

УДК 539.196:536.758

ОСОБЕННОСТЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ ПРОСТЫХ ЖИДКОСТЕЙ

© 2009 Ю.Т. Павлюхин*

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 14 октября 2008 г.*

Доказывается, что средняя энергия возмущения при усреднении по каноническому ансамблю Гиббса выделяется из классической статистической суммы до разложения в ряд теории возмущений. Поэтому член, формально совпадающий с первым порядком теории возмущений в разложении свободной энергии Гельмгольца, к теории возмущений не имеет никакого отношения. Тогда собственно ряд термодинамической теории возмущения всегда начинается со второго порядка малости. Поэтому хорошо известное условие применимости термодинамической теории возмущений "...как требование малости отнесенной к одной частице энергии возмущения по сравнению с T ..." (Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Статистическая физика, т. V, ч. I) может быть существенно ослаблено. Наиболее важным для применимости термодинамической теории возмущений является не малость потенциала возмущения, а величина многочастичных корреляций в невозмущенной системе.

Ключевые слова: термодинамическая теория возмущений, простые жидкости.

ВВЕДЕНИЕ

Под простой жидкостью принято понимать систему одинаковых классических частиц с парным центрально-симметричным потенциалом взаимодействия [1]. Для межчастичного парного потенциала взаимодействия

$$W(r) = U(r) + V(r) \quad (1)$$

потенциал $V(r)$ будем рассматривать как малую добавку к потенциалу $U(r)$. В гамильтониане системы из N частиц соответственно определим суммарные потенциальные энергии $W_{\Sigma}(r)$, $U_{\Sigma}(r)$, $V_{\Sigma}(r)$ для всей системы. Далее введем следующие малые безразмерные величины:

$$\varepsilon(r) = V(r)/T \equiv \beta V(r), \quad \tau(r) = \exp[-\varepsilon(r)] - 1, \quad (2)$$

где β — обычное обозначение обратной температуры T . Приведенные ниже выражения теории возмущений можно выразить как через величину $\varepsilon(r)$, так и $\tau(r)$.

Для системы N частиц, находящихся в объеме V , определим их плотность ρ и коэффициент заполнения η :

$$\rho = \frac{N}{V}, \quad \eta = \frac{\pi}{6} \rho d_{\text{HS}}^3. \quad (3)$$

Последнее соотношение будет использоваться для жидкости твердых сфер (HS) с диаметром d_{HS} и потенциалом взаимодействия $U_{\text{HS}}(r)$.

Рассмотрим конфигурационную часть статистической суммы системы Q_W для парного потенциала взаимодействия между частицами (1) (далее $W(i, j) \equiv W(r_{ij})$, r_{ij} — расстояние между частицами i и j):

* E-mail: pav@solid.nsc.ru

$$Q_W = V^{-N} \int \prod_{i < j=1}^N \Phi_W(i, j) d1 \dots dN, \quad \Phi_W(i, j) \equiv \exp[-\beta W(i, j)], \quad \beta F_W = -\ln(Q_W), \quad (4)$$

где $i, j = 1, \dots, N$ — векторы координат частиц в аргументах функций и переменных, либо номера частиц при перечислениях; F_W — конфигурационная часть термодинамического потенциала Гельмгольца (далее просто свободная энергия Гельмгольца). По определению, S — частичная функция распределения $g_s(W; 1, \dots, S)$ есть:

$$\rho^S g_s(W; 1, \dots, S) = \frac{N!}{(N-S)! V^N Q_W} \int \prod_{i < j=1}^N \Phi_W(i, j) d(S+1) \dots dN. \quad (5)$$

Для однородной системы функции распределения зависят только от относительного расстояния между частицами, а функция радиального распределения (ФРР) равна:

$$g(W; r) = \frac{1}{V} \int g_2(W; 1, 2) d1. \quad (6)$$

Стандартная форма теории возмущений формулируется следующим образом. Разлагая статистическую сумму (4) по величине $V_\Sigma(r)$, получаем ряд теории возмущений [2]:

$$\beta F_W = -\ln Q_{U+V} = \beta F_U + \beta \bar{V}_\Sigma - 1/2[\beta V_\Sigma - \beta \bar{V}_\Sigma]^2 + \dots \quad (7)$$

Здесь усреднение производится "... с помощью "невозмущенного" распределения Гиббса ..." [2], т.е., например, $\bar{V}_\Sigma = \langle V_\Sigma \rangle_U$. Второй член разложения в (7) равен:

$$\beta \bar{V}_\Sigma \equiv N \cdot \bar{\varepsilon}(r) = N \cdot 2\pi r \int \varepsilon(r) g(U; r) r^2 dr. \quad (8)$$

Условием применимости теории возмущений является "... требование малости отнесенной к одной частице энергии возмущения по сравнению с T ..." [2], т.е. величины $\bar{\varepsilon}(r)$ в (8).

Термодинамическая теория возмущений первого порядка была положена в основу теории WCA (Weeks, Chandler, Andersen) простых жидкостей [3—5]. Последующее ее развитие в работах [6—9] показало, что расчеты термодинамических характеристик для модельных потенциалов (типа Леннард-Джонса, отталкивания, спадающих по степенному закону и т.п.) уже в первом порядке теории возмущений дают точность, близкую к обычным методам молекулярной динамики (МД). Однако оказывается, что величина $\bar{\varepsilon}(r)$ в (8) обычно не мала и может достигать значений порядка 5 и более. В этом случае первый член разложения в (7) по модулю порядка или более члена нулевого порядка. Для обоснования использования теории возмущений в этом случае приводятся оценки величины второго члена разложения в (7), полученные с помощью МД. Авторы работы [5] для потенциала Леннард-Джонса дают его оценку по величине в 200 раз меньшую, чем первый порядок теории возмущений.

