

К СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

Л. А. Ротт

В работе [1] была показана возможность введения новой статистической схемы изучения конденсированных систем, свободной от необходимости привлечения искусственных модельных представлений обобщенной теории свободного объема (см. [2]).

В отличие от ранее известных в литературе частичных функций распределения, дающих вероятности конфигураций различных групп молекул и относящихся непосредственно к конфигурационному пространству всей системы [3], в работе [1] введена система частичных функций распределения, учитывающих условные вероятности: определенная конфигурация произвольной группы молекул в одной ячейке сопровождается определенным набором конфигураций в других ячейках.

Разделим весь объем V гомогенной однокомпонентной системы на N равных ячеек (N — число молекул системы). Тогда выражение

$$F_{sk}(q^1, \dots, q^s) dq^1 \dots dq^s$$

определяет вероятность того, что положения произвольной группы s молекул лежат соответственно в бесконечно малых объемах dq^1, \dots, dq^s около точек q^1, \dots, q^s , находящихся, в свою очередь, в одной из ячеек, и при условии, что остальные $N - s$ молекул распределены таким образом, что в любой другой ячейке можно встретить не больше k частиц.

Исходя далее из конфигурационной части общего гиббсовского распределения для всей системы, получены интегро-дифференциальные уравнения, которым подчиняются указанные функции распределения.

В частности, определяющие уравнения для функций F_{11} , F_{12} и F_{22} имеют следующий вид:

$$\frac{\partial F_{11}(q)}{\partial q^\alpha} + \frac{1}{\theta} \int_{V-v_1} \frac{\partial \Phi(|q - q'|)}{\partial q^\alpha} F_{11}^{(1)}(q, q') dq' = 0; \tag{1}$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial F_{12}(q^1)}{\partial q^{1\alpha}} + \frac{1}{\theta} \int_{V-v_1} \frac{\partial \Phi(|q^1 - q^2|)}{\partial q^{1\alpha}} F_{12}^{(1)}(q^1, q^2) dq^2 + \\ & + \frac{1}{\theta} \int_{V-v_1} \int_{V-v_1} \frac{\partial \Phi(|q^1 - q^2|)}{\partial q^{1\alpha}} F_{22}^{(1)}(q^1, q^2, q^3) dq^2 dq^3 = 0; \end{aligned} \tag{2}$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial F_{22}(q^1, q^2)}{\partial q^{1\alpha}} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial \Phi(|q^1 - q^2|)}{\partial q^{1\alpha}} F_{22}(q^1, q^2) + \frac{1}{\theta} \int_{V-v_1} \frac{\partial \Phi(|q^1 - q^3|)}{\partial q^{1\alpha}} F_{12}^{(2)}(q^1, q^2, q^3) dq^3 + \\ & + \frac{1}{\theta} \int_{V-v_1} \int_{V-v_1} \frac{\partial \Phi(|q^1 - q^3|)}{\partial q^{1\alpha}} F_{22}^{(2)}(q^1, q^2, q^3, q^4) dq^3 dq^4 = 0, \end{aligned} \tag{3}$$

где v_1 — молекулярный объем, равный объему ячейки, $\Phi(|q^1 - q^2|)$ — потенциальная энергия взаимодействия пары молекул, координаты которых $q^{1\alpha}$ и $q^{2\alpha}$ ($\alpha = 1, 2, 3$), $\theta = kT$. Выражение $F_{sk}^{(p)}(q^1, \dots, q^{s+p}) dq^1 \dots dq^{s+p}$ (в частности $F_{12}^{(1)}(q^1, q^2) dq^1 dq^2$, $F_{22}^{(2)}(q^1, \dots, q^4) dq^1 \dots dq^4$ и т. д.) означает вероятность того, что в произвольном молекулярном объеме v_1 , за исключением избранного v_1 , в котором около координат $q^1 \dots q^p$ находится p произвольных частиц, будет s молекул около координат q^{p+1}, \dots, q^{p+s} , а распределение остальных частиц учитывается так же, как функцией $F_{sk}^{(p)}(q^{p+1}, \dots, q^{p+s})$. Функции $F_{sk}^{(p)}$ можно аппроксимировать через функции F_{sk} .

