

doi:

Ю.М. ПОЛУЕКТОВ

Національний науковий центр "Харківський фізико-технічний інститут"
(Вул. Академічна, 1, Харків 61108; e-mail: yuripoluektov@kipt.kharkov.ua)

ТЕРМОДИНАМІЧНА ТЕОРІЯ ЗБУРЕНЬ ДЛЯ КЛАСИЧНИХ СИСТЕМ В НАБЛИЖЕННІ САМОУЗГОДЖЕНОГО ПОЛЯ

УДК 538.9

Запропоновано формулювання термодинамічної теорії збурень для багаточастинкової системи класичних частинок, що засноване на виборі у ролі головного наближення моделі самоузгодженого поля. Як приклад використання запропонованого підходу, розглянуто систему частинок у просторово-однорідному стані і в зовнішніх полях, що зростають і спадають з відстанню від поверхні. Підкреслено, що використання моделі самоузгодженого поля як основного наближення дає можливість опису багаточастинкових систем з не малою густиною і не слабкою міжчастинковою взаємодією, а також фазових переходів в них.

Ключові слова: теорія збурень, самоузгоджене поле, термодинамічні величини, густі гази і рідини.

1. Вступ

При обчисленні термодинамічних величин у випадку, коли енергія містить відносно малі члени, якими у головному наближенні можна знехтувати, використовується теорія збурень [1]. Як головне наближення, найчастіше застосовується модель ідеального газу, а роль малих членів можуть відігравати, наприклад, потенціальна енергія частинок у зовнішнім полі, або міжчастинкова взаємодія, якщо вона відносно невелика. Однак вибір моделі ідеального газу як нульового наближення вимагає слабості міжчастинкової взаємодії і не дозволяє за допомогою теорії збурень вивчати системи з порушеними симетріями, наприклад, переходи в кристалічний стан, за яких порушується трансляційна симетрія. Оскільки явища, що зв'язані з порушенням симетрії, зумовлені міжчастинковою взаємодією, то важливо якоюсь мірою врахувати взаємодію частинок вже в головному наближенні. Таким природним наближенням, що зберігає від-

носну простоту опису й одночасно враховує міжчастинкову взаємодію, є модель самоузгодженого поля, яка широко застосовується під час вивчення фазових переходів, зокрема, між різними модифікаціями простих кристалів (див. [2, 3] і цитовані там роботи). На важливість урахування ефектів самоузгодженого поля для опису явища кристалізації систем нейтральних класичних частинок у свій час зверталася увага А.А. Власовим [4]. Використання моделі самоузгодженого поля виявляється важливим і в теорії рідкого стану [5, 6], де енергія взаємодії частинок не може розглядатися як мала поправка до кінетичної енергії. Особливо суттєве використання самоузгодженого опису при вивченні неоднорідних станів рідини, зокрема, поверхневих явищ [7].

Запропонований у статті варіант термодинамічної теорії збурень для багаточастинкових систем, що описуються класичною механікою, дозволяє знаходити поправки до результатів, які отримані у наближенні самоузгодженого поля. При цьому, як показано на прикладі моделі квантового ангармонічного осцилятора [8, 9], теорія збурень

© Ю.М. ПОЛУЕКТОВ, 2015

виявляється застосовною й у тому випадку, коли взаємодія між частинками не є слабкою. Запропоноване формулювання близьке до підходу, що використовувався автором при побудові квантово-польової теорії збурень для фермі- [10] і бозе-систем [11]. У даній роботі сформульована модель самоузгодженого поля й одержане нелінійне рівняння для одночастинкової функції розподілу. Знайдено поправку другого порядку до конфігураційного інтеграла і вільної енергії. За допомогою отриманих загальних співвідношень, зокрема розглянуті просторово-однорідна система і система в зовнішніх полях, що зростають і спадають з відстанню від поверхні. Розвинутий підхід може бути використаний для опису густих газів і рідин, поверхневих явищ і фазових переходів.