Столь необычную ситуацию, казалось бы, следует связывать с особенностями теории WCA. В самом деле, теорию WCA разрабатывали для потенциалов, которые резко возрастают при сближении частиц. Поэтому такие потенциалы в области относительно малых расстояний заменяются потенциалом твердых сфер. Тогда столь необычные свойства теории возмущений можно связывать со спецификой потенциалов типа Ван-дер-ваальса (т.е. твердая сфера плюс потенциал возмущения), когда в качестве невозмущенной системы выступает жидкость HS. Общепринятое объяснение этого факта связывают с тем, что "включение" возмущения в жидкости твердых сфер (по крайней мере для плотных систем) не может значительно исказить структуру жидкости HS ввиду ее малой сжимаемости [10, 11].

Отметим, что формулировка термодинамической теории возмущений для простых жидкостей на языке λ -разложений (т.е. постепенное включение возмущения) [11] эквивалентна (7). Преимущество этого подхода заключается в том, что, используя данные МД, удастся оценить член второго порядка малости в (7) [5, 11], что затруднительно сделать прямым путем для (7) (см. ниже).

Вклады четырех порядков теории возмущений в избыточную свободную энергию Гельмгольца простой жидкости с потенциалом взаимодействия SW в зависимости от коэффициента заполнения η для $\varepsilon = -0,8$ и $\lambda = 1,5$ (по данным работы [19])

η	βF_{HS}	$\varepsilon \Delta_1$	$-\varepsilon^2 \Delta_2$	$\varepsilon^3 \Delta_3$	$-\varepsilon^4 \Delta_4$	βF_{SW}	η	βF_{HS}	$\varepsilon \Delta_1$	$-\varepsilon^2 \Delta_2$	$\varepsilon^3 \Delta_3$	$-\varepsilon^4 \Delta_4$	βF_{SW}
0,05	0,21	-0,41	-0,12	-0,03	-0,01	-0,35	0,30	1,90	-3,12	-0,20	-0,01	0,00	-1,42
0,10	0,46	-0,87	-0,18	-0,04	-0,01	-0,64	0,35	2,45	-3,71	-0,20	0,00	0,00	-1,46
0,15	0,74	-1,38	-0,20	-0,04	-0,01	-0,90	0,40	3,12	-4,26	-0,19	0,00	0,00	-1,33
0,20	1,06	-1,93	-0,20	-0,03	-0,01	-1,11	0,45	3,95	-4,76	-0,17	0,01	0,00	-0,97
0,25	1,45	-2,52	-0,20	-0,02	-0,01	-1,29	0,50	5,01	-5,15	-0,13	0,00	0,00	-0,27

Простейшим потенциалом ван-дер-ваальсова типа является потенциал твердой сферы плюс прямоугольная яма, или SW (Square-Well) потенциал. Теория возмущений для SW потенциала базируется на методе дискретного представления, предложенного в [12]. Первоначальные исследования в этой области [13—16] и связанные с этим вопросы обсуждаются в обзоре [10]. В работе [16] специально анализируется сходимость ряда теории возмущений для этого потенциала. Здесь также отмечается, что третий член в (7) существенно меньше второго.

Следует отметить, что подобные расчеты представляют собой достаточно трудоемкую вычислительную процедуру. Поэтому с развитием вычислительной техники были предприняты попытки улучшить точность получающихся оценок [17—19]. В результате была достигнута приемлемая точность, и поведение ряда теории возмущений можно проиллюстрировать следующими численными результатами. Определим для SW потенциала с шириной прямоугольной ямы от d_{HS} до $\lambda = 1,5$ и глубиной V_0 (для притяжения $V_0 < 0$) свободную энергию Гельмгольца f_{SW} , отнесенную к одной частице, следующим рядом:

$$\beta f_{SW} = \beta f_{HS} + \varepsilon \Delta_1 - \varepsilon^2 \Delta_2 + \varepsilon^3 \Delta_3 - \varepsilon^4 \Delta_4 + \dots, \quad (9)$$

где f_{HS} — свободная энергия Гельмгольца жидкости HS; $\varepsilon = \beta V_0$ и Δ_{1-4} — коэффициенты разложения. Для величины $\varepsilon = -0,8$ (близкой к критической температуре для $\lambda = 1,5$ [16]) численные результаты для коэффициентов ряда (9) даны в таблице. Эти данные демонстрируют, насколько велик первый член разложения по сравнению с последующими порядками теории возмущений. Собственно, это обстоятельство и объясняет успех теории WCA как теории первого порядка по возмущению.

Однако природа такого поведения ряда термодинамической теории возмущения остается неясной. Анализу причин этого и посвящена настоящая работа.

