\theta\} dn_N. \quad (6)$$

Вычислить Z в соответствии с (6) так же трудно, как рассчитать Q_N прямым интегрированием функции Гиббса. Именно по этой причине заманчивым представляется введение иерархии корреляционных функций плотности и получения связывающей их цепочки уравнений. Необходимым условием реализации такой программы является отыскание явного выражения для эффективного гамильтониана Ω на основе решения полученной замкнутой системы интегральных уравнений для потенциалов средних сил. Заметим, что эта задача в определенной мере соответствует проблеме отыскания гамильтониана H системы из N взаимодействующих частиц. Поэтому аналогично тому, как гамильтониан H моделируют с помощью двухчастичных, а в общем случае многочастичных потенциалов:

$$H = \sum_{i < j}^N \Phi_{ij} + \sum_{i < j < k}^N \Phi_{ijk} + \dots, \quad (7)$$

так и эффективный гамильтониан Ω разложим по неприводимым потенциалам «взаимодействия» флуктуаций плотности. Для этого предварительно выделим вклад в Ω от поля распределения плотности, соответствующего средним значениям n_k в каждой ячейке.

В частности, для гомогенной системы в случае отсутствия внешних полей получим

$$\Omega = \Omega(n) + \bar{\Omega} \{x_k\}, \quad n = \bar{n}_k. \quad (8)$$

Здесь величина $x_k = n_k - n$ определяет флуктуацию плотности в точке Γ_k , которую включает ячейка с номером k . Гамильтониан флуктуаций $\bar{\Omega} \{x_k\}$ представим через неприводимые потенциалы

$$\bar{\Omega} = \sum_{i=1}^N \Psi(x_i) + \sum_{i < j}^N \Psi(x_i, x_j) + \sum_{i < j < k}^N \Psi(x_i, x_j, x_k) + \dots \quad (9)$$

Для определения выписанных здесь потенциалов Ψ необходимо найти конфигурационный интеграл системы с одной, двумя и тремя флуктуациями плотности в объеме на основе решения замкнутой системы интегральных уравнений для потенциалов средних сил [2, 3]. В результате будут получены выражения для потенциалов, определяющих эффективные гамильтонианы одной ($\bar{\Omega}(x_i)$), двух ($\bar{\Omega}(x_i, x_j)$) и трех ($\bar{\Omega}(x_i, x_j, x_k)$) флуктуаций, на фоне однородного распределения плотности. Очевидно, имеют место выражения

$$\begin{aligned} \Psi(x_i) &\equiv \bar{\Omega}(x_i), \\ \Psi(x_i, x_j) &= \bar{\Omega}(x_i, x_j) - \bar{\Omega}(x_i) - \bar{\Omega}(x_j), \end{aligned} \quad (10)$$

$$\Psi(x_i, x_j, x_k) = \bar{\Omega}(x_i, x_j, x_k) - \bar{\Omega}(x_i, x_j) - \bar{\Omega}(x_i, x_k) - \\ - \bar{\Omega}(x_j, x_k) + \bar{\Omega}(x_i) + \bar{\Omega}(x_j) + \bar{\Omega}(x_k),$$

согласно которым, как обычно, парные и тройные потенциалы взаимодействия флуктуаций стремятся к нулю при неограниченном увеличении взаимных расстояний. Решение упомянутой выше замкнутой системы для потенциалов средних сил, определяющих $\bar{\Omega}_i$, $\bar{\Omega}_{ij}$ и $\bar{\Omega}_{ijk}$, составляет все еще сложную, но уже практически разрешимую задачу, которая будет рассмотрена отдельно.

Получим далее определяющие интегро-дифференциальные уравнения для условных пространственных корреляционных функций плотности. Введем по определению условные унарную и бинарную корреляционные функции, интегрируя нормированную функцию распределения флуктуаций (5) по всем переменным, кроме x_i и x_j соответственно:

$$W_1(x_i) = \bar{Z}^{-1} \int_{x_1} dx_1 \dots \int_{x_{i-1}} dx_{i-1} \int_{x_{i+1}} dx_{i+1} \dots \int_{x_N} dx_N \exp\{-\bar{\Omega}\{x_k\}/\theta\} dx_N, \quad (11)$$

$$W_2(x_i, x_j) = \bar{Z}^{-1} \int_{x_1} dx_1 \dots \int_{x_{i-1}} dx_{i-1} \int_{x_{i+1}} dx_{i+1} \dots \int_{x_{j-1}} dx_{j-1} \times \\ \times \int_{x_{j+1}} dx_{j+1} \dots \int_{x_N} dx_N \exp\{-\bar{\Omega}\{x_k\}/\theta\} dx_N. \quad (12)$$