Полученные интегро-дифференциальные уравнения могут быть преобразованы к виду, удобному для приближенных вычислений.

Пусть v_0 — некоторый фиксированный объем, меньший молекулярного объема v (для наглядности допустим, что $v = v_0$ соответствует случаю плотной упаковки частиц). Тогда двойной интеграл, входящий, например, в уравнение (3), можно представить:

$$\begin{aligned} & \int_{V-v_1} \int_{V-v_1} \frac{\partial \Phi(|q^1 - q^3|)}{\partial q^{1\alpha}} F_{22}^{(2)}(q^1, \dots, q^4) dq^3 dq^4 = \\ & = (v - v_0) \int_{V-v_1} \frac{\partial \Phi(|q^1 - q^3|)}{\partial q^{1\alpha}} dq^3 \frac{1}{v - v_0} \int_{\sum_{i=2}^N v_i} F_{22}^{(2)}(q^1, \dots, q^4) dq^4 = \\ & = (v - v_0) \int_{V-v_1} \frac{\partial \Phi(|q^1 - q^3|)}{\partial q^{1\alpha}} \bar{F}_{22}^{(1)}(q^1, q^2, q^3) dq^3; \end{aligned}$$

$\bar{F}_{22}^{(2)}$ означает усреднение функции распределения $F_{22}^{(2)}$ по координате q^4 в объеме $v_i - v_0$.

С учетом произведенных усреднений определяющие уравнения для искомого функций распределения F_{12} и F_{22} можно записать:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial F_{12}(q)}{\partial q^\alpha} + \frac{1}{\theta} \int_{V-v_1} \frac{\partial \Phi(|q - q'|)}{\partial q^\alpha} F_{12}^{(1)}(q, q') dq' + \\ & + \frac{v - v_0}{\theta} \int_{V-v_1} \frac{\partial \Phi(|q - q'|)}{\partial q^\alpha} \bar{F}_{22}^{(1)}(q, q') dq' = 0; \end{aligned} \tag{4}$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial F_{22}(q^1, q^2)}{\partial q^{1\alpha}} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial \Phi(|q^1 - q^2|)}{\partial q^{1\alpha}} F_{22}(q^1, q^2) + \frac{1}{\theta} \int_{V-v_1} \frac{\partial \Phi(|q^1 - q^3|)}{\partial q^{1\alpha}} F_{12}^{(2)}(q^1, q^2, q^3) dq^3 + \\ & + \frac{v - v_0}{\theta} \int_{V-v_1} \frac{\partial \Phi(|q^1 - q^3|)}{\partial q^{1\alpha}} \bar{F}_{22}^{(2)}(q^1, q^2, q^3) dq^3 = 0. \end{aligned} \tag{5}$$

В общем виде для функции F_{ss} имеем уравнение

$$\begin{aligned} & \frac{\partial F_{ss}(q^1, \dots, q^s)}{\partial q^{1\alpha}} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial U_s}{\partial q^{1\alpha}} F_{ss}(q^1, \dots, q^s) + \\ & + \frac{1}{\theta} \int_{V-v_1} \frac{\partial \Phi(|q^1 - q^{s+1}|)}{\partial q^{1\alpha}} F_{1s}^{(s)}(q^1, \dots, q^{s+1}) dq^{s+1} + \dots \\ & + \frac{(v - v_0)^{s-1}}{\theta} \int_{V-v_1} \frac{\partial \Phi(|q^1 - q^{s+1}|)}{\partial q^{1\alpha}} \bar{F}_{ss}^{(s)}(q^1, \dots, q^{s+1}) dq^{s+1} = 0. \end{aligned} \tag{6}$$

Для конденсированных систем, в частности для сильно сжатого газа (при высоких и сверхвысоких давлениях), $v - v_0$ можно принять за малый параметр в разложении искомого функций распределения.