1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ (ZWANZIG, 1954)

Принимая во внимание определения (1) и (2), статистическую сумму системы (4) с потенциалом взаимодействия (1) преобразуем к виду [20]:

$$Q_W = V^{-N} \int \prod_{i < j=1}^N \Phi_U(i, j) [1 + \tau(i, j)] d1 \dots dN. \quad (10)$$

Тогда термодинамическая теория возмущений записывается в виде разложения по степеням возмущения $\tau(i, j) \equiv \tau(r_{ij})$ (2). Свободная энергия в этом приближении равна [3, 4, 16, 20]:

$$\begin{aligned} \beta F_W = \beta F_U - \frac{\rho^2}{2} \int \tau(1, 2) g_2(U; 1, 2) d1 d2 - \frac{\rho^3}{2} \int \tau(1, 2) \tau(1, 3) g_3(U; 1, 2, 3) d1 d2 d3 - \\ - \frac{\rho^4}{8} \int \tau(1, 2) \tau(3, 4) [g_4(U; 1, 2, 3, 4) - g_2(U; 1, 2) g_2(U; 3, 4)] d1 d2 d3 d4 + \dots \end{aligned} \quad (11)$$

Здесь первый член — нулевой порядок, второй — первый порядок, а третий и четвертый члены — второй порядок теории возмущений. Введенные в (2) величины $\varepsilon(r)$ и $\tau(r)$ связаны между собой простыми соотношениями (с точностью до третьего порядка):

$$\varepsilon(r) = -\ln[1 + \tau(r)] \approx -\tau(r) + \frac{\tau^2(r)}{2} - \frac{\tau^3(r)}{3}, \quad \varepsilon^2(r) \approx \tau^2(r) - \tau^3(r), \quad \varepsilon^3(r) \approx -\tau^3(r)$$

и

$$\tau(r) = \exp[-\varepsilon(r)] - 1 \approx -\varepsilon(r) + \frac{\varepsilon^2(r)}{2} - \frac{\varepsilon^3(r)}{6}, \quad \tau^2(r) \approx \varepsilon^2(r) - \varepsilon^3(r), \quad \tau^3(r) \approx -\varepsilon^3(r). \quad (12)$$

Переход от одних переменных к другим в (11) осуществляется их заменой согласно (12) и сохранением членов необходимой точности, т.е. соответствующих порядков величин $\varepsilon(r)$ или $\tau(r)$.

Выражение, аналогичное (11), можно получить и для S -частичных функций распределения, если применить подобное разложение в ряд теории возмущения для исходного определения (5). Однако проще воспользоваться определением этих функций через функциональные производные свободной энергии (на примере 2-частичных функций):

$$\rho^2 g_2(W; 1, 2) = 2 \frac{\delta \beta F_W}{\delta \beta W(1, 2)}, \quad \rho^2 y_2(W; 1, 2) = -2 \frac{\delta \beta F_W}{\delta \Phi_W(1, 2)},$$

$$g_2(W; 1, 2) = \Phi_W(1, 2) y_2(W; 1, 2). \quad (13)$$

Здесь также дана так называемая y -функция $y_2(W; 1, 2)$ (cavity distribution function). Для получения разложения 2-частичных функций распределения в ряд теории возмущений необходимо в (13) подставить ряд (11) (выраженный через $\varepsilon(r)$ или $\tau(r)$) и считать вариацию полного потенциала равной вариации потенциала возмущения.

Использование термодинамической теории возмущений в форме (11) на практике сталкивается с рядом проблем.

Проблема I. В статистической теории простых жидкостей нет ни одной точно решаемой системы. Иными словами, для этого подхода отсутствует нулевое приближение. Современное развитие вычислительной техники в значительной степени может снять это ограничение. В принципе, для любого невозмущенного потенциала $U(r)$ в (1) можно численным моделированием получить все необходимые исходные данные для использования (11). Однако проще и, главное, точнее сразу провести моделирование для полного потенциала $W(r)$. В этом случае применение термодинамической теории возмущений теряет смысл.

Проблема II. Использование термодинамической теории возмущений предполагает возможность расчета или оценок членов ряда в (11) выше первого. Однако отметим, что первый, второй, третий и т.д. порядки теории возмущений в (11) определяются 2-, 4-, 6- и т.д. частичными функциями распределения соответственно. Но уже 4-частичная функция распределения зависит от семи или восьми параметров (шесть пространственных, плотность и, возможно, температура, если $U(r) \neq U_{\text{HS}}(r)$). Поэтому получение ее численным моделированием представляет собой сложную вычислительную задачу. Но даже если подобную задачу решить, то получается слишком большой объем данных для практического использования (порядка или более 1000 ГБ), так что реальное применение ряда (11) ограничивается выражениями первого порядка типа (8).

Проблема III. Так как потенциалы межчастичного взаимодействия для реальных систем известны лишь приближенно, то учет малых поправок $V(r)$ в (8) не представляет особого интереса. Противоположный случай реализуется в теории WCA простых жидкостей, когда, например, потенциал Леннард-Джонса представляется в виде суммы потенциала HS и возмущения к нему. И хотя успех численных расчетов по теории WCA очевиден, но общепринятые условия применимости термодинамической теории возмущений здесь существенно нарушаются (см. [2] или (7) и пояснения к этой формуле). В самом деле, учет возмущения уже в первом порядке в этой системе принципиально меняет свойства единственной флюидной фазы жидкости HS нулевого приближения — в системе становится возможным существование двух фаз: газообразной и жидкой. Поэтому по физическим соображениям такие возмущения, в принципе, не могут быть малыми. Тогда необходимо найти дополнительные или другие (отличные от традиционных) обоснования для применения ряда теории возмущений.

