

Академия наук БССР
Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова

Э.Т. Брук-Левинсон, Л.А. Ротт

СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ
И СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ РЕАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ
НА ОСНОВЕ СТАРШИХ ПРИБЛИЖЕНИЙ
МЕТОДА УСЛОВНЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ

П р е п р и н т № 23

Минск 1984

Академия наук БССР
Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова

Э.Т. Брук-Левинсон, Л.А. Ротт

СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНЫХ
СВОЙСТВ РЕАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ СТАРШИХ ПРИБЛИЖЕНИЙ
МЕТОДА УСЛОВНЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ

П р е п р и н т № 23

Минск 1984

Проведено обобщение статистического метода условных распределений, в котором объем ячейки теории определяется самосогласованно из условия экстремальности свободной энергии. Построен общий формализм для произвольного приближения, включающий процедуру замыкания и вывод нелинейных интегральных уравнений для потенциалов средних сил. Произвольное приближение характеризуется максимальным числом заполнения отдельной ячейки. Показано, что, как и исходный вариант теории, обобщенный подход само- и термодинамически согласован. На основе младших приближений теории построена статистическая теория кристалла с точечными дефектами. Обсуждается возможность применения теории к кристаллу, содержащему дефекты высших размерностей.

A generalized form of the statistical method of conditional distributions has been developed in which the cell volume is defined in a self-consistent manner by Helmholtz free energy minimum condition. The general formalism is formulated for an arbitrary approximation, characterized by the maximum number of particles a separate cell may contain, including the closing procedure and nonlinear integral equations for mean force potentials. It is shown that just the original theory the approach developed is self- and thermodynamically consistent. On the basis of the junior approximations of the method, a statistical mechanical theory of crystals with point defects is formulated. The possibility of the theory applications to crystals with linear, two- and three-dimensional defects is discussed.



В в е д е н и е

Статистический метод коррелятивных функций условных распределений строится как последовательность приближений, в которых наряду с состояниями групп отдельных частиц описываются состояния всей N — частичной системы /1/. Основная идея метода реализуется следующим образом: полный объем системы разбивается на ячейки, число которых равно числу частиц, и для описания состояний системы вводится цепочка частичных функций распределения, задающих плотности вероятности для групп частиц, находящихся в некоторых ячейках. При этом максимальное число частиц, которое может содержать каждая ячейка, в данном приближении зафиксировано: это ограничение характеризует данное приближение теории и делает вероятности, определяемые функциями распределения, условными.

Уже в первом приближении, когда каждая ячейка содержит по одной частице, такой подход дал возможность статистически описать все фазовые переходы первого рода в простой молекулярной системе /2/, что фактически впервые позволило утвердительно ответить на вопрос, содержатся ли в формализме Гиббса все фазовые переходы первого рода.

Дальнейшее развитие метода показало, что он может быть применен для построения статистической теории кристаллического состояния /3-5/, неоднородных систем /6,7/, автокорреляционных функций /8,9/ и многих других актуальных физических задач (см. /1/).

При попытке применить схему условных распределений к крис-

таллу с простейшими точечными дефектами - вакансиями (дефектами Шоттки) выяснилось, что метод нуждается в определенной модификации. В частности, при этом пришлось отказаться от равенства чисел частиц и ячеек; число ячеек стало свободным параметром теории, определяемым из требования экстремальности свободной энергии системы /10-12/. В цитированных работах /10-12/ было построено младшее приближение теории, в котором каждая ячейка может быть пустой либо содержать одну частицу.

Обобщение подхода с несовпадающими числами частиц и ячеек на случай, когда максимальное число заполнения ячейки равно произвольному числу K (K - целое положительное число), является нетривиальной задачей, а его результаты могут найти применение для построения иерархии статистических моделей, пригодных для описания реальных кристаллов, содержащих точечные (вакансии, внедрения и их малые кластеры), одномерные (дислокации), двумерные (границы зерен, трещины) и трехмерные (поры) дефекты. Такому обобщению и посвящена настоящая работа.

В первой части строится статистическая схема для бинарной системы фиктивных и реальных частиц, с помощью которой удастся естественным образом ввести в теорию пустые ячейки. Во второй части вводится процедура замыкания бесконечной цепочки уравнений, основанная на разложении потенциалов средних сил на неприводимые части, и получены системы интегральных уравнений для этих потенциалов.

В третьей части с помощью уравнения Гиббса-Гельмгольца получены выражения для конфигурационного интеграла и свободной энергии бинарной системы и доказывается термодинамическая согласованность теории. В четвертой - с помощью параметров включения взаимодействия производится переход от двухкомпонентной смеси фиктивных и реальных частиц к однокомпонентной системе, содержащей только реальные частицы. Здесь же определяются концентрации - доли общего числа ячеек, характеризующихся данным числом заполнения и содержащих соответствующие числа частиц - от нуля до K .

Наконец, в пятой рассмотрены применения к равновесному кристаллу с точечными дефектами и обсуждаются возможности применения теории к реальному кристаллу с дефектами высших размерностей.

I. Бинарная система фиктивных и реальных частиц

Рассмотрим бинарную систему, содержащую $\mathcal{L}_0$ частиц одного сорта и $\mathcal{L}_1$ - другого. Как и числа частиц, все прочие величины будут иметь индексы сортов 0 и 1. Примем, что потенциальная энергия системы может быть без ущерба для общности представлена суммой парных аддитивных взаимодействий (обобщение на случай многочастичных сил не вызывает принципиальных затруднений):

$$U(1_0, 2_0, \mathcal{L}_0, 1_1, 2_1, \dots, \mathcal{L}_1; \xi) = \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu=0}^1 \sum_{i=j}^{\mathcal{L}_\mu} \sum_{j'=1}^{\mathcal{L}_\nu} \xi_\mu \xi_\nu \Phi(i_\mu, j_\nu). \quad (1)$$

Здесь i_μ - координата частицы с номером сорта μ , штрих у суммы означает, что $i_\mu \neq i_\nu$ при $\mu = \nu$, а параметры включения взаимодействия определяются соотношениями

$$\xi_\mu = \begin{cases} 0 & , \quad \mu = 0, \\ 1 & , \quad \mu = 1, \end{cases} \quad (2)$$

которые, однако, будут использованы в явном виде на последнем этапе, после построения замкнутой статистической схемы.

Разделим полный объем системы V на $\mathcal{L} = (\mathcal{L}_0 + \mathcal{L}_1)/K$ ячеек объемом $w_i = KV/(\mathcal{L}_0 + \mathcal{L}_1)$ ($i=1, 2, \dots, \mathcal{L}$) и будем учитывать только такие состояния системы, в которых каждая ячейка содержит по K произвольных частиц.

Интегрированием конфигурационной части функции распределения канонического ансамбля Гиббса можно определить последовательность "родовых" функций распределения $1/F_i(i_{\mu_1}, i_{\mu_2}, \dots, i_{\mu_K})$, $F_{ij}(j_{\mu_1}, j_{\mu_2}, \dots, j_{\mu_K}, j_1, j_2, \dots, j_K)$, $F_{ije}(i_{\mu_1}, i_{\mu_2}, \dots, i_{\mu_K}, j_1, j_2, \dots, j_K, e_1, e_2, \dots, e_K)$ и т.д. Эти функции являются плотностями вероятности обнаружить соответствующие произвольные частицы около точек $i_{\mu_1}, i_{\mu_2}, \dots, i_{\mu_K} \in w_i$; $j_1, j_2, \dots, j_K \in w_j$; $e_1, e_2, \dots, e_K \in w_e$ и т.д. Для сокращения записи введем обозначения: $i_{\mu_1}, i_{\mu_2}, \dots, i_{\mu_K} \equiv \{i_{\mu_K}\}$, $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_K \equiv \{\mu_K\}$. Определим также интегральный оператор

$$I_{\{\mu_K\}}^{(i)} = \sum_{\{\mu_K\}=0}^1 (1/C_K^{\mu_K}) \int (d i_{\mu_1}/w_{\mu_1}) \int (d i_{\mu_2}/w_{\mu_2}) \dots \int (d i_{\mu_K}/w_{\mu_K}), \quad (3)$$

где $M_K = \sum_{\mu_K} \mu_K$, $C_K^{\mu_K}$ - число размещений из K по M_K ; интегрирование здесь и далее ведется по объему ячейки, а величины

$$w_{\mu_s} = \begin{cases} w, & \mu_s = 0, \\ 1, & \mu_s = 1 \end{cases} \quad (4)$$

введены для сохранения правильной размерности всех величин при выключении взаимодействия фиктивных частиц.

Перечисленные выше функции удовлетворяют вероятностным соотношениям, следующим из их определений:

$$I_{\{\mu_k\}}^{(i)} F_i(\{\mu_k\}) = 1, \quad (5)$$

$$F_i(\{\mu_k\}) = I_{\{\nu_k\}}^{(j)} F_{ij}(\{\mu_k\}, \{\nu_k\}), \quad (6)$$

$$F_{ij}(\{\mu_k\}, \{\nu_k\}) = I_{\{\lambda_k\}}^{(e)} F_{ije}(\{\mu_k\}, \{\nu_k\}, \{\lambda_k\}). \quad (7)$$

Цепочка уравнений (5)–(7) продолжается, в принципе, до бесконечности. Для иллюстрации подхода ограничимся первыми приведенными уравнениями (6) и (7) (уравнение (5) представляет собой условие нормировки).