Пусть

$$F_{sk} = F_{sk(0)} + (v - v_0) F_{sk(1)} + (v - v_0)^2 F_{sk(2)} + \dots \tag{7}$$

Очевидно, что $F_{sk(0)} = 0$, ибо при $v \rightarrow v_0$ в одной ячейке заведомо нельзя встретить две или более частиц (и только $F_{1k(0)} \neq 0$). Так как входящие в полученные уравнения (4) — (6) интегралы зависят от параметра $v - v_0$, то последние, являющиеся функциями от молекулярного объема, также разлагаются в ряды по малому параметру $v - v_0$.

Подставив принятые разложения в уравнения (4), (5) и приравняв к нулю члены при одинаковых степенях $v - v_0$, получим системы уравнений для функций распределения гомогенной однокомпонентной системы. В частности, для двойной функции система уравнений приобретает следующий вид:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial F_{22(1)}(q^1, q^2)}{\partial q^{1\alpha}} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial \Phi(|q^1 - q^2|)}{\partial q^{1\alpha}} F_{22(1)} + \frac{1}{\theta} \int_{V-v_0} \frac{\partial \Phi(|q^1 - q^3|)}{\partial q^{1\alpha}} F_{12(0)}^{(2)}(q^1, q^2, q^3) dq^3 = 0; \\ & \frac{\partial F_{22(2)}(q^1, q^2)}{\partial q^{1\alpha}} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial \Phi(|q^1 - q^2|)}{\partial q^{1\alpha}} F_{22(2)} + \frac{1}{\theta} \int_{V-v_0} \frac{\partial \Phi(|q^1 - q^3|)}{\partial q^{1\alpha}} F_{12(1)}^{(2)}(q^1, q^2, q^3) dq^3 + \\ & + \frac{1}{\theta} \int_{V-v_0} \frac{\partial \Phi(|q^1 - q^3|)}{\partial q^{1\alpha}} \bar{F}_{22(1)}^{(2)}(q^1, q^2, q^3) dq^3 = 0. \end{aligned} \tag{8}$$

.....

Для решения системы (8) необходимо знание функции F_{12} . Для этого рассмотрим уравнение (4). Разлагая функции F и входящие в уравнение интегралы в ряд по степеням $v - v_0$ и подставляя затем указанные разложения в уравнение (4), получим для нулевого приближения $F_{12(0)}$ уравнение:

$$\frac{\partial F_{12(0)}(q)}{\partial q^\alpha} + \frac{1}{\theta} \int_{V-v_0} \frac{\partial \Phi(|q - q'|)}{\partial q^\alpha} F_{12(0)}^{(1)}(q, q') dq' = 0. \tag{9}$$

Уравнение (9) по виду совпадает с уравнением для одинарной функции (1). Это означает, что в основном приближении F_{12} определяется равномерным распределением по объему V молекул системы, когда в каждой ячейке можно встретить не больше одной частицы, т. е. $F_{12(0)} = F_{11}$. Для решения уравнения (9) функцию $F_{12(0)}^{(1)}$ аппроксимируем, как и функцию F_{11} [1]. При знании $F_{12(0)}$ отыскание последовательных приближений двойной функции (аналогично и для других функций) сводится к решению дифференциальных уравнений.

Чтобы получить выражение конфигурационного интеграла

$$Q_N = \int_V \dots \int_V \exp \left\{ -\frac{U_N}{\theta} \right\} dq_1 \dots dq_N,$$

где

$$U_N = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|q_i - q_j|)$$

потенциальная энергия системы, q_1, \dots, q_N в отличие от q^1, \dots, q^N — координаты фиксированных молекул, необходимо последовательно отыскать функции F_{sk} .

Рассмотрим следующую сумму:

$$F_{0k} + \int_{v_1} F_{1k}(q) dq + \frac{1}{2} \int_{v_1} \int_{v_1} F_{2k}(q^1, q^2) dq^1 dq^2 + \dots + \frac{1}{k!} \int_{v_1} \dots \int_{v_1} F_{kk}(q^1, \dots, q^k) dq^1 \dots dq^k. \tag{10}$$

Число членов в сумме (10) значительно меньше N , так как значение k — члена суммы достаточно быстро убывает с ростом номера k . Действительно, вероятность встретить в молекулярном объеме v k частиц, где k достаточно большое число, становится чрезвычайно малой величиной.