Перечисленные проблемы существенно ограничивают использование методов термодинамической теории возмущений в статистической физике в противоположность, например, квантовой механике, где подобный подход является основным инструментом. Однако приведенные трудности могут быть в значительной степени ослаблены или просто сняты. Метод решения проблемы II приводится в следующем разделе.

2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ В ФОРМЕ ДИСКРЕТНОГО ПРЕДСТАВЛЕНИЯ (BARKER, HENDERSON, 1967)

Введем набор межатомных расстояний R_i и среднее значение ζ_i для интервала $[R_i, R_{i+1}]$ согласно:

$$R_i = \Delta R \cdot i, \quad \zeta_i = R_i + \frac{1}{2} \Delta R, \quad i = 0, 1, \dots \quad (14)$$

Далее будем считать, что шаг ΔR достаточно мал (в пределе $\Delta R \rightarrow 0$, а соответствующие суммы необходимо будет заменить интегралами). Для конкретной реализации статистического ансамбля имеем набор координат частиц, так что для каждой пары частиц α и β будет определено их взаимное расстояние $R_{\alpha\beta}$, $\alpha, \beta = 1, 2, \dots, N$. Введем функцию $N_i(\alpha, \beta)$ ($i = 0, 1, 2, \dots$), равную:

$$\begin{aligned} N_i(\alpha, \beta) &= 1, & R_{\alpha\beta} \in (R_i, R_{i+1}], \\ N_i(\alpha, \beta) &= 0, & R_{\alpha\beta} \notin (R_i, R_{i+1}]. \end{aligned} \quad (15)$$

Определим число различных пар частиц N_i в системе, межатомные расстояния которых удовлетворяют условию $R_i < r \leq R_{i+1}$:

$$N_i = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^N N_i(\alpha, \beta). \quad (16)$$

Тогда для ФРП (6) имеем соотношение, которое переходит в точное при $\Delta R \rightarrow 0$:

$$\frac{4\pi}{3} \rho N (R_{i+1}^3 - R_i^3) g(W; \zeta_i) \approx 2 \langle N_i \rangle_W. \quad (17)$$

Здесь $\langle \dots \rangle_W$ означает среднее по системе частиц, взаимодействующих с парным потенциалом (1). Для удобства перепишем выражение (17) в виде

$$g(W; \zeta_i) \approx \frac{2}{N \Omega_i} \langle N_i \rangle_W; \quad \Omega_i \equiv \frac{4\pi \rho (R_{i+1}^3 - R_i^3)}{3}. \quad (18)$$

Целые числа N_i в (16) для различных статистических реализаций системы N частиц будут различны. В методе Монте-Карло или молекулярной динамики, по своей сути, происходит генерация этих случайных чисел. Для этих случайных чисел должен существовать свой закон распределения, а конечные результаты теории возмущений можно выразить через моменты этих случайных величин.

Такой метод дискретного представления (discrete representation) был предложен Баркером и Хендерсоном [10, 12]. Заменяем потенциал возмущения $V(r)$ в (1) ступенчатым, т.е. равным $V(\zeta_i)$ на каждом интервале $R_i < r \leq R_{i+1}$, и введем величины, аналогичные (2):

$$\varepsilon_i = \beta V(\zeta_i), \quad \tau_i = \exp(-\varepsilon_i) - 1. \quad (19)$$

Между собой эти величины связаны подобно (12). Тогда полная потенциальная энергия системы частиц, имеющих определенный набор мгновенных координат и взаимодействующих с парным потенциалом (1), будет равна (отнесенная к температуре):

$$\frac{\beta}{2} \sum_{i \neq j} [U(i, j) + V(i, j)] = \frac{\beta}{2} \sum_{i \neq j} U(i, j) + \Sigma, \quad \Sigma \equiv \sum_i \varepsilon_i N_i. \quad (20)$$

Здесь N_i — число пар частиц согласно определению (16).

Рассмотрим систему частиц с потенциальной энергией парных взаимодействий $U(r)$. Статистическая сумма такой системы задает плотность вероятности распределения различных мгновенных реализаций системы в фазовом пространстве. В этом случае среднее значение любой величины, зависящей только от координат частиц, по определению будет равно:

$$\langle \dots \rangle_U = Q_U^{-1} V^{-N} \int \prod_{i < j=1}^N \Phi_U(i, j) \cdot [\dots] \cdot d1 \dots dN. \quad (21)$$

Для статистической суммы Q_W и величины $\langle N_i \rangle_W$, пропорциональной ФРП, имеем

$$Q_W = V^{-N} \int \prod_{i < j=1}^N \Phi_U(i, j) [\exp(-\Sigma)] d1 \dots dN = Q_U \langle \exp(-\Sigma) \rangle_U; \quad (22)$$

$$\langle N_i \rangle_W = Q_W^{-1} V^{-N} \int \prod_{i < j=1}^N \Phi_U(i, j) [N_i \exp(-\Sigma)] d1 \dots dN = \langle N_i \exp(-\Sigma) \rangle_U \langle \exp(-\Sigma) \rangle_U^{-1}.$$