Естественное условие, накладываемое на введенные условные корреляционные функции плотности, вытекает как следствие использования метода условных коррелятивных функций при расчете эффективного гамильтониана $\bar{\Omega}\{x_k\}$ и состоит в том, что плотность n_k числа частиц не больше единицы ($\rho_k \leq \omega^{-1}$) (при использовании первого F_{11} -приближения в системе, содержащей пустые ячейки и ячейки, занятые не более чем одной частицей).

Определяющие уравнения получаются стандартным методом путем дифференцирования распределения (5) по соответствующим переменным и последующего интегрирования по всем остальным. В наиболее простом случае парных взаимодействий флуктуаций будем иметь

$$\frac{\partial W_1}{\partial x_i} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial \Psi(x_i)}{\partial x_i} W_1 + \frac{1}{\theta} \sum_{j \neq i} \int_{x_j} \frac{\partial \Psi(x_i, x_j)}{\partial x_i} W_2(x_i, x_j) dx_j = 0, \quad (13)$$

$$\frac{\partial W_2}{\partial x_j} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial \Psi(x_j)}{\partial x_j} W_2 + \frac{1}{\theta} \frac{\partial \Psi(x_i, x_j)}{\partial x_j} W_2 + \\ + \frac{1}{\theta} \sum_{k \neq i, j} \int_{x_k} \frac{\partial \Psi(x_j, x_k)}{\partial x_j} W_3(x_i, x_j, x_k) dx_k = 0. \quad (14)$$

Аналогично можно получить следующие уравнения бесконечной цепочки интегро-дифференциальных уравнений для корреляционных функций плотности. Обращает на себя внимание полная аналогия в структуре выписанных здесь уравнений цепочки с соответствующими уравнениями для коррелятивных функций метода условных распределений в первом F_{11} -приближении, определенных в координатном пространстве. Некоторое отличие связано с наличием вторых слагаемых в уравнениях (13), (14), отвечающих за взаимодействие одиночных флуктуаций с внешним

полем (через посредство химического потенциала μ) и средой с однородным распределением плотности.

Обнаруженная аналогия позволяет решить проблему замыкания цепочки уравнений (13), (14) практически автоматически на основе разработанного ранее метода потенциалов средних сил, что еще раз подтверждает высокую разрешающую способность метода условных распределений.

Перепишем (13), (14) в виде

$$\frac{\partial \ln W_1(x_i)}{\partial x_i} = -\frac{1}{\theta} \frac{\partial \Psi(x_i)}{\partial x_i} - \frac{1}{\theta} \sum_{l \neq i}^N \int_{x_j} \frac{\partial \Psi(x_i, x_j)}{\partial x_i} W_2(x_j/x_i) dx_j, \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln W_2(x_j/x_i)}{\partial x_j} = & -\frac{1}{\theta} \left[\frac{\partial \Psi(x_j)}{\partial x_j} + \frac{\partial \Psi(x_i, x_j)}{\partial x_j} \right] - \\ & - \frac{1}{\theta} \sum_{k \neq i, j}^N \frac{\partial \Psi(x_j, x_k)}{\partial x_j} W_3(x_k/x_i, x_j) dx_k, \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} W_2(x_j/x_i) = W_2(x_i, x_j)/W_1(x_i), \quad W_3(x_k/x_i, x_j) = \\ = W_3(x_i, x_j, x_k)/W_2(x_i, x_j), \end{aligned} \quad (17)$$

позволяющем ввести «эффективные потенциалы средних сил» взаимодействия флуктуаций. По определению

$$\frac{\partial \varphi_{ij}(x_i)}{\partial x_i} = \int_{x_j} \frac{\partial \Psi(x_i, x_j)}{\partial x_i} W_2(x_j/x_i) dx_j, \quad (18)$$

$$\frac{\partial \varphi_{jk}(x_j/x_i)}{\partial x_j} = \int_{x_k} \frac{\partial \Psi(x_j, x_k)}{\partial x_j} W_3(x_k/x_i, x_j) dx_k. \quad (19)$$