2. Модель самоузгодженого поля як головне наближення

Сформулюємо термодинамічну теорію збурень для класичних систем, що характеризуються гамільтоніаном

$$H(p, q) = T(p) + U(q), \quad (1)$$

де $p \equiv \{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N\}$ – імпульси, $q \equiv \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}$ – координати, N – загальне число частинок,

$$T(p) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \quad (2)$$

– кінетична енергія, m – маса частинки. Потенціальна енергія $U(q)$ враховує взаємодію з зовнішнім полем $U_0(\mathbf{r})$ і парну взаємодію частинок:

$$U(q) = \sum_{i=1}^N U_0(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j), \quad (3)$$

причому $U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = U(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_i)$.

Статистична сума $Z = \int e^{-\beta H(p,q)} d\Gamma$, де $d\Gamma = dp dq / (N! h^{3N})$, h – стала Планка, $\beta = T^{-1}$ – обернена температура, після інтегрування по імпульсах набуває вигляду

$$Z = \left(\frac{2\pi m T}{h^2} \right)^{3N/2} \frac{Z_Q}{N!},$$

де конфігураційний інтеграл:

$$Z_Q = \int e^{-\beta U(q)} dq. \quad (4)$$

Густина імовірності знайти систему в стані з набором координат $\{q\}$ є

$$w(q) = \frac{\exp[-\beta U(q)]}{Z_Q}. \quad (5)$$

У більшості випадків як збурення розглядається міжчастинкова взаємодія. Це виправдано для розріджених систем зі слабкою взаємодією. Для густих сильновзаємодіючих систем таке наближення неправомірне. У цьому разі теорію збурень зручно переформулювати, виділивши самоузгоджене поле і виключивши його зі збурення, як це було зроблено для квантових багаточастинкових фермі- і бозе-систем у [10, 11]. Таким чином, взаємодія між частинками приблизно враховується вже в головному наближенні.

Перш ніж будувати теорію збурень, введемо в теорію самоузгоджене поле, представивши взаємодію (3) у вигляді

$$U(q) = V(q) + W(q), \quad (6)$$

де

$$V(q) \equiv \sum_{i=1}^N U_0(\mathbf{r}_i) + \tilde{U}(q) + E_0, \quad (7)$$

$$W(q) \equiv U_2(q) - \tilde{U}(q) - E_0.$$

Тут $U_2(q) \equiv \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ – потенціальна енергія парної взаємодії, $\tilde{U}(q) = \sum_{i=1}^N \tilde{U}(\mathbf{r}_i)$ – потенціальна енергія частинок у самоузгодженому полі, конкретний вигляд якої буде знайдено пізніше. Енергію $V(q)$ будемо вважати головним наближенням, а $W(q)$ – збуренням. Оскільки

$$V(q) \equiv \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i) + E_0,$$

де

$$V(\mathbf{r}_i) \equiv U_0(\mathbf{r}_i) + \tilde{U}(\mathbf{r}_i),$$

то в головному наближенні конфігураційний інтеграл (4) має вигляд

$$Z_Q^{(0)} = e^{-\beta E_0} z^N, \quad (8)$$

де $z \equiv \int e^{-\beta V(\mathbf{r})} d\mathbf{r}$. У цьому наближенні імовірність знайти систему в конфігурації з координатами

ми $\{q\}$ може бути представлена як добуток одно-
частинкових функцій розподілу $f(\mathbf{r}) = e^{-\beta V(\mathbf{r})}/z$:

$$w^{(0)}(q) = \prod_{i=1}^N f(\mathbf{r}_i). \quad (9)$$

Функція розподілу нормована умовою $\int f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1$.