Здесь в квадратных скобках [...] выделены сомножители, которые усредняются по системе частиц с потенциалом взаимодействия $U(r)$ в соответствии с (21). Далее индекс U для символа усреднения $\langle \dots \rangle_U$ будем опускать. Подчеркнем, что выражения (22) точные. Использование выражений (22) лежит в основе метода дискретного представления Баркера и Хендерсона [10, 12]. Выражение для статистической суммы из (22) можно разложить по малости потенциала ε_i в ряд теории возмущений [12, 10]:

$$Q_W = Q_U \left[1 - \sum_i \varepsilon_i \langle N_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \varepsilon_i \varepsilon_j \langle N_i N_j \rangle - \frac{1}{6} \sum_{i,j,k} \varepsilon_i \varepsilon_j \varepsilon_k \langle N_i N_j N_k \rangle + \dots \right], \quad (23)$$

и, соответственно, для свободной энергии Гельмгольца

$$\beta F_W = \beta F_U + \sum_i \varepsilon_i \langle N_i \rangle - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \varepsilon_i \varepsilon_j [\langle N_i N_j \rangle - \langle N_i \rangle \langle N_j \rangle] +$$

$$+ \frac{1}{6} \sum_{i,j,k} \varepsilon_i \varepsilon_j \varepsilon_k [\langle N_i N_j N_k \rangle - 3 \langle N_i N_j \rangle \langle N_k \rangle - 2 \langle N_i \rangle \langle N_j \rangle \langle N_k \rangle] - \dots \quad (24)$$

Если рассматривать свободную энергию как функцию переменных $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \dots$ или τ_0, τ_1, \dots , то можно получить дискретный аналог (13) [19]:

$$g(W; \zeta_i) = \frac{2}{\Omega_i} \frac{\partial \beta f_W}{\partial \varepsilon_i}, \quad y(W; \zeta_i) = -\frac{2}{\Omega_i} \Phi_U^{-1}(\zeta_i) \frac{\partial \beta f_W}{\partial \tau_i}, \quad g(W; \zeta_i) = \Phi_W(\zeta_i) y(W; \zeta_i). \quad (25)$$

Выражение (24) решает проблему II предыдущего раздела. Так, например, в работах [16, 19] для потенциала SW получены члены разложения в (24) вплоть до четвертого порядка. Заметим, что четвертый порядок теории возмущений определяется в (11) 8-частичной функцией распределения. Это приводит к появлению 18-(!)мерного интеграла в этих членах ряда в (11). Выражение (24) свободно от этих проблем.

Однако отметим, что моделирование в (24) средних значений требует статистического усреднения по большой выборке. Причем объем вычислений резко увеличивается с увеличением порядка теории возмущений [16, 19]. Тем не менее, возможно получить численные результаты теории возмущений в (24) до четвертого порядка. Данные в таблице получены с помощью метода дискретного представления, т.е. из выражения (24).

Выражение (24) можно получить и из ряда теории возмущений свободной энергии, записанного через многочастичные функции распределения согласно (11). Продемонстрируем это на примере поправки второго порядка. Для этого рассмотрим член, содержащий 4-частичную функцию распределения в (11). По определению функций распределения имеем

$$\frac{\rho^4}{8} \int \Delta(1,2) \Delta(3,4) [g_4(U; 1,2,3,4) - g_2(U; 1,2) g_2(U; 3,4)] d1 d2 d3 d4 =$$

$$= 4 \cdot \frac{1}{8} \sum_{i,j} \tau_i \tau_j \left[\left\langle \sum_{\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \nu} N_i(\alpha, \beta) N_j(\gamma, \nu) \right\rangle - \left\langle \sum_{\alpha \neq \beta} N_i(\alpha, \beta) \right\rangle \left\langle \sum_{\gamma \neq \nu} N_j(\gamma, \nu) \right\rangle \right]. \quad (26)$$

Если опустить символы усреднения в (26), то справа получится оценка величины, стоящей в левой части, через парные взаимодействия частиц в системе (N — конечно) для некоторого мгновенного распределения частиц. Усредненные значения получаются, если $N \rightarrow \infty$ (предпо-

лагается, что $\Delta R \rightarrow 0$). Множитель 4 перед выражением в правой части (26) возникает из-за того, что величины $N_i(\alpha, \beta)$ определяют число различных пар частиц, а функции распределения определяются через общее число пар (см. (18)). Преобразуем величину в квадратных скобках в (26) согласно:

$$\begin{aligned} [\dots] &= \left\langle \sum_{\alpha \neq \beta} \sum_{\gamma \neq \nu} N_i(\alpha, \beta) N_j(\gamma, \nu) \right\rangle - 4 \left\langle \sum_{\alpha \neq \beta \neq \gamma} N_i(\alpha, \beta) N_j(\beta, \gamma) \right\rangle - 2 \left\langle \sum_{\alpha \neq \beta} N_i(\alpha, \beta) N_j(\alpha, \beta) \right\rangle - \\ &- \left\langle \sum_{\alpha \neq \beta} N_i(\alpha, \beta) \right\rangle \left\langle \sum_{\gamma \neq \nu} N_j(\gamma, \nu) \right\rangle = \langle N_i N_j \rangle - 4 \left\langle \sum_{\alpha \neq \beta \neq \gamma} N_i(\alpha, \beta) N_j(\beta, \gamma) \right\rangle - \delta_{ij} \langle N_i \rangle - \langle N_i \rangle \langle N_j \rangle. \end{aligned} \quad (27)$$

Здесь использовано соотношение $N_i(\alpha, \beta) N_j(\alpha, \beta) = \delta_{ij} N_i(\alpha, \beta)$, которое следует из определения (15) функций $N_i(\alpha, \beta)$, а в последнем равенстве учтено определение величин N_i согласно (16). Среднее значение суммы в последнем выражении можно выразить через 3-частичную функцию распределения:

$$4 \cdot \sum_{i,j} \frac{\tau_i \tau_j}{2} \left\langle \sum_{\alpha \neq \beta \neq \gamma} N_i(\alpha, \beta) N_j(\beta, \gamma) \right\rangle = \frac{\rho^3}{2} \int \Delta(1,2) \Delta(1,3) g_3(HS; 1,2,3) d1 d2 d3. \quad (28)$$

В результате член, содержащий 3-частичную функцию распределения в выражении (11), сокращается и (11) переходит в (24) (предварительно надо заменить в (24) величины ε_i на τ_i согласно (12)).