Введенные функции распределения F_{sk} нормируются так, что указанная сумма (10) равна единице. Это следует из того, что последняя равна

$$\int_V \dots \int_V D_N(q_1, \dots, q_N) dq_1 \dots dq_N = 1 \tag{11}$$

Согласно определениям [1]

$$F_{sk}(q^1, \dots, q^s) = N! \sum_{p_1=0}^{[N-s/k]} \sum_{p_2=0}^{[N-s/k-1]} \dots \sum_{p_{k-1}=0}^{[N-s/2]} \frac{1}{(k!)^{p_1} [(k-1)!]^{p_2} \dots} \int_{v_i} \dots (k) \int_{v_i} \dots \int_{v_j} \dots (k) \int_{v_j} \dots \int_{v_\xi} D_N dq_{s+1} \dots dq_N \tag{12}$$

$i \neq j \neq \dots \neq \xi \quad i, j, \dots = 2, 3, \dots, N$
 $p_1 k + p_2 (k-1) + \dots = N - s,$

k — число интегрирований с одинаковыми пределами, p_1 — число k — кратных интегрирований (при разных пределах), C — число членов суммы, означающее возможное число физически различных размещений частиц в $N-1$ ячейках так, чтобы в p_1 ячейках было по k частиц, в p_2 ячейках по $k-1$ частиц и т. д.

$$C = C_{N-1}^{p_1 k + p_2 (k-1) + \dots + s-1}$$

Подставим интегралы (12) в сумму (10). Тогда получим выражение:

$$N! \sum_{p_1=0}^C \sum_{p_{k-1}=0}^{[N/k]} \dots \sum_{p_{k-1}=0}^{[N/2]} \frac{1}{(k!)^{p_1} \dots} \int_{v_i} \dots (k) \int_{v_i} \dots \int_{v_j} \dots (k) \int_{v_j} \dots \int_{v_e} \dots (k-1) \int_{v_e} \dots \int_{v_\xi} \dots (k-1) \int_{v_\xi} \dots \int_{v_s} D_N dq_1 \dots dq_N. \quad (13)$$

Из последней суммы видно, что каждая частица одна, а также в комбинациях с двумя, тремя $(k-1)$ частицами побывает в объеме v , а это значит, что указанная сумма равна интегралу (11).

Функции распределения F_{sk} определялись путем интегрирования функции D_N . Каждая функция F_{sk} , входящая в сумму (10), содержит множителем конфигурационный интеграл Q_N^{-1} , так как $D_N = Q_N^{-1} \exp \{-U_N / \theta\}$. Тогда Q_N вычисляем как нормирующий множитель в сумме (10).

Так, например, при сверхвысоких давлениях газа, если учитывать только одноарную функцию распределения

$$F_{11} = F_{11(0)} + (v - v_0) F_{11(1)} + \dots$$

и полагая $F_{sk} = 0$ при $s, k > 1$ конфигурационный интеграл будет равен

$$Q_N = \int_v F_{11}(q) dq = \int_v F_{11(0)} dq + (v - v_0) \int_v F_{11(1)} dq + \dots \quad (14)$$

Выводы

1. Ранее полученные интегро-дифференциальные уравнения, определяющие частичные статистические функции распределения для молекул конденсированных систем, допускают выделение малого параметра.

2. Отыскание искоемых функций распределения возможно в виде разложений по малому параметру.

3. Показано, что по известным частичным функциям распределения можно вычислить конфигурационный интеграл системы.

Белорусский лесотехнический
институт
Минск

Поступила
14.X.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Ротт, Ж. физ. химии, **31**, 1468, 1957.
2. J. de Boer, Proc. Roy. Soc., **A1120**, 4, 1952.
3. Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, Гостехиздат, 1946.