3. Рівняння для функції розподілу

Визначимо самоузгоджене поле з вимоги макси-
мальної близькості апроксимуючої потенціальної
енергії $V(q)$ до точної потенціальної енергії. З ці-
єю метою введемо функціонал

$$I \equiv \langle U(q) - V(q) \rangle = \langle W(q) \rangle \quad (10)$$

і проваріюємо його по одночастинковій функції
розподілу, поставивши вимогу щоб $\delta I = 0$. Кутові
дужки у формулі (10) і подальше означають ус-
реднення з густиною імовірності (9). У результаті
одержуємо вираз для потенціальної енергії частин-
ки у самоузгодженому полі

$$\tilde{U}(\mathbf{r}) = (N - 1) \int U(\mathbf{r}, \mathbf{r}') f(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'. \quad (11)$$

Зауважимо, що такий самий вираз для потенціальної
енергії може бути отриманий і з вимоги міні-
муму вільної енергії, розрахованої в моделі са-
моузгодженого поля. Співвідношення (11), разом
з визначенням одночастинкової функції розподілу
 $f(\mathbf{r}) = e^{-\beta V(\mathbf{r})}/z$, приводить до рівняння

$$f(\mathbf{r}) = z^{-1} \exp \left\{ -\beta \left[U_0(\mathbf{r}) + \right. \right. \\ \left. \left. + (N - 1) \int U(\mathbf{r}, \mathbf{r}') f(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right] \right\}, \quad (12)$$

де $z \equiv \int e^{-\beta [U_0(\mathbf{r}) + \tilde{U}(\mathbf{r})]} d\mathbf{r}$. Отримане нелінійне ін-
тегральне рівняння дозволяє знайти функцію роз-
поділу і тим самим потенціальну енергію частинки
в самоузгодженому полі (11). Воно може мати за-
лежні від координат рішення і у разі відсутності
зовнішнього поля і, отже, описувати фазові пере-
ходи з порушенням трансляційної симетрії, напри-
клад, у кристалічний стан. Відзначимо, що рівня-
ння типу (12) було запропоновано Власовим [4] і
потім використовувалося для опису кристалічного
стану і поліморфних перетворень [2, 3]. Застосува-
ння варіаційного принципу Боголюбова дозволяє
розвинути варіаційний метод рішення рівняння са-
моузгодженого поля (12) [2, 3].

558

4. Поправка другого порядку до вільної енергії

З точністю до членів другого порядку конфігура-
ційний інтеграл (4) записується у вигляді

$$Z_Q = z^N e^{-\beta E_0} \left[1 - \beta \langle W(q) \rangle + \frac{\beta^2}{2!} \langle W(q)^2 \rangle \right]. \quad (13)$$

Невизначену поки що величину E_0 виберемо з ви-
моги, щоб поправка першого порядку дорівнювала
нулю $\langle W(q) \rangle = 0$, тому $E_0 \equiv \langle U_2(q) \rangle - \langle \tilde{U}(q) \rangle$ або

$$E_0 = -\frac{N(N-1)}{2} \int U(\mathbf{r}, \mathbf{r}') f(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (14)$$

З урахуванням цього, збурення (7) набуває ви-
гляду

$$W(q) \equiv [U_2(q) - \langle U_2(q) \rangle] - [\tilde{U}(q) - \langle \tilde{U}(q) \rangle], \quad (15)$$

внаслідок чого

$$\langle W^2(q) \rangle = \\ = [\langle U_2^2(q) \rangle - \langle U_2(q) \rangle^2] + [\langle \tilde{U}^2(q) \rangle - \langle \tilde{U}(q) \rangle^2] - \\ - 2[\langle U_2(q) \tilde{U}(q) \rangle - \langle U_2(q) \rangle \langle \tilde{U}(q) \rangle], \quad (16)$$

де усереднення, як і раніш, відбувається з гус-
тиною імовірності (9). Таким чином, поправка до го-
ловного наближення виникає тільки в другому по-
рядку, а для її розрахунку необхідно обчислити
середні квадратичні флуктуації самоузгодженої і
парної потенціальних енергій. Зауважимо, що ці
величини пропорційні числу частинок.