Подчеркнем, что в основе метода дискретного представления лежит переход от интегрирования по фазовому пространству в статистической сумме Гиббса (4) к вычислению средних значений по каноническому ансамблю Гиббса (22). В заслугу авторов этого метода [12] следует отнести то, что они нашли удачную форму проведения такого усреднения. Более того, последовательное применение метода дискретного представления позволяет по-новому взглянуть на структуру ряда термодинамической теории возмущений для классических систем, т.е. дать ответ и на проблему III, обсуждаемую в первом разделе настоящей работы.

3. ОСОБЕННОСТЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ ПРОСТЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Приведем еще раз последовательность вывода основных соотношений в методе дискретного представления:

$$\begin{aligned} \beta F_W &= -\ln Q_U \left\langle \exp \left[-\sum_i \varepsilon_i N_i \right] \right\rangle = \beta F_U - \ln \left[1 - \sum_i \varepsilon_i \langle N_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \varepsilon_i \varepsilon_j \langle N_i N_j \rangle - \dots \right] = \\ &= \beta F_U + \sum_i \varepsilon_i \langle N_i \rangle - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \varepsilon_i \varepsilon_j [\langle N_i N_j \rangle - \langle N_i \rangle \langle N_j \rangle] + \dots = \\ &= \beta F_U + \sum_i \varepsilon_i \langle N_i \rangle - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \varepsilon_i \varepsilon_j \langle \Delta N_i \Delta N_j \rangle + \dots, \quad \Delta N_i = N_i - \langle N_i \rangle. \end{aligned} \quad (29)$$

Предпоследнее выражение получено авторами этого метода [12], а последнее соотношение приведено в [16]. Разобьем преобразования в (29) на два этапа. Во-первых, запишем

$$\begin{aligned} \beta F_W &= -\ln Q_U \left\langle \exp \left[-\sum_i \varepsilon_i N_i \right] \right\rangle = -\ln Q_U \exp \left[-\sum_i \varepsilon_i \langle N_i \rangle \right] \left\langle \exp \left[-\sum_i \varepsilon_i \Delta N_i \right] \right\rangle = \\ &= \beta F_U + \sum_i \varepsilon_i \langle N_i \rangle - \ln \left\langle \exp \left[-\sum_i \varepsilon_i \Delta N_i \right] \right\rangle. \end{aligned} \quad (30)$$

Во-вторых, разложим последний член в (30) в ряд по возмущению

$$\beta F_W = \beta F_U + \sum_i \varepsilon_i \langle N_i \rangle - \ln \left\langle \exp \left[-\sum_i \varepsilon_i \Delta N_i \right] \right\rangle = \beta F_U + \sum_i \varepsilon_i \langle N_i \rangle - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \varepsilon_i \varepsilon_j \langle \Delta N_i \Delta N_j \rangle + \dots \quad (31)$$

Естественно, выражения (29) и (31) совпадают. Принципиально важно, что соотношения в (30) не содержат никаких рядов теории возмущений. Поэтому второй член в последнем равенстве в (30) и аналогичный ему в (31) в этом смысле "точный" — это среднее значение энергии возмущения, равное $N\bar{\epsilon}(r)$ в (7) и (8). В противоположность этому все члены разложений в (29) всегда рассматривались как ряды теории возмущений (первый, второй и т.д.) [10, 12, 16].

Полученный результат позволяет заключить, что:

I. Член в разложениях (7), (11) и (24), формально совпадающий с первым порядком теории возмущений, может быть выделен из статистической суммы до разложения в ряд теории возмущений. В этом смысле он является "точным" и к теории возмущений не имеет никакого отношения. В принципе, он может быть любым по величине (опять же, см. [2]).

II. Поэтому, собственно, термодинамическая теория возмущений простых жидкостей всегда начитается со второго порядка малости отклонения потенциала возмущения от его среднего значения.

III. Подобное с (30) преобразование для статистической суммы Гиббса в (4) записать простым способом не удастся. В этом и заключено преимущество перехода от интегрирования по фазовому пространству в статистической сумме Гиббса к усреднению по каноническому ансамблю Гиббса, т.е. переход от (4) к (22). Подчеркнем, что возможность преобразования в (30) определяется специфическим видом статистической суммы Гиббса (потенциал входит в форме Больцмановского множителя).

IV. Сходимость ряда термодинамической теории возмущений в значительной степени определяется не величиной потенциала возмущения, а затуханием многочастичных корреляций, т.е. поведением величин $\langle \Delta N_i \Delta N_j \rangle$, $\langle \Delta N_i \Delta N_j \Delta N_k \rangle$, Это демонстрирует таблица, когда величина взаимодействия не является малой ($\epsilon = -0,8$).