С помощью потенциалов средних сил (ПСС) функции, входящие в уравнения (5)–(7), можно представить в виде [1, 13/

$$F_i(\{\mu_k\}) = (n_{\{\mu_k\}} / Q_{\{\mu_k\}}^{(i)}) \exp \{-\beta [U(\{\mu_k\}) + \varphi_i(\{\mu_k\})]\}, \quad (8)$$

$$F_{ij}(\{\mu_k\}, \{\nu_k\}) = [n_{\{\mu_k\}} n_{\{\nu_k\}} / (Q_{\{\mu_k\}}^{(i)} Q_{\{\nu_k\}}^{(j)})] \times \\ \times \exp \{-\beta [U(\{\mu_k\}, \{\nu_k\}) + \varphi_{ij}(\{\mu_k\}, \{\nu_k\})]\}, \quad (9)$$

$$F_{ije}(\{\mu_k\}, \{\nu_k\}, \{\lambda_k\}) = [n_{\{\mu_k\}} n_{\{\nu_k\}} n_{\{\lambda_k\}} / (Q_{\{\mu_k\}}^{(i)} Q_{\{\nu_k\}}^{(j)} Q_{\{\lambda_k\}}^{(e)})] \times$$

$$\times \exp \{-\beta [U(\{i_{\mu k}\}, \{j_{\nu k}\}, \{l_{\lambda k}\}) + \varphi_{ijl}(\{i_{\mu k}\}, \{j_{\nu k}\}, \{l_{\lambda k}\})]\}. \quad (10)$$

Здесь β - обратная температура, U - потенциальная энергия группы частиц, координаты которых указаны в качестве аргументов U , имеющей ту же структуру, что и полная энергия системы (1).

Величины $Q_{\{\mu k\}}^{(i)}$ определяются соотношением

$$Q_{\{\mu k\}}^{(i)} = \int_i (di_{\mu_1}/w_{\mu_1}) \int_i (di_{\mu_2}/w_{\mu_2}) \dots \int_i (di_{\mu_k}/w_{\mu_k}) \times \exp \{-\beta [U(\{i_{\mu k}\}) + \varphi_i(\{i_{\mu k}\})]\}, \quad (11)$$

а подстановка (8) в (5) дает

$$\sum_{\{\mu k\}=0}^1 n_{\{\mu k\}} / C_K^{M_K} = 1. \quad (12)$$

Отдельные члены в последней сумме представляют собой вероятности того, что в ячейке содержится набор частиц, определяемый символом $\{\mu k\}$. Так, величина $n_{00\dots 0}$ есть вероятность того, что ячейка содержит K частиц сорта 0; $n_{100\dots 0}$ - вероятность того, что в ячейке имеется одна частица сорта 1 и $K-1$ частиц сорта 0 и т.д.

Входящие в (8)-(10) ПСС являются суммами вида

$$\varphi_i(\{i_{\mu k}\}) = \sum_{m=i}^2 \varphi_{i,m}(\{i_{\mu k}\}), \quad (13)$$

$$\varphi_{ij}(\{i_{\mu k}\}, \{j_{\nu k}\}) = \sum_{m=i,j}^2 \varphi_{ij,m}(\{i_{\mu k}\}, \{j_{\nu k}\}), \quad (14)$$

$$\varphi_{ijl}(\{i_{\mu k}\}, \{j_{\nu k}\}, \{l_{\lambda k}\}) = \sum_{m=i,j,l}^2 \varphi_{ijl,m}(\{i_{\mu k}\}, \{j_{\nu k}\}, \{l_{\lambda k}\}). \quad (15)$$

Отдельные члены сумм в правых частях этих равенств определяются в свою очередь выражениями

$$\nabla_{i_{\mu_s}} \varphi_{i,m}(\{i_{\mu_k}\}) = I_{\{\sigma_k\}}^{(m)} \nabla_{i_{\mu_s}} U(i_{\mu_s}, \{m_{\sigma_k}\}) F_{im}(\{i_{\mu_k}\}, \{m_{\sigma_k}\}) / F_i(\{i_{\mu_k}\}), \quad (16)$$

$$\nabla_{i_{\mu_s}} \varphi_{ij,m}(\{i_{\mu_k}\}, \{j_{\nu_k}\}) = I_{\{\sigma_k\}}^{(m)} \nabla_{i_{\mu_s}} U(i_{\mu_s}, \{m_{\sigma_k}\}) \times \\ \times F_{ijm}(\{i_{\mu_k}\}, \{j_{\nu_k}\}, \{m_{\sigma_k}\}) / F_{ij}(\{i_{\mu_k}\}, \{j_{\nu_k}\}), \quad (17)$$

$$\nabla_{i_{\mu_s}} \varphi_{ij\ell,m}(\{i_{\mu_k}\}, \{j_{\nu_k}\}, \{\ell_{\lambda_k}\}) = I_{\{\sigma_k\}}^{(m)} \nabla_{i_{\mu_s}} U(i_{\mu_s}, \{m_{\sigma_k}\}) \times \\ \times F_{ij\ell m}(\{i_{\mu_k}\}, \{j_{\nu_k}\}, \{\ell_{\lambda_k}\}, \{m_{\sigma_k}\}) / F_{ij\ell}(\{i_{\mu_k}\}, \{j_{\nu_k}\}, \{\ell_{\lambda_k}\}), \quad (18)$$

$$i_{\mu_s} \in \{i_{\mu_k}\},$$

из которых и можно заключить, что величины φ имеют смысл потенциалов средних сил. Потенциальный характер средних сил следует из их определений и может быть доказан строго, как это было сделано для младшего приближения при $K=1/13$.

2. Замыкание цепочки уравнений на основе разложения ПСС на неприводимые части и интегральные уравнения

Как и во всякой иерархии частичных функций распределения, извлечение конкретных результатов в предлагаемой схеме связано с использованием приближений, на основе которых можно замкнуть цепочку уравнений и рассчитать функции распределения. Применим здесь для этой цели метод потенциалов средних сил /1/ в том его варианте, который предусматривает разложение ПСС на неприводимые части /5/, модифицировав его применительно к потребностям схемы

с произвольным K .

При учете K -частичного заполнения ячеек следует различать межячеечные и межчастичные корреляции.

Определим межячеечную неприводимую часть (НЧ) потенциала средней силы как разность между этим потенциалом и НЧ всех младших ПСС, определяющих корреляции между группами частиц, принадлежащих разным ячейкам, причем НЧ одноячеечного потенциала $\varphi_{i,m}(\{i_{\mu k}\})$ является сам этот потенциал.

В частности, НЧ потенциала $\varphi_{ij,m}(\{i_{\mu k}\}, \{j_{\nu k}\})$ есть величина

$$\begin{aligned} \omega_{ij,m}(\{i_{\mu k}\}, \{j_{\nu k}\}) = & \varphi_{ij,m}(\{i_{\mu k}\}, \{j_{\nu k}\}) - \\ & - \varphi_{i,m}(\{i_{\mu k}\}) - \varphi_{j,m}(\{j_{\nu k}\}), \end{aligned} \quad (19)$$

а потенциала $\varphi_{ij\ell,m}(\{i_{\mu k}\}, \{j_{\nu k}\}, \{\ell_{\lambda k}\})$ - величина

$$\begin{aligned} \omega_{ij\ell,m}(\{i_{\mu k}\}, \{j_{\nu k}\}, \{\ell_{\lambda k}\}) = & \varphi_{ij\ell,m}(\{i_{\mu k}\}, \{j_{\nu k}\}, \{\ell_{\lambda k}\}) - \\ & - \omega_{ij,m}(\{i_{\mu k}\}, \{j_{\nu k}\}) - \omega_{i\ell,m}(\{i_{\mu k}\}, \{\ell_{\lambda k}\}) - \omega_{j\ell,m}(\{j_{\nu k}\}, \\ & \{\ell_{\lambda k}\}) - \varphi_{i,m}(\{i_{\mu k}\}) - \varphi_{j,m}(\{j_{\nu k}\}) - \varphi_{\ell,m}(\{\ell_{\lambda k}\}) \end{aligned} \quad (20)$$

и т.д.

Разложение ПСС на межчастичные неприводимые части будет рассмотрено ниже.

Данное определение НЧ ПСС последовательно распространяется на ПСС, определяющие межячеечные корреляции всех порядков.