В результате запишем решения для $W_1(x_i)$ и $W_2(x_j/x_i)$ через введенные потенциалы:

$$W_1(x_i) = C_i \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[\Psi(x_i) + \sum_{l \neq i}^N \varphi_{il}(x_i) \right] \right\}, \quad (20)$$

$$\begin{aligned} W_2(x_j/x_i) = C_{ij}(x_i) \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[\Psi(x_j) + \Psi(x_i, x_j) + \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_{k \neq i, j}^N \varphi_{jk}(x_j/x_i) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (21)$$

Хорошо зарекомендовавшая себя аппроксимация потенциалов средних сил [2] для введенных, согласно (18), (19), эффективных потенциалов средних сил взаимодействия флуктуаций имеет вид

$$\varphi_{jn}(x_j/x_i) \simeq \varphi_{jn}(x_j). \quad (22)$$

Симметризуя далее выражение для функции $W_2(x_i, x_j)$ с учетом (17), (20), (21), найдем постоянную интегрирования $C_{ij}(x_i)$. В результате получим приближенное выражение для бипарной функции флуктуаций плотности

$$W_2(x_i, x_j) = \lambda_{ij} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[\Psi(x_i) + \Psi(x_j) + \Psi(x_i, x_j) + \sum_{k \neq i, j}^N (\varphi_{ik}(x_i) + \varphi_{jk}(x_j)) \right] \right\}. \quad (23)$$

Замкнутая система уравнений для эффективных потенциалов средних сил следует затем из уравнения

$$W_1(x_i) = \int_{x_j} W_2(x_i, x_j) dx_j \quad (24)$$

и последующей перенормировки потенциалов φ_{ik} (допускается уравнением (24) в связи с тем, что унарная функция определена с точностью до нормировочной постоянной C_1)

$$\exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \varphi_{ij}(x_i) \right\} = \frac{\int_{x_j} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[\Psi(x_j) + \Psi(x_i, x_j) + \sum_{k \neq i, j}^N \varphi_{jk}(x_j) \right] \right\} dx_j}{\int_{x_j} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[\Psi(x_j) + \sum_{k \neq i, j}^N \varphi_{jk}(x_j) \right] \right\} dx_j}. \quad (25)$$

Полученная система может быть решена с помощью ЭВМ методом последовательных приближений или аналитически после некоторых упрощений, которые возможны, например, в области плотных сред или в силу того что флуктуации в первом приближении носят гауссовский характер. Конкретное применение предложенной теории сокращенного описания флуктуаций будет рассмотрено отдельно.

В заключение отметим и одну особую черту, отличающую развиваемый подход сокращенного описания флуктуаций от метода корреляционных функций, определенных в координатном пространстве. Дело в том, что эффективные потенциалы Ψ , рассчитываемые на основе корреляционных функций, зависят от термодинамических переменных (T, v). Это особенность не сказывается при замыкании цепочки уравнений (13), (14), однако приводит к изменению процедуры определения средней «эффективной потенциальной энергии» флуктуаций и сказывается при расчете большой статсуммы через младшие условные корреляционные функции плотности.

Summary

The idea of reduced description of thermodynamic and structural properties of a substance in the theory of nonhomogeneous systems is realized in terms of new spatial correlation functions of density. These functions obey an infinite set of integro-differential equations.

Литература

1. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика.— М.: Наука, 1976, т. 5, ч. 1, 584 с.
2. Ротт Л. А. Статистическая теория молекулярных систем.— М.: Наука, 1979, 280 с.
3. Наркевич И. И. К статистической теории неоднородных систем.— Весті АН БССР. Сер. фіз.-мат. навук, 1978, № 6, с. 76—81; Статистическая теория переходного слоя.— В сб.: Сорбция и хроматография.— М.: Наука, 1979, с. 24—28.
4. Абрахам Ф. Ф. On the thermodynamics, structure and phase stability on the nonuniform fluid state.— Physics reports, 1979, vol. 53, N 2, p. 95—156.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
29.01.80