ОБСУЖДЕНИЕ

Сформулируем решения поставленных в первом разделе настоящей работы трех проблем, возникающих при использовании термодинамической теории возмущений.

К решению проблемы I. Практически важным является класс потенциалов, для которых отталкивание резко возрастает при сближении частиц (в [19] такие системы предложено называть *ABC* простыми жидкостями). В этом случае исходный потенциал может быть представлен в виде суммы потенциала твердых сфер и возмущения к нему. Это реализуется для широкого круга жидкостей — металлических, ионных, диэлектрических [21]. В эксперименте этот факт выражается в виде известных в кристаллохимических системах ионных, ковалентных и металлических радиусов атомов и ионов. Такой подход является наглядным и продуктивным, как это демонстрируется в теории плотных (регулярных и случайных) упаковок. Поэтому принципиально важно то, что для практически важных потенциалов универсальным нулевым приближением является единственная система — жидкость твердых сфер. То есть целесообразно сузить теорию простых жидкостей до *ABC* простых жидкостей.

Именно это обстоятельство и послужило основой теории WCA [3—5]. Подчеркнем, что теория WCA учитывает возмущение потенциала HS только в первом порядке. Поэтому необходимыми исходными данными в этом случае являются βF_{HS} и $g_2(HS; 1,2)$ в (11). В работе [5] предложен подход к определению этих величин. Отметим, что предлагаемый в [5] метод основан на использовании решения приближенного уравнения Перкуса—Йевики, которое корректируется рядом феноменологических поправок и допущений. В конечном итоге это приводит к появлению неустранимых ошибок, которые делают нецелесообразной реализацию более высоких порядков теории возмущений в этой теории.

В этом отношении более последовательным и удобными (как по простоте реализации, так и по точности) представляется путь точного моделирования жидкости HS методом Монте-Карло и аппроксимации полученных результатов простыми аналитическими выражениями [22, 23]. В этом случае необходимы и достаточны значения средних величин $\langle N_i \rangle$, которые определяют ФРП и свободную энергию Гельмгольца жидкости HS. В целом, проблема I находит уни-

версальное решение благодаря развитию вычислительных средств и рассмотрению только практически важных *ABC* простых жидкостей.

К решению проблемы II. Использование метода дискретного представления снимает вычислительные ограничения. Для реализации такого подхода необходим определенный (и достаточно ограниченный) набор численных данных по моделированию единственной системы — жидкости твердых сфер. Однако отметим, что численное моделирование величин $\langle \Delta N_i \Delta N_j \rangle$, $\langle \Delta N_i \Delta N_j \Delta N_k \rangle$, ... для жидкости HS достаточно трудоемкая задача. Эта проблема ранее обсуждалась в [16]. Отметим, что для приведенных в [19, 23, 24] численных расчетов потребовался объем вычислений порядка 7 лет непрерывной работы процессора Pentium IV, 3 GHz. Однако это позволило более чем в 100 раз повысить точность результатов по сравнению с [16] и дать простые аппроксимирующие выражения интересующих величин, доступные для практического использования [25]. Данные в [25] обеспечивают точность расчетов порядка $\pm 0,001$.

К решению проблемы III. Да, возмущение в системе не является малым (в смысле его среднего значения $N\overline{\varepsilon(r)}$ и влияния на свойства жидкости HS). Но наибольшим по величине членом в (24) является член, по форме совпадающий с первым порядком теории возмущений в (7). Однако, как отмечалось выше, он является "точным" и к теории возмущений не имеет никакого отношения. Собственно термодинамическая теория возмущений всегда начинается со второго порядка малости. А эти члены малы по величине, и получающийся ряд хорошо сходится (см. таблицу). Это и объясняет, почему применение термодинамической теории возмущений для *ABC* простых жидкостей является корректным.

Вывод основного результата настоящей работы в (30), (31) относительно прост. Побудительным мотивом для проведенного автором анализа послужили данные по моделированию членов ряда теории возмущения выше первого [19, 23, 24] (жидкость с SW потенциалом). Полученные в результате моделирования соотношения между членами ряда разложения, часть которых приведена в таблице, требуют объяснения, так как явно напрашивается вывод, что они имеют различную природу.

Поэтому встает вопрос: почему ранее на это не обращалось особого внимания? В ответ можно привести несколько соображений.

1. Термодинамическая теория возмущений практически никогда не использовалась выше первого порядка. Причины этого приведены в разделе 1 настоящей работы. Поэтому анализ структуры получающихся рядов не проводился.

2. Исходным пунктом построения теории возмущений всегда выступала статистическая сумма Гиббса как многомерный интеграл по фазовому пространству (или функционал (4)) [2, 20]. При таком подходе трудно выделить из функционала некое "среднее" значение потенциала. Наоборот, при усреднении по каноническому ансамблю Гиббса это — элементарная операция, как видно из (30), (31). Подход к такому усреднению был предложен в развитии работ по вычислительным методам в статистической физике [10, 15]. Но сами авторы [10, 12] и последующие исследователи [16] по "инерции определений" получающиеся ряды по потенциалу взаимодействия автоматически отождествляли с рядами теории возмущений. Подобная трактовка далее принималась без каких-либо возражений.

3. В значительной степени это обусловлено широкой практикой использования теории возмущений в квантовой механике. При решении дифференциального уравнения Шредингера другая ситуация просто невозможна. Поэтому, вероятно, и произошло формальное перенесение такого понимания рядов разложения по потенциалу возмущения из квантовой механики на случай термодинамической теории возмущений. Наоборот, статистическая сумма Гиббса — это функционал специального вида, свойства которого относительно разложения по малости возмущения существенно другие.