Попередньо введемо позначення для середніх
від потенціальної енергії двочастинкової взаємодії
та її квадрата:

$$\langle U(1, 2) \rangle \equiv \int U(\mathbf{r}, \mathbf{r}') f(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \\ \langle U^2(1, 2) \rangle \equiv \int U^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') f(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \\ \langle U(1, 2) U(1, 3) \rangle \equiv \\ \equiv \int U(\mathbf{r}, \mathbf{r}') U(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') f(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}') f(\mathbf{r}'') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' d\mathbf{r}''.$$

З урахуванням (17) середні значення самоузгодже-
ної і парної потенціальних енергій даються форму-
лами

$$\langle \tilde{U}(q) \rangle = 2\langle U_2(q) \rangle = N(N-1)\langle U(1, 2) \rangle, \quad (18)$$

а середні від квадратів цих потенціальних енергій і їх добутків мають вигляд

$$\langle \tilde{U}^2(q) \rangle = N(N-1)^2 \langle U(1,2)U(1,3) \rangle + N(N-1)^3 \langle U(1,2) \rangle^2, \quad (19)$$

$$\langle U_2^2(q) \rangle = \frac{1}{2} N(N-1) \langle U^2(1,2) \rangle + N(N-1)(N-2) \langle U(1,2)U(1,3) \rangle + \frac{1}{4} N(N-1)(N-2)(N-3) \langle U(1,2) \rangle^2, \quad (20)$$

$$\langle \tilde{U}(q)U_2(q) \rangle = N(N-1)^2 \langle U(1,2)U(1,3) \rangle + \frac{1}{2} N(N-1)^2(N-2) \langle U(1,2) \rangle^2. \quad (21)$$

У підсумку, знаходимо

$$\langle W^2(q) \rangle = \frac{N(N-1)}{2} \times \left[\langle U^2(1,2) \rangle - 2 \langle U(1,2)U(1,3) \rangle + \langle U(1,2) \rangle^2 \right]. \quad (22)$$

Зазначимо, що для розрахунків середніх величин може ефективно бути використаний метод кумулянтних розвинень [12].

Вільна енергія $F = -T \ln Z$ з точністю до поправки другого порядку визначається формулою

$$F = E_0 - NT \left[1 + \ln \frac{z}{N} \left(\frac{2\pi m T}{h^2} \right)^{3/2} \right] - \frac{1}{2T} \langle W^2(q) \rangle. \quad (23)$$

Перші два доданки в (23) дають вільну енергію F_0 в наближенні самоузгодженого поля, яка з урахуванням (14) набуває вигляду

$$F_0 = -\frac{N(N-1)}{2} \int U(\mathbf{r}, \mathbf{r}') f(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' - NT \left[1 + \ln \frac{z}{N} \left(\frac{2\pi m T}{h^2} \right)^{3/2} \right]. \quad (24)$$

5. Просторово-однорідна система

Як відзначалося вище, запропоноване формулювання теорії збурень найбільш ефективно для теоретичного дослідження просторово-неоднорідних систем у зовнішньому полі або в стані з порушеною

трансляційною симетрією. Проте, спочатку розглянемо найбільш простий випадок просторово-однорідної системи, припускаючи, що $U_0(\mathbf{r}) = 0$ і $U(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = U(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$. При цьому функція розподілу і самоузгоджене поле не залежать від координат, так що

$$f = \frac{1}{V}, \quad z = V e^{-\beta \tilde{U}}, \quad (25)$$

$$\tilde{U} = \frac{N-1}{V} U_I, \quad E_0 = -\frac{N(N-1)}{2V} U_I,$$

а також

$$\langle U(1,2) \rangle = \frac{U_I}{V}, \quad \langle U^2(1,2) \rangle = \frac{U_{II}}{V}, \quad (26)$$

$$\langle U(1,2)U(1,3) \rangle = \frac{U_I^2}{V^2},$$

де V – об'єм системи та

$$U_I = 4\pi \int_0^\infty U(r) r^2 dr, \quad U_{II} = 4\pi \int_0^\infty U^2(r) r^2 