С помощью неприводимых частей (19), (20) функции (9), (10) можно представить в виде:

$$F_{ij}(\{i_{\mu k}\}, \{j_{\nu k}\}) = \exp \{ \beta [\varphi_{ij}(\{i_{\mu k}\}) + \varphi_{ji}(\{j_{\nu k}\}) -$$

$$- \bar{U}(\{i_{\mu k}\}, \{j_{\nu k}\}) - \omega_{ij}(\{i_{\mu k}\}, \{j_{\nu k}\})] \} F_i(\{i_{\mu k}\}) F_j(\{j_{\nu k}\}), \quad (21)$$

$$F_{ij} e(\{i_{\mu k}\}, \{j_{\nu k}\}, \{e_{\lambda k}\}) = \exp \{ \beta [\omega_{ij} e(\{i_{\mu k}\}, \{j_{\nu k}\}) + \\ + \omega_{ie} e(\{i_{\mu k}\}, \{e_{\lambda k}\}) + \omega_{je} e(\{j_{\nu k}\}, \{e_{\lambda k}\}) - \omega_{ije}(\{i_{\mu k}\}, \{j_{\nu k}\}, \{e_{\lambda k}\})] \} \times \\ \times F_{ij}(\{i_{\mu k}\}, \{j_{\nu k}\}) F_{ie}(\{i_{\mu k}\}, \{e_{\lambda k}\}) F_{je}(\{j_{\nu k}\}, \{e_{\lambda k}\}) \\ \frac{F_i(\{i_{\mu k}\}) F_j(\{j_{\nu k}\}) F_e(\{e_{\lambda k}\})}{}, \quad (22)$$

где

$$\bar{U}(\{i_{\mu k}\}, \{j_{\nu k}\}) = U(\{i_{\mu k}\}, \{j_{\nu k}\}) - U(\{i_{\mu k}\}) - U(\{j_{\nu k}\}). \quad (23)$$

Цепочку уравнений можно теперь замкнуть, если пренебречь неприводимыми частями, начиная с НЧ определенного порядка. В частности, в младшем приближении следует отбросить все неприводимые части:

$$\omega_{ij, m}(\{i_{\mu k}\}, \{j_{\nu k}\}) = \omega_{ije, m}(\{i_{\mu k}\}, \{j_{\nu k}\}, \{e_{\lambda k}\}) = 0, \quad (24)$$

причем последнее равенство предполагает, что равны нулю и НЧ всех ПСС высших порядков.

Подстановка (21) с учетом (24) в точное равенство (6) приводит к системе нелинейных интегральных уравнений для ПСС:

$$\exp \{ -\beta \varphi_{ij}(\{i_{\mu k}\}) \} = I_{j_{\nu k}}^{(j)} \exp \{ \beta [\varphi_{ji}(\{j_{\nu k}\}) - \\ - \bar{U}(\{i_{\mu k}\}, \{j_{\nu k}\})] \} F_j(\{j_{\nu k}\}). \quad (25)$$

Выражение (21) при $\omega_{ij}(\{i_{\mu_k}\}, \{j_{\nu_k}\}) = 0$ обобщает квази-химическое приближение /14/ на K -частичное заполнение ячеек.

Действительно, стандартное квазихимическое приближение (приближение Бете-Пайерлса) представляет собой приближение парных кластеров. При $\omega_{ij}(\{i_{\mu_k}\}, \{j_{\nu_k}\}) = 0$ выражение для двухъячеечной функции также отражает бинарные корреляции между двумя ячейками (высшие корреляции между ячейками в этом приближении отбрасываются), но в отличие от теории упорядочивающихся систем, где "элементарной" составной частью кластера является одна частица, здесь такой "элементарной" частью выступает ячейка, содержащая K частиц. Таким образом, младшее приближение теории действительно описывает парные кластеры, образованные ячейками; отличие же состоит в том, что при этом удерживаются все внутриячейные корреляции.

В следующем приближении нужно положить

$$\begin{aligned} \omega_{ij,m}(\{i_{\mu_k}\}, \{j_{\nu_k}\}) &\neq 0, \\ \omega_{ij,\ell,m}(\{i_{\mu_k}\}, \{j_{\nu_k}\}, \{\ell_{\lambda_k}\}) &= 0, \end{aligned} \quad (26)$$

в результате чего получим новую систему интегральных уравнений для $\varphi_{i,m}(\{i_{\mu_k}\})$ и $\omega_{ij,m}(\{i_{\mu_k}\}, \{j_{\nu_k}\})$:

$$\begin{aligned} \exp\{-\beta \varphi_{ij}(\{i_{\mu_k}\})\} &= I_{\{i_{\nu_k}\}}^{(j)} \exp\{\beta [\varphi_{j,i}(\{j_{\nu_k}\}) - \\ &- \bar{U}(\{i_{\mu_k}\}, \{j_{\nu_k}\}) - \omega_{ij}(\{i_{\mu_k}\}, \{j_{\nu_k}\})]\} F_j(\{j_{\nu_k}\}), \\ \exp\{-\beta [\varphi_{i,m}(\{i_{\mu_k}\}) + \varphi_{j,m}(\{j_{\nu_k}\}) + \omega_{ij,m}(\{i_{\mu_k}\}, \{j_{\nu_k}\})]\} &= \\ = I_{\{\sigma_k\}}^{(m)} \exp\{\beta [\varphi_{m,i}(\{m_{\sigma_k}\}) + \varphi_{m,j}(\{m_{\sigma_k}\}) - \\ &- \omega_{i,m}(\{i_{\mu_k}\}, \{m_{\sigma_k}\}) + \omega_{m,j}(\{i_{\mu_k}\}, \{m_{\sigma_k}\}) - \end{aligned}$$

$$- \omega_{jm}(\{j_{\mu k}\}, \{m_{\sigma k}\}) + \omega_{jm, i}(\{j_{\nu k}\}, \{m_{\sigma k}\}) - \\ - U(\{i_{\mu k}\}, \{j_{\nu k}\}, \{m_{\sigma k}\}) F_m(\{m_{\sigma k}\}), \quad (27)$$

где

$$\bar{U}(\{i_{\mu k}\}, \{j_{\nu k}\}, \{m_{\sigma k}\}) = U(\{i_{\mu k}\}, \{j_{\nu k}\}, \{m_{\sigma k}\}) - \\ - U(\{i_{\mu k}\}, \{j_{\nu k}\}), \quad (28)$$

$$\omega_{im}(\{i_{\mu k}\}, \{m_{\sigma k}\}) = \sum_{\ell \neq m}^{\mathcal{L}} \omega_{im, \ell}(\{i_{\mu k}\}, \{m_{\sigma k}\}). \quad (29)$$

Системы интегральных уравнений в следующих приближениях получаются по единой схеме и имеют сходную структуру с уже приведенными.

Хотя формально полученные уравнения замкнуты, в действительности они включают неизвестные пока величины $\Pi_{\{i_{\mu k}\}}$, определение которых требует привлечения условий термодинамического равновесия, для чего необходимо знать выражения для термодинамических потенциалов. Появление в теории неизвестных параметров есть следствие сокращенного описания, при котором из полного набора состояний, в принципе реализующихся в системе, отбирается часть из них, которая представляется адекватной фиксированной физической ситуации. Для того, чтобы не нарушить исходное предположение о равновесности состояния системы, необходимо согласовать значения возникших в теории параметров сокращенного описания с условием равновесия, эквивалентным требованию экстремальности соответствующего термодинамического потенциала (в данном случае – свободной энергии Гельмгольца, поскольку описание строится на основе канонического ансамбля).

3. Термодинамическая согласованность. Конфигурационный интеграл и свободная энергия

Для установления вида свободной энергии и конфигурационного интеграла воспользуемся приемом /I/, смысл которого состоит в том, чтобы сначала рассчитать внутреннюю энергию системы, а затем сравнением с уравнением Гиббса-Гельмгольца

$$\langle U \rangle = \nabla_{\beta} \beta F, \quad (30)$$

где F - свободная энергия Гельмгольца, $\nabla_{\beta} \equiv \partial / \partial \beta$, установить вид свободной энергии.

Подставим выражение (6) для одноячеечной функции в условие нормировки (5):

$$I_{\{i_{\mu k}\}}^{(i)} I_{\{j_{\nu k}\}}^{(j)} F_{ij}(\{i_{\mu k}\}, \{j_{\nu k}\}) = 1. \quad (31)$$

Воспользуемся выражением (22) для двухячеечной функции и продифференцируем затем (31) по β при постоянных значениях $V, \mathcal{L}, W, n_{\{i_{\mu k}\}}$. В результате получим

$$\begin{aligned} & I_{\{i_{\mu k}\}}^{(i)} \{ \nabla_{\beta} \beta \varphi_{ij}(\{i_{\mu k}\}) F_i(\{i_{\mu k}\}) + \nabla_{\beta} F_i(\{i_{\mu k}\}) \times \\ & \times \exp \{ \beta \varphi_{ij}(\{i_{\mu k}\}) \} I_{\{j_{\nu k}\}}^{(j)} \exp \{ \beta [\varphi_{ji}(\{j_{\nu k}\}) - \\ & - \bar{U}(\{i_{\mu k}\}, \{j_{\nu k}\})] \} \cdot F_j(\{j_{\nu k}\}) + \left(\begin{smallmatrix} i \longleftrightarrow j \\ \{i_{\mu k}\} \longleftrightarrow \{j_{\nu k}\} \end{smallmatrix} \right) \} = \\ & = \langle \bar{U}(\{i_{\mu k}\}, \{j_{\nu k}\}) \rangle + \langle \nabla_{\beta} \beta \omega_{ij}(\{i_{\mu k}\}, \{j_{\nu k}\}) \rangle, \end{aligned} \quad (32)$$

где символ в круглых скобках замещает слагаемое, отличающееся от первого перестановкой указанных индексов, а угловые скобки означают усреднение с помощью соответствующей функции распределения и суммирование по всем сортам всех частиц.

Привлекая интегральное уравнение (24), преобразуем (32) к

виду

$$I_{\{\mu_k\}}^{(i)} \{ \nabla_\beta \beta \varphi_{i,j}(\{i_{\mu_k}\}) F_i(\{i_{\mu_k}\}) + \nabla_\beta F_i(\{i_{\mu_k}\}) \} + \left(\overset{i}{\{\mu_k\}} \longleftrightarrow \overset{j}{\{\nu_k\}} \right) = \\ = \langle \bar{U}(\{i_{\mu_k}\}, \{j_{\nu_k}\}) \rangle + \langle \nabla_\beta \beta \omega_{ij}(\{i_{\mu_k}\}, \{j_{\nu_k}\}) \rangle. \quad (33)$$

Имеем, что согласно (5)

$$I_{\{\mu_k\}}^{(i)} \nabla_\beta F_i(\{i_{\mu_k}\}) = \nabla_\beta I_{\{\mu_k\}}^{(i)} F_i(\{i_{\mu_k}\}) = \nabla_\beta 1 = 0, \quad (34)$$

откуда следует, что

$$\langle \bar{U}(\{i_{\mu_k}\}, \{j_{\nu_k}\}) \rangle = I_{\{\mu_k\}}^{(i)} \nabla_\beta \beta \varphi_{i,j}(\{i_{\mu_k}\}) F_i(\{i_{\mu_k}\}) + \\ + \left(\overset{i}{\{\mu_k\}} \longleftrightarrow \overset{j}{\{\nu_k\}} \right) - \langle \nabla_\beta \beta \omega_{ij}(\{i_{\mu_k}\}, \{j_{\nu_k}\}) \rangle. \quad (35)$$

Просуммируем полученное равенство по i и j :

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{\infty} \langle \bar{U}(\{i_{\mu_k}\}, \{j_{\nu_k}\}) \rangle = \\ = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\infty} I_{\{\mu_k\}}^{(i)} \nabla_\beta \beta \varphi_i(\{i_{\mu_k}\}) F_i(\{i_{\mu_k}\}) + \left(\overset{i}{\{\mu_k\}} \longleftrightarrow \overset{j}{\{\nu_k\}} \right) - \\ - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{\infty} \langle \nabla_\beta \beta \omega_{ij}(\{i_{\mu_k}\}, \{j_{\nu_k}\}) \rangle. \quad (36)$$

С учетом явного вида (8) для функции $F_i(\{i_{\mu_k}\})$ имеем

$$I_{\{\mu_k\}}^{(i)} \nabla_\beta \beta \varphi_i(\{i_{\mu_k}\}) F_i(\{i_{\mu_k}\}) = - \sum_{\{\mu_k\}=0}^1 \nabla_\beta \ln [Q_{\{\mu_k\}}^{(i)}] n_{\{\mu_k\}} K_{\mu_k}^{n_{\mu_k}} - \\ - \langle U(\{i_{\mu_k}\}) \rangle. \quad (37)$$

Подставляя (37) в (36), получаем

$$\frac{1}{2} \sum'_{i,j=1} \langle U(\{i_{\mu_k}\}, \{j_{\nu_k}\}) \rangle = -\nabla \ln \prod_{i=1}^2 \prod_{\{j_{\nu_k}=0}^1 [Q_{\{j_{\nu_k}\}}^{(i)}]^{n_{\{j_{\nu_k}\}} / C_k^{M_k}} - \frac{1}{2} \sum'_{i,j=1} \langle \nabla \beta \omega_{ij}(\{i_{\mu_k}\}, \{j_{\nu_k}\}) \rangle. \quad (38)$$

Левая часть этого равенства представляет собой внутреннюю энергию системы. Сравнивая (38) с (30), можно заключить, что величина

$$F = -\beta^{-1} \ln \left\{ C \cdot \prod_{i=1}^2 \prod_{\{j_{\nu_k}=0}^1 [Q_{\{j_{\nu_k}\}}^{(i)}]^{n_{\{j_{\nu_k}\}} / C_k^{M_k}} \right\} \quad (39)$$

является свободной энергией Гельмгольца рассматриваемой системы (здесь C — постоянная, не зависящая явно от температуры) при условии, что

$$\sum'_{i,j=1} \langle \nabla \beta \omega_{ij}(\{i_{\mu_k}\}, \{j_{\nu_k}\}) \rangle = 0. \quad (40)$$

Покажем, что равенство (40) выполняется точно. Для этого воспользуемся условием нормирования для функции (10):

$$I_{\{i_{\mu_k}\}}^{(1)} I_{\{j_{\nu_k}\}}^{(j)} I_{\{l_{\lambda_k}\}}^{(l)} F_{ijl}(\{i_{\mu_k}\}, \{j_{\nu_k}\}, \{l_{\lambda_k}\}) = 1. \quad (41)$$

Продифференцируем (41) по β с учетом представления функции (22):

$$I_{\{i_{\mu_k}\}}^{(1)} I_{\{j_{\nu_k}\}}^{(j)} I_{\{l_{\lambda_k}\}}^{(l)} \{ \nabla \ln [F_{ij}(\{i_{\mu_k}\}, \{j_{\nu_k}\}) F_{il}(\{i_{\mu_k}\}, \{l_{\lambda_k}\}) F_{jl}(\{j_{\nu_k}\}, \{l_{\lambda_k}\})] \cdot \\ \cdot [F_i(\{i_{\mu_k}\}) F_j(\{j_{\nu_k}\}) F_l(\{l_{\lambda_k}\})]^{-1} + \nabla \beta [\omega_{ijl}(\{i_{\mu_k}\}, \{j_{\nu_k}\}) + \omega_{ilj}(\{i_{\mu_k}\}, \{l_{\lambda_k}\}) + \\ + \omega_{jli}(\{j_{\nu_k}\}, \{l_{\lambda_k}\}) - \omega_{ije}(\{i_{\mu_k}\}, \{j_{\nu_k}\}, \{l_{\lambda_k}\})] \} F_{ijl}(\{i_{\mu_k}\}, \{j_{\nu_k}\}, \{l_{\lambda_k}\}) = 0. \quad (42)$$

Рассмотрим первое слагаемое этого равенства:

$$I_{\{i_{\mu_k}\}}^{(1)} I_{\{j_{\nu_k}\}}^{(j)} \nabla \ln F_{ij}(\{i_{\mu_k}\}, \{j_{\nu_k}\}) I_{\{l_{\lambda_k}\}}^{(l)} F_{ijl}(\{i_{\mu_k}\}, \{j_{\nu_k}\}, \{l_{\lambda_k}\}) =$$

$$\begin{aligned}
&= I_{\{\mu_k\}}^{(i)} I_{\{\nu_k\}}^{(j)} [\nabla_\beta \ln F_{ij}(\{i_{\mu_k}\}, \{j_{\nu_k}\})] F_{ij}(\{i_{\mu_k}\}, \{j_{\nu_k}\}) = \\
&= \nabla_\beta I_{\{\mu_k\}}^{(i)} I_{\{\nu_k\}}^{(j)} F_{ij}(\{i_{\mu_k}\}, \{j_{\nu_k}\}) = \nabla_\beta 1 = 0.
\end{aligned} \quad (43)$$

Таким образом,

$$\begin{aligned}
\langle \nabla_\beta \beta [\omega_{ij, l}(\{i_{\mu_k}\}, \{j_{\nu_k}\}) + \omega_{il, j}(\{i_{\mu_k}\}, \{l_{\lambda_k}\}) + \omega_{je, i}(\{j_{\nu_k}\}, \{l_{\lambda_k}\})] \rangle = \\
= \langle \nabla_\beta \beta \omega_{ij, l}(\{i_{\mu_k}\}, \{j_{\nu_k}\}, \{l_{\lambda_k}\}) \rangle.
\end{aligned} \quad (44)$$

Просуммируем это равенство по всем i, j и l ($i \neq j \neq l$):

$$\sum_{i, j=1}^{\mathcal{L}'} \langle \nabla_\beta \beta \omega_{ij}(\{i_{\mu_k}\}, \{j_{\nu_k}\}) \rangle = \frac{1}{3} \sum_{i, j, l=1}^{\mathcal{L}'} \langle \nabla_\beta \beta \omega_{ij, l}(\{i_{\mu_k}\}, \{j_{\nu_k}\}, \{l_{\lambda_k}\}) \rangle. \quad (45)$$

Цепочка равенств такой же структуры связывает производные по β неприводимых частей и ПСС высшего порядка вплоть до $(\mathcal{L}_0' + \mathcal{L}_1')$ -частичного. Это означает, что вся цепочка равенств (45) обращается в нуль, поскольку тождественно равны нулю как $(\mathcal{L}_0' + \mathcal{L}_1')$ -частичный ПСС, так и его неприводимая часть.

Итак, (40) выполняется точно, а выражение (39) для свободной энергии является строгим для выбранного значения K , вне зависимости от уровня учета корреляции.

Конфигурационный интеграл, как следует из (39), имеет вид

$$Q_{\mathcal{L}_0' + \mathcal{L}_1'} = C \cdot \prod_{i=1}^{\mathcal{L}} \prod_{\{\mu_k\}=0}^1 [Q_{\{\mu_k\}}^{(i)}]^{n_{\{\mu_k\}}} / C_K^{M_K}. \quad (46)$$

Постоянную C можно определить рассматривая предел выражения (46) при $\beta \rightarrow 0$, когда оно должно переходить в выражение для конфигурационного интеграла системы не взаимодействующих частиц. В итоге

$$Q_{\mathcal{L}_0' + \mathcal{L}_1'} = \prod_{i=1}^{\mathcal{L}} \prod_{\{\mu_k\}=0}^1 \{Q_{\{\mu_k\}}^{(i)} / [M_K! (1 - M_K)!]\}^{n_{\{\mu_k\}}} / C_K^{M_K}. \quad (47)$$

Определение концентрации состояний $n_{\{j_k\}}$ произведем после перехода к однокомпонентной системе реальных частиц.

Как и во всякой статистической теории, основанной на иерархии приближений, существенным является вопрос о согласованности термодинамических характеристик рассматриваемой системы, вычисленных с помощью конфигурационного интеграла (47), с одной стороны, и с помощью функций распределения (21), (22) - с другой. Этот вопрос рассматривался для младшего приближения теории /1,15/ при $K = 1$, и было показано, что процедура замыкания цепочки, основанная на разложении потенциалов на неприводимые части, не нарушает термодинамической согласованности на уровне производных свободной энергии вплоть до второго порядка включительно.

Мы уже видели, что потенциальная часть внутренней энергии системы, рассчитанная с помощью функций распределения (21), в точности совпадает с выражением для этой величины, полученной дифференцированием свободной энергии по температуре.

Покажем теперь, что описанная процедура замыкания не нарушает согласованности термического и калорического уравнений состояния. Вычислим для этого производную по объему $\nabla_w \equiv \partial/\partial w$ от логарифма конфигурационного интеграла (47):

$$\begin{aligned} \partial \ln Q_{\mathcal{L}_0 + \mathcal{L}_1} / \partial V &= [2/(\mathcal{L}_0 + \mathcal{L}_1)] \sum_{i=1}^{\mathcal{L}} \sum_{\{j_k\}=0}^1 (n_{\{j_k\}} / C_k^{M_k}) \nabla_w \ln Q_{\{j_k\}}^{(i)} = \\ &= [2/(\mathcal{L}_0 + \mathcal{L}_1)] \sum_{i=1}^{\mathcal{L}} \left\{ \sum_{\{j_k\}=0}^1 n_{\{j_k\}} / (C_k^{M_k} w) - \beta \langle \nabla_w \varphi_i(\{j_k\}) \rangle \right\}. \quad (48) \end{aligned}$$

Эту производную можно вычислить с помощью масштабного λ -преобразования /16/ или приведением объема ячейки к единичному /14/.

Вычисляя производную в правой части (48) на основе уравнения (6), в котором использованы выражения для функций (8) и (9), получим

$$\begin{aligned} \partial \ln Q_{\mathcal{L}_0 + \mathcal{L}_1} / \partial V &= [2/(\mathcal{L}_0 + \mathcal{L}_1)] \sum_{i=1}^{\mathcal{L}} \left\{ \sum_{\{j_k\}=0}^1 n_{\{j_k\}} / (C_k^{M_k} w) - \right. \\ &\left. - I_{\{j_k\}}^{(i)} (\nabla_w \ln Q_{\{j_k\}}^{(i)}) F_{ij}(\{j_{j_k}\}, \{j_{j_k}\}) + w^{-1} I_{\{j_k\}}^{(i)} F_{ij}(\{j_{j_k}\}, \{j_{j_k}\}) - \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & - (\beta/3w) I_{\{i_{\mu k}\}}^{(i)} I_{\{j_{\nu k}\}}^{(j)} |\nabla_{\{i_{\mu k}\}} \bar{U}(\{i_{\mu k}\}, \{j_{\nu k}\})| F_{ij}(\{i_{\mu k}\}, \{j_{\nu k}\}) - \\
 & - \beta \langle \nabla_w \varphi_{ij}(\{i_{\mu k}\}, \{j_{\nu k}\}) \rangle.
 \end{aligned} \quad (49)$$

Суммируя это равенство по $j \neq i$, приведем его к форме

$$\begin{aligned}
 \partial \ln Q_{\mathcal{L}+\mathcal{L}_1} / \partial V = & \beta \{ 1/(\beta w) - (1/6V) \sum_{i,j=1}^{\mathcal{L}'} \langle i | \nabla_{\{i_{\mu k}\}} \bar{U}(\{i_{\mu k}\}, \\
 & \{j_{\nu k}\}) | \rangle - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{\mathcal{L}'} \langle \nabla_w \omega_{ij}(\{i_{\mu k}\}, \{j_{\nu k}\}) \rangle \}.
 \end{aligned} \quad (50)$$

Два первых слагаемых в правой части этого равенства составляют содержание теоремы вириала, сформулированной в терминах метода условных распределений. Покажем, что последний член в (50) в точности равен нулю. Для этого используем условия нормировки (5), (31) и соответствующее условие для трехъядерной функции, из которых следует, что

$$\begin{aligned}
 I_{\{i_{\mu k}\}}^{(i)} \nabla_w F_i(\{i_{\mu k}\}) &= -1/w, \\
 I_{\{i_{\mu k}\}}^{(i)} I_{\{j_{\nu k}\}}^{(j)} F_{ij}(\{i_{\mu k}\}, \{j_{\nu k}\}) &= -2/w, \\
 I_{\{i_{\mu k}\}}^{(i)} I_{\{j_{\nu k}\}}^{(j)} I_{\{l_{\lambda k}\}}^{(l)} F_{ijl}(\{i_{\mu k}\}, \{j_{\nu k}\}, \{l_{\lambda k}\}) &= -3/w \quad (51)
 \end{aligned}$$

и т.д.

Вместе с представлениями функций (21) и (22) это приводит к цепочке равенств

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{\mathcal{L}'} I_{\{i_{\mu k}\}}^{(i)} I_{\{j_{\nu k}\}}^{(j)} \nabla_w \omega_{ij}(\{i_{\mu k}\}, \{j_{\nu k}\}) =$$

$$= (1/3!) \sum_{ij, \ell=1}^2 I_{\{j_{\mu_k}\}}^{(1)} I_{\{j_{\nu_k}\}}^{(2)} I_{\{j_{\lambda_k}\}}^{(2)} \nabla_w \omega_{ij} e(\{j'_{\mu_k}\}, \{j'_{\nu_k}\}, \{j'_{\lambda_k}\}) = \dots = 0. \quad (52)$$

Равенство нулю цепочки соотношений (52) обусловлено тождественным равенством нулю $(\mathcal{L}_0 + \mathcal{L}_1)$ — частичной неприводимой части соответствующего потенциала. Таким образом, давление определяется выражением

$$P = \beta^{-1} \partial \ln Q_{\mathcal{L}_0 + \mathcal{L}_1} / \partial V, \quad (53)$$

что и обеспечивает согласованность термического и калорического уравнений состояния независимо от уровня замыкания цепочки при произвольном максимальном числе заполнения ячейки K .

Пользуясь схожими приемами, можно показать, что равенство

$$\nabla_{\beta}^2 \ln Q_{\mathcal{L}_0 + \mathcal{L}_1} = \langle U_{\mathcal{L}_0 + \mathcal{L}_1}^2 \rangle - \langle U_{\mathcal{L}_0 + \mathcal{L}_1} \rangle^2, \quad (54)$$

выражающее два способа расчета изохорной теплоемкости (см., например, [17]), также выполняется точно в указанном выше смысле.

Таким образом, способ замыкания цепочки уравнений для функций, основанный на разложении потенциалов средних сил на неприводимые части, обеспечивает термодинамическую согласованность теории независимо от уровня учета корреляций по крайней мере вплоть до производных термодинамических потенциалов второго порядка.

4. Переход к однокомпонентной системе реальных частиц и определение концентраций состояний

Переход от бинарной системы реальных и фиктивных частиц к однокомпонентной системе, содержащей только реальные частицы, осуществляется с помощью параметров включения взаимодействия (2) с учетом дополнительного условия (4).

Проиллюстрируем правила перехода на примере одноячеечной функции $F_i(\{j_{\mu_k}\})$, определяемой выражением (8). Прежде всего рассмотрим случай, когда в ячейке содержится K фиктивных частиц, т.е. ячейка пуста. При этом $\{j_{\mu_k}\} = 0$,

$$U(\{i_{\mu k}\})|_{\{i_{\mu k}\}=0} = 0. \quad (55)$$

Согласно (13) и (16)

$$\nabla_{i_{\mu k}} \varphi_i(\{i_{\mu k}\})|_{\{i_{\mu k}\}=0} = 0. \quad (56)$$

Последнее означает, что величина

$$\varphi_i(\{i_{\mu k}\})|_{\{i_{\mu k}\}=0} = \text{const} = \varphi_i \quad (57)$$

зависит только от термодинамических параметров.

Учитывая еще, что

$$Q_{\{i_{\mu k}\}}^{(i)}|_{\{i_{\mu k}\}=0} = \exp\{-\beta\varphi_i\} \equiv Q_0, \quad n_{i_{\mu k}}|_{\{i_{\mu k}\}=0} \equiv n_0, \quad (58)$$

для функции, являющейся вероятностью того, что ячейка i пуста, получим

$$F_i = (n_0/Q_0) \exp\{-\beta\varphi_i\}. \quad (59)$$

В термодинамическом пределе для бесконечной системы эта вероятность не зависит от номера i и $F_i \equiv n_0$. Величину

$$\varphi_i = \sum_{j=1} \varphi_{ij}, \quad (60)$$

которая определяет воздействие всей системы на пустую ячейку, можно назвать квазипотенциалом (КП), поскольку ей нельзя дать непосредственной силовой интерпретации. Ниже мы увидим, что КП определяет взаимодействие, а точнее корреляцию пустых ячеек между собой и с атомами.

Для плотности вероятности обнаружить S реальных частиц около точек $i_1, i_2, \dots, i_S \equiv \{i_S\} \in \mathcal{W}_i$ получим следующее выражение:

$$F_i(\{i_S\}) = (n_S/Q_S) \exp\{-\beta[U(\{i_S\}) + \varphi_i(\{i_S\})]\}, \quad (61)$$

где n_s - вероятность того, что ячейка i содержит s частиц ($s = 1, 2, \dots, K$).

Аналогично для плотностей вероятностей обнаружить s частиц около точек $\{i_s\} \in w_i$ и p частиц около точек $\{j_p\} \in w_j$ имеем

$$F_{ij}(\{i_s\}, \{j_p\}) = [n_s n_p / (Q_s Q_p)] \exp \{-\beta [U(\{i_s\}, \{j_p\}) + \varphi_{ij}(\{i_s\}, \{j_p\})]\} \quad (s, p = 1, 2, \dots, K), \quad (62)$$

причем

$$F_i = F_{ij} + \sum_{p=1}^K \int_j d\{j_p\} F_{ij}(\{j_p\}),$$

$$F_i(\{i_s\}) = F_{ij}(\{i_s\}) + \sum_{p=1}^K \int_j d\{j_p\} F_{ij}(\{i_s\}, \{j_p\}), \quad (63)$$

где F_{ij} - вероятность того, что ячейки i и j пусты, $F_{ij}(\{i_s\})$ - плотность вероятности того, что $\{i_s\} \in w_i$, когда ячейка j пуста, а

$$Q_s = \int_i d\{i_s\} \exp \{-\beta [U(\{i_s\}) + \varphi_i(\{i_s\})]\}. \quad (64)$$

Процедура (19) разложения ПСС и КП на неприводимые части принимает вид

$$\varphi_{ij,m} = \varphi_{i,m} + \varphi_{j,m} + \omega_{ij,m}, \quad (65)$$

$$\varphi_{ij,m}(\{i_s\}) = \varphi_{i,m}(\{i_s\}) + \varphi_{j,m} + \omega_{ij,m}(\{i_s\}), \quad (66)$$

$$\varphi_{ij,m}(\{i_s\}, \{j_p\}) = \varphi_{i,m}(\{i_s\}) + \varphi_{j,m}(\{j_p\}) + \omega_{ij,m}(\{i_s\}, \{j_p\}). \quad (67)$$

В младшем приближении

$$\omega_{ij,m} = \omega_{ij,m}(\{i_s\}) = \omega_{ij,m}(\{j_p\}) = \omega_{ij,m}(\{i_s\}, \{j_p\}) = 0, \quad (68)$$

и подставляя (61) и (62) в (63), получим следующую систему нелинейных интегральных уравнений относительно КП и ПСС:

$$\exp\{-\beta\varphi_{ij}\} = \exp\{\beta\varphi_{ji}\} F_j + \sum_{p=1}^K \int d\{j_p\} \exp\{\beta\varphi_{ji}(\{j_p\})\} F_j(\{j_p\}), \quad (69)$$

$$\exp\{-\beta\varphi_{ij}(\{i_s\})\} = \exp\{\beta\varphi_{ji}\} F_j + \sum_{p=1}^K \int d\{j_p\} \exp\{\beta[\varphi_{ji}(\{j_p\}) - \bar{U}(\{i_s\}, \{j_p\})]\} F_j(\{j_p\}), \quad s = 1, 2, \dots, K. \quad (70)$$

Условие нормировки имеет вид

$$\sum_{s=0}^K n_s = 1. \quad (71)$$

Итак, мы переходим теперь к рассмотрению системы N реальных частиц, находящихся в объеме V , разбитом на неизвестное пока число M ячеек объемом $w_i = V/M$ ($i = 1, 2, \dots, M$) так, что N_s ($s = 0, 1, 2, \dots, K$) ячеек содержат по s частиц. Следовательно, полное число ячеек

$$\sum_{s=0}^K N_s = M. \quad (72)$$

Концентрации состояний отдельной ячейки (доля общего числа ячеек, содержащих N_s частиц), очевидно, связаны с числами N_s соотношениями

$$n_s = N_s / M. \quad (73)$$

Установим еще связь между объемом ячейки теории w и объемом $v = V/N$, приходящимся на одну частицу.

Поскольку полное число частиц может быть выражено через числа ячеек N_s как

$$N = \sum_{s=1}^K s N_s, \quad (74)$$

то

$$w = V/M = (V/N)(N/M) = v \sum_{s=1}^K s N_s / M \quad (75)$$

или с учетом (71)

$$w = v \left[1 - n_0 + \sum_{s=1}^K (s-1) n_s \right]. \quad (76)$$

Выражение для конфигурационного интеграла принимает вид

$$Q_N = \prod_{i=1}^M \prod_{s=0}^K [Q_s^{(i)} / (s! n_s)]^{n_s} \quad (77)$$

или в термодинамическом пределе

$$Q_N = \left\{ \prod_{s=0}^K [Q_s / (s! n_s)]^{n_s} \right\}^M \quad (78)$$

Свободная энергия

$$F = M f = - (M/\beta) \sum_{s=0}^K n_s \ln [Q_s / (s! n_s)] \quad (79)$$

определяется, таким образом, через величины M , Q_s и n_s , где

$$f = -\beta^{-1} \sum_{s=0}^K n_s \ln [Q_s / (s! n_s)] \quad (80)$$

есть свободная энергия, приходящаяся на одну ячейку.

Помимо своих естественных переменных V , β , N , свободная энергия зависит еще и от параметров M , w , n_0 , n_1 , ..., n_K , характеризующих сокращенное описание. Эти параметры можно определить, если воспользоваться условиями равновесия и потребовать минимальности свободной энергии:

$$(\delta F)_{\beta, V, N} = 0, \quad (\delta^2 F)_{\beta, V, N} > 0. \quad (81)$$

В дальнейшем постоянство β , V , N при варьировании подразумевается и указываться не будет.

Для первой вариации имеем

$$\delta F = f \delta M + M \delta f, \quad (82)$$

где

$$\delta f = (\partial f / \partial w) \delta w + \sum_{s=0}^K (\partial f / \partial n_s) \delta n_s \quad (83)$$

(здесь частные производные по одному из параметров w , n_0 , n_1 , n_2 , ..., n_K вычисляются при постоянстве всех остальных).
Учитывая, что

$$\delta n_s = (\delta N_s - n_s \delta M) / M, \quad (84)$$

и, кроме того, согласно (62)

$$\delta N_0 = \delta M - \sum_{\substack{s=1 \\ s \neq p}}^K \delta N_s - \delta N_p \quad (p \in [1, K]), \quad (85)$$

а согласно (74)

$$\delta N_p = - \sum_{\substack{s=1 \\ s \neq p}}^K (s/p) \delta N_s \quad (p \in [1, K]). \quad (86)$$

для δF окончательно получим

$$\begin{aligned} \delta F = & [f + pw - \sum_{s=1}^K (\partial f / \partial n_s) n_s + (1 - n_0) \partial f / \partial n_0] \delta M + \\ & + \sum_{\substack{s=1 \\ s \neq p}}^K [\partial f / \partial n_s - (s/p) \partial f / \partial n_p - (1 - s/p) \partial f / \partial n_0] \delta N_s. \end{aligned} \quad (87)$$

Здесь все K вариаций δM , δN_s ($s \neq 0, p$; $p \in [1, K]$) независимы, в силу чего

$$f + pw - \sum_{s=1}^K (\partial f / \partial n_s) n_s + (1 - n_0) \partial f / \partial n_0 = 0, \quad (88)$$

$$\partial f / \partial n_s - (s/p) \partial f / \partial n_p - (1 - s/p) \partial f / \partial n_0 = 0 \quad (s \in [1, K], s \neq p), \quad (89)$$

где

$$p = - (\partial f / \partial w)_{\{n_k\}, M} \quad (90)$$

есть давление.

Вместе с (71), (74) и (75) уравнения (88), (89) и (90) образуют замкнутую систему для определения $M, w, n_0, n_1, \dots, n_K$.

Входящие в (88) и (89) производные рассчитаем, непосредственно дифференцируя (80):

$$\partial f / \partial n_t = -\beta^{-1} \{ \ln [Q_t / (t! n_t)] + \sum_{s=0}^K n_s \partial \ln Q_s / \partial n_t - 1 \}. \quad (91)$$

Можно показать, что

$$\sum_{s=0}^K n_s \partial \ln Q_s / \partial n_t = 0 \quad (92)$$

для любого $t \in [0, K]$. Тогда

$$\partial f / \partial n_t = -\beta^{-1} \{ \ln [Q_t / (t! n_t)] - 1 \}. \quad (93)$$

Подстановка (93) в (88) приводит к следующему выражению для концентрации пустых ячеек:

$$n_0 = Q_0 Q, \quad (94)$$

где

$$Q \equiv \exp \{ -\beta P w \}. \quad (95)$$

Далее, из (89) следует, что

$$n_s^p = [(Q_s Q / s!)^p / (Q_p Q / p!)^s] n_p^s. \quad (96)$$

Положим для определенности $p = 1$, тогда

$$n_s = [(Q_s Q / s!) / (Q_1 Q)^s] n_1^s \quad (s \in [0, K]). \quad (97)$$

Подставляя (97) в (71), получим замкнутое уравнение для определения n_1 :

$$\sum_{s=0}^K A_s n_1^s = 1, \quad (98)$$

где

$$A_s = Q_s Q^{1-s} Q_1^{-s} / s!. \quad (99)$$

Зная решение уравнения (98), остальные n_s ($s \geq 2$) можно вычислить согласно (97).

В действительности, однако, величины Q и Q_s определяются ПСС и КП, которые удовлетворяют уравнениям, содержащим концентрации n_s , и фактически мы получили замкнутую систему уравнений для расчета всех структурных и термодинамических характеристик рассматриваемой физической системы. Эта система уравнений включает интегральные уравнения (69), (70) (она может быть расширена, если учитывать корреляции более высокого порядка) и уравнения (88)–(90), (71), (74), (75).

Полученная система является термодинамически самосогласованной и позволяет в зависимости от требований, предъявляемых конкретной физической ситуацией, гибко и единым образом выбирать нужное приближение как по максимальному числу заполнения, так и по уровню учета корреляций.

Перейдем теперь к рассмотрению возможностей, которые представляет развитый подход для описания структуры и термодинамических свойств реальных кристаллов.

5. Статистическая механика реальных кристаллов

Основным отличием реальных кристаллических систем является присутствие в них дефектов – многообразных нарушений идеальной кристаллической структуры [18, 19]. Простейшие из них – точечные дефекты, размеры которых сравнимы с объемом порядка атомного.

Рассмотрим сначала статистическую теорию кристалла с вакансиями, которой соответствует младший уровень теории с $K = 1$, когда каждая ячейка может быть пуста или содержать одну частицу. В этом случае кристалл описывается набором функций, описывающих соответствующие вероятности состояний одной ячейки: F_i , $F_i(i)$; двух ячеек: F_{ij} , $F_{ij}(i)$, $F_{ij}(i,j)$; трех: F_{ijl} , $F_{ijl}(i)$, $F_{ijl}(i,j)$, $F_{ijl}(i,j,l)$ и т.д.

В нижшем по корреляциям приближении бинарные функции выражаются через унарные следующим образом:

$$\begin{aligned} F_{ij} &= [1 + g_{ij}] F_i F_j, \\ F_{ij}(i) &= [1 + g_{ij}(i)] F_i(i) F_j, \\ F_{ij}(i,j) &= [1 + g_{ij}(i,j)] F_i(i) F_j(j), \end{aligned} \quad (100)$$

где

$$\begin{aligned} g_{ij} &= \exp\{\beta[\varphi_{ij} + \varphi_{ji}]\} - 1, \\ g_{ij}(i) &= \exp\{\beta[\varphi_{ij}(i) + \varphi_{ji}]\} - 1, \\ g_{ij}(i,j) &= \exp\{\beta[\varphi_{ij}(i) + \varphi_{ji}(j) - \phi(i,j)]\} F_i(i) F_j(j) - 1 \quad (101) \end{aligned}$$

- корреляционные факторы, отражающие соответственно корреляции вакансия - вакансия, вакансия - атом и атом - атом. Квазипотенциалы φ_{ij} и потенциалы $\varphi_{ij}(i)$ удовлетворяют системе нелинейных интегральных уравнений

$$\begin{aligned} \exp\{-\beta\varphi_{ij}\} &= \exp\{\beta\varphi_{ji}\} F_j + \sum_j d_j \exp\{\beta\varphi_{ji}(j)\} F_j(j), \\ \exp\{-\beta\varphi_{ij}(i)\} &= \exp\{\beta\varphi_{ji}\} F_j + \sum_j d_j \exp\{\beta[\varphi_{ji}(j) - \phi(i,j)]\} F_j(j), \end{aligned} \quad (102)$$

а концентрация вакансий выражается через решение системы (102):

$$n_0 = \exp\{-\beta [\varphi_i + Pw]\}. \quad (103)$$

Корреляционному фактору вакансий можно сопоставить эффективный, или корреляционный, потенциал взаимодействия вакансий:

$$\psi_{ij} = \varphi_{ij} - \varphi_i - \varphi_j = -\beta^{-1} \ln(1 + g_{ij}). \quad (104)$$

Конкретные расчеты корреляционного фактора g_{ij} /20/ и потенциала взаимодействия вакансий ψ_{ij} /12/ для системы леннард-джонсовских частиц показали, что вакансии притягиваются при низких и отталкиваются при высоких давлениях. Знание потенциала (104), зависящего от температуры и давления, позволяет также сделать выводы о преимущественной конфигурации вакансионных комплексов в кристалле /11,12/.

Следующее приближение теории при $K = 2$ соответствует кристаллу с вакансиями и собственными атомами внедрения. В этом приближении каждая ячейка может находиться уже в трех состояниях: быть пустой или содержать одну или две частицы, которые описываются функциями F_i , $F_i(i)$, $F_i(i,i')$, а состояниям пары ячеек соответствует теперь более широкий по сравнению с $K = 1$ набор функций: F_{ij} , $F_{ij}(i)$, $F_{ij}(i,i')$, $F_{ij}(i,i',j)$, $F_{ij}(i,j)$, $F_{ij}(i,i',j,j')$. В младшем по межкачечным корреляциям приближении одно- и двухъячеечные функции связаны соотношениями

$$\begin{aligned} F_{ij} &= \exp\{\beta [\varphi_{ij} + \varphi_{j,i}]\} F_i F_j, \\ F_{ij}(i) &= \exp\{\beta [\varphi_{ij}(i) + \varphi_{j,i}]\} F_i(i) F_j, \\ F_{ij}(i,i') &= \exp\{\beta [\varphi_{ij}(i,i') + \varphi_{j,i}]\} F_i(i,i') F_j, \\ F_{ij}(i,j) &= \exp\{\beta [\varphi_{ij}(i) + \varphi_{j,i}(j) - \phi(i,j)]\} F_i(i) F_j(j), \\ F_{ij}(i,i',j) &= \exp\{\beta [\varphi_{ij}(i,i') + \varphi_{j,i}(j) - \phi(i,j) - \phi(i',j)]\} \times \\ &\quad \times F_i(i,i') F_j(j), \end{aligned}$$

$$F_{ij}(i, i', j, j') = \exp \{ \beta [\varphi_{ij}(i, i') + \varphi_{ji}(j, j') - \phi(i, j) - \phi(i', j') - \phi(i', j) - \phi(i, j')]] \} \times F_i(i, i') F_j(j, j'), \quad (105)$$

а для ПСС и КП в том же приближении справедлива система интегральных уравнений вида

$$\begin{aligned} \exp \{ -\beta \varphi_{ij} \} &= \exp \{ \beta \varphi_{ji} \} F_j + \int_j d j \exp \{ \beta \varphi_{ji}(j) \} F_j(j) + \\ &+ \int_j d j \int_{j'} d j' \exp \{ \beta \varphi_{ji}(j, j') \} F_j(j, j'), \\ \exp \{ -\beta \varphi_{ij}(i) \} &= \exp \{ \beta \varphi_{ji} \} F_j + \int_j d j \exp \{ \beta [\varphi_{ji}(j) - \phi(i, j)] \} \times \\ &\times F_j(j) + \int_j d j \int_{j'} d j' \exp \{ \beta [\varphi_{ji}(j, j') - \phi(i, j) - \phi(i, j')] \} F_j(j, j'), \\ \exp \{ -\beta \varphi_{ij}(i, i') \} &= \exp \{ \beta \varphi_{ji} \} F_j + \int_j d j \exp \{ \beta [\varphi_{ji}(j) - \phi(i, j) - \phi(i', j)] \} F_j(j) + \\ &+ \int_j d j \int_{j'} d j' \exp \{ \beta [\varphi_{ji}(j, j') - \phi(i, j) - \phi(i, j') - \phi(i', j) - \phi(i', j')] \} F_j(j, j'). \end{aligned} \quad (106)$$

Концентрации вакансий, однократно заполненных ячеек и введений определяются выражениями

$$n_0 = Q_0 Q,$$

$$n_1 = (Q_1^2 Q / Q_2) \{ [1 + 2(1 - Q_0 Q) Q_2 / Q Q_1^2]^{1/2} - 1 \},$$

$$n_2 = 1 - Q_0 Q - (Q_1^2 Q / Q_2) \{ [1 + 2(1 - Q_0 Q) Q_2 / Q Q_1^2]^{1/2} - 1 \}, \quad (107)$$

где

$$Q_0 = \exp \{ -\beta \varphi_i \}, \quad Q_1 = \int_i d i \exp \{ -\beta \varphi_i(i) \},$$

$$Q_2 = \int_i d i \int_{i'} d i' \exp \{ -\beta [\Phi(i, i') + \varphi_i(i, i')] \},$$

$$Q = \exp \{ -\beta P w \}, \quad w = v(1 - n_0 + n_2), \quad v = V/N. \quad (108)$$

Вместе с выражением для давления

$$P = - (\partial f / \partial w)_{\beta, \{n_i\}}, \quad (109)$$

где свободная энергия, приходящаяся на одну ячейку, имеет вид

$$f = F/M = -\beta^{-1} \ln \{ (Q_0/n_0)^{n_0} (Q_1/n_1)^{n_1} (Q_2/2n_2)^{n_2} \}, \quad (110)$$

система (106)–(108) позволяет рассчитать концентрации вакансий и внедрений, а также термодинамические характеристики кристалла, содержащего такие дефекты. Располагая решением этой системы, можно также определить концентрации кластеров, состоящих из внедрений и вакансий, что является актуальной задачей теории дефектных кристаллов. Отметим, что n_2 является полной концентрацией внедрений всех возможных конфигураций, включая, если речь идет, например, о ПЦК решетке, все типы междоузлий и гантельных конфигураций /18/, а знание функции распределения дефекта дает возможность определить также концентрации и энергии образования частных конфигураций.

Выражения (I05) для одно- и двухячеечных функций, как и система (I06) для ПСС и КП, записаны в нижнем приближении по межячеечным корреляциям. Выше уже говорилось, что при многократном заполнении ячеек следует различать межячеечные и межчастичные корреляции. В данном приближении это различие проявляется в том, что старшая одноячеечная функция является двухчастичной, а старшая двухячеечная — четырехчастичной. В тех случаях, когда достаточен учет только двухчастичных корреляций, можно провести дополнительное разложение межячеечных неприводимых частей на межчастичные неприводимые части. Примером такого разложения служит выделение неприводимой части одноячеечного двухчастичного потенциала:

$$\tau_{ij}(i, i') = \varphi_{ij}(i, i') - \varphi_{ij}(i) - \varphi_{ij}(i'). \quad (\text{III})$$

Если пренебречь теперь величиной $\tau_{ij}(i, i')$, то

$$\begin{aligned} F_i(i, i') &= [n_2 Q_2^2 / (n_1^2 Q_2)] \exp \{-\beta \phi(i, i')\} F_i(i) F_j(j), \\ F_{ij}(i, i', j, j') &= [n_2^2 Q_1^4 / (n_1^4 Q_2^2)] \exp \{\beta [\varphi_{ij}(i) + \varphi_{ij}(i') + \\ &+ \varphi_{ji}(j) + \varphi_{ji}(j') - \phi(i, j) - \phi(i', j) - \phi(i, j') - \phi(i', j') - \\ &- \phi(i, i') - \phi(j, j')]\} F_i(i) F_i(i') F_j(j) F_j(j'), \end{aligned} \quad (\text{II2})$$

а система (I06) сводится к двум уравнениям вида

$$\begin{aligned} \exp \{-\beta \varphi_{ij}\} &= \exp \{\beta \varphi_{ji}\} F_j + \int_j dj \exp \{\beta \varphi_{ji}(j)\} F_j(j) + \\ &+ [n_2 Q_1^2 / (n_1^2 Q_2)] \int_j dj \int_{j'} dj' \exp \{\beta [\varphi_{ji}(j) + \varphi_{ji}(j') - \phi(j, j')]\} \times \\ &\times F_j(j) F_j(j'), \end{aligned}$$

$$\exp\{-\beta\varphi_{ji}(i)\} = \exp\{\beta\varphi_{ji}\} F_j + \int dj \exp\{\beta[\varphi_{ji}(j) - \Phi(i,j)]\} F_j(j) + [n_2 Q_1^2 / (n_1^2 Q_2)] \int dj \int dj' \exp\{\beta[\varphi_{ji}(j) + \varphi_{ji}(j') - \Phi(i,j) - \Phi(i,j') - \Phi(j,j')]\} F_j(j) \times F_j(j'). \quad (II3)$$

Соответственно

$$Q_2 = \int di \int di' \exp\{-\beta[\Phi(i,i') + \varphi_i(i) + \varphi_i(i')]\}. \quad (II4)$$

Такому же разложению на межчастичные неприводимые части можно подвергнуть не только одноячейные, но и старшие неприводимые части типа (19) и (20), что может оказаться удобным при конкретном решении уравнений.

Связь объема ячейки $\mathcal{W}$ с концентрациями дефектов, выражаемая в общем случае уравнением (76), отражает влияние дефектов на решетку в среднем. Локальные искажения решетки вблизи дефекта (или кластера дефектов) конкретной конфигурации могут быть рассчитаны с помощью дваждыусловных функций распределения (см. /1/), когда в фиксированной ячейке или группе ячеек задается конкретная структура дефекта.

Представляется важным, что дефекты кристаллической решетки в предлагаемом описании не являются какими-то "вырожденными" состояниями, включение которых в теорию требует специальных приемов, но они являются естественными "компонентами", учет которых производится на равной основе с "регулярными", однократно заполненными ячейками. Другой отличительной чертой теории является то обстоятельство, что все типы дефектов, включая вакансии, взаимодействуют как между собой, так и с атомами регулярной структуры; учет такого взаимодействия производится на основе последовательного учета корреляций. Характерно, что взаимодействие дефектов, учитываемое на корреляционной основе, имеет многочастичный характер, независимо от того, какие силы взаимодействия (двух-, трех-

частичные и т.д.) включены в исходный микроскопический гамильтониан.

Это принципиально отличает теорию от подходов, в которых учитываются изолированные дефекты, что было бы эквивалентно в данной теории приближению среднего поля, когда любые старшие функции представляются произведением одночастичных.

Остановимся в заключение на интерпретации теории для кристалла в старших приближениях при $K > 2$.

Самосогласованность теории, заключающаяся, в частности, и в том, что объем ячейки связан с концентрациями дефектов (уравнение (76)), приводит к тому, что учет состояний ячейки, в которых она может содержать более двух частиц, приведет к росту объема ячейки. Можно предположить, что с ростом объема свободная энергия начнет зависеть не только от величины объема ячейки, но и от формы этого объема. Это позволяет надеяться, что высшие приближения теории позволят описывать не только точечные дефекты, но и дефекты высших размерностей, в частности дислокации, поры, границы зерен и т.д. Вместе с тем следует отметить, что трудности конкретных вычислений с ростом K быстро возрастают.

Л и т е р а т у р а

1. Ротт Л.А. Статистическая теория молекулярных систем. - М.: Наука, 1979. - 280 с.
2. Бокун Г.С., Вихренко В.С., Наркевич И.И., Ротт Л.А. К статистической теории фазовых переходов кристалл - жидкость, жидкость - газ и кристалл - газ. - ДАН СССР, 1973, т. 212, № 6, с. 1328-1331.
3. Брук-Левинсон Э.Т. Межчастичные корреляции в кристалле. - ДАН БССР, 1977, т. 21, № 6, с. 511-514.
4. Брук-Левинсон Э.Т., Белов В.В. Статистическая теория термодинамических и структурных свойств молекулярных кристаллов. - ИЖ, 1981, т. 40, № 1, с. 126-133.
5. Belov V.V., Brook-Levinson E.T. A Statistical-Mechanical Explanation of Crystalline Structure of the Heavier Rare-Gas Solids. - Phys.Lett., 1980, v.80A, No.4, p.314-316.
6. Наркевич И.И. К статистической теории неоднородных систем. - Изв. АН БССР. Сер. физ.-мат. наук, 1978, № 6, с. 76-81.
7. Narkevich I.I. Statistical Theory of Nonuniform Systems and Reduced Description in the Density Fluctuation Theory. - Physica, 33

1982, v. 112 A, No. 1, p. 167-192.

8. Вихренко В.С., Кулак М.И. Метод приведенных динамических функций в теории временных корреляционных функций. - ДАН БССР, 1980, т. 24, № 2, с. 129-132; Динамическое поведение частиц молекулярного кристалла вблизи примеси и вакансии. - ДАН БССР, 1983, т. 27, № II, с. 991-994.
9. Кулак М.И., Вихренко В.С. Исследование временных корреляционных функций с помощью кинетического уравнения. - Изв. АН БССР. Сер. физ.-мат. наук, 1980, № 6, с. 90-95.
10. Брук-Левинсон Э.Т., Белов В.В. Статистическая схема для описания равновесных свойств вещества произвольной плотности. - ДАН БССР, 1980, т. 24, № 9, с. 805-808.
11. Белов В.В., Брук-Левинсон Э.Т. Комплексы вакансий в равновесном кристалле: статистическое описание. - Изв. АН БССР. Сер. физ.-мат. наук, 1983, № 6, с. 91-97.
12. Брук-Левинсон Э.Т., Чернецов О.Д. Статистическая теория взаимодействия вакансий в тяжелых кристаллах благородных газов. - Физика низких температур, 1984, т. 10, № 5, с. 576-584.
13. Белов В.В., Брук-Левинсон Э.Т. Термодинамически согласованное статистическое описание многокомпонентных конденсированных систем. I. Конфигурационный интеграл и нормировка функций распределения. - Изв. АН БССР. Сер. физ.-мат. наук, 1982, № 3, с. 97-104.
14. Хилл Т. Статистическая механика. - М.: ИЛ, 1960. - 486 с.
15. Брук-Левинсон Э.Т., Белов В.В. Термодинамически согласованное статистическое описание многокомпонентных конденсированных систем. II. Термодинамическая согласованность и процедура замыкания. - Изв. АН БССР. Сер. физ.-мат. наук, № 5, с. 105-114.
16. Боголюбов Н.Н. Избранные труды. - Киев: Наукова думка, 1970, т. 2. - 520 с.
17. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. - М.: Мир, 1978, т. I. - 402 с.
18. Косевич А.М. Физическая механика реальных кристаллов. - Киев: Наукова думка, 1981. - 328 с.
19. Орлов А.Н. Введение в теорию дефектов в кристаллах. - М.: Высшая школа, 1983. - 144 с.
20. Brook-Levinson E.T., Chernetsov O.D. Vacancy correlation factor and small clusters of vacancies in an equilibrium crystal. - Phys.Lett., 1982, v.91A, No.4, p.171-173.

С о д е р ж а н и е

Введение	3
1. Бинарная система фиктивных и реальных частиц	5
2. Замыкание цепочки уравнений на основе разложения ПСС на не- приводимые части и интегральные уравнения	8
3. Термодинамическая согласованность. Конфигурационный инте- грал и свободная энергия	13
4. Переход к однокомпонентной системе реальных частиц и опре- деление концентраций состояний	19
5. Статистическая механика реальных кристаллов	26
Литература	33
Содержание	35