Все сказанное выше является следствием очевидного преобразования

$$\left\langle \exp \left[-\sum_i \varepsilon_i N_i \right] \right\rangle = \exp \left[-\sum_i \varepsilon_i \langle N_i \rangle \right] \left\langle \exp \left[-\sum_i \varepsilon_i \Delta N_i \right] \right\rangle. \quad (32)$$

Аналогичное преобразование для выражения (7) из [2] примет следующий вид:

$$\begin{aligned} \beta F_W &= -\ln Q_{U+V} = -\ln[Q_U \cdot \exp(-\beta \bar{V}_\Sigma) \cdot \langle \exp(-\beta V_\Sigma - \beta \bar{V}_\Sigma) \rangle_U] = \\ &= \beta F_U + \beta \bar{V}_\Sigma - \ln \langle \exp(-\beta V_\Sigma - \beta \bar{V}_\Sigma) \rangle_U = \beta F_U + \beta \bar{V}_\Sigma - 1/2[\beta V_\Sigma - \beta \bar{V}_\Sigma]^2 + \dots \end{aligned} \quad (33)$$

Принципиально важным является то, что это преобразование можно сделать до разложения в ряд термодинамической теории возмущений. Тогда следствием из (32) и (33) является утверждение, что термодинамическая теория возмущений всегда начинается со второго члена по малости отклонения потенциала от его среднего значения. Поэтому обычное условие применимости теории возмущений, приведенное в [2], может быть существенно ослаблено. Впервые на это было обращено внимание в [23, 24].

Отметим, что основной вывод работы остается справедливым не только для парных потенциалов взаимодействия, но и многочастичных. Возможность точного выделения среднего значения потенциала взаимодействия имеет общий характер для классической статистической суммы Гиббса. Автор полагает, что нечто подобное должно иметь место и для квантовой статистики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Физика простых жидкостей. Статистическая теория* / Под ред. Г. Темперли, Дж. Роулинсона, Дж. Рашбука. – М.: Мир, 1971.
2. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Т. V, Часть 1, Изд. пятое.* – М.: Физматлит, 2005.
3. *Weeks J.D., Chandler D., Andersen H.C.* // J. Chem. Phys. – 1971. – **30**, N 12. – P. 5237 – 5247.
4. *Andersen H.C., Weeks J.D., Chandler D.* // Phys. Rev. A. – 1971. – **4**, N 4. – P. 1597 – 1607.
5. *Verlet L., Weis J.-J.* // Ibid. – 1972. – **5**, N 2. – P. 939 – 952.
6. *Ree F.H.* // J. Chem. Phys. – 1976. – **64**, N 11. – P. 4601 – 4605.
7. *Ross M.* // Ibid. – 1979. – **71**, N 4. – P. 1567 – 1571.
8. *Lado F.* // Mol. Phys. – 1984. – **52**, N 4. – P. 871 – 876.
9. *Kang H.G., Lee S.C., Ree T.* // J. Chem. Phys. – 1985. – **82**, N 1. – P. 415 – 423.
10. *Barker J.A., Henderson D.* // Rev. Mod. Phys. – 1976. – **48**, N 4. – P. 587 – 673.
11. *Hansen J.P., McDonald I.R. Theory of Simple Liquids. Third Edition.* – Elsevier, 2006. – P. 416.
12. *Barker J.A., Henderson D.* // J. Chem. Phys. – 1967. – **47**, N 8. – P. 2856 – 2861.
13. *Smith W.R., Henderson D., Barker J.A.* // Ibid. – 1970. – **53**, N 2. – P. 508 – 515.
14. *Smith W.R., Henderson D., Barker J.A.* // Ibid. – 1971. – **55**, N 8. – P. 4027 – 4033.
15. *Barker J.A., Henderson D.* // Annu. Rev. Phys. Chem. – 1972. – **23**. – P. 439 – 450.
16. *Alder B.J., Young D.A., Mark M.A.* // J. Chem. Phys. – 1971. – **56**, N 6. – P. 3013 – 3029.
17. *Henderson D., Scalise O.H., Smith W.R.* // Ibid. – 1980. – **72**, N 4. – P. 2431 – 2438.
18. *Largo J., Solano J.R.* // J. Chem. Phys. B. – 2004. – **108**. – P. 10062 – 10070.
19. *Павлюхин Ю.Т.* // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, Прилож. – С. S177 – S194.
20. *Zwanzig R.W.* // J. Chem. Phys. – 1954. – **22**, N 8. – P. 1420 – 1426.
21. *Олдер Б., Хувер У. Физика простых жидкостей. Статистическая теория.* / Под ред. Г. Темперли, Дж. Роулинсона, Дж. Рашбука. – М.: Мир, 1971. – С. 81 – 135.
22. *Павлюхин Ю.Т.* // Журн. структур. химии. – 2000. – **41**, № 5. – С. 988 – 1004.
23. *Павлюхин Ю.Т.* // Там же. – 2007. – **48**, № 6. – С. 1139 – 1147.
24. *Павлюхин Ю.Т.* // Там же. – № 1. – С. 64 – 70.
25. *Численные данные в виде таблиц для аппроксимирующих выражений результатов моделирования* приведены на сайте: <http://www.solid.nsc.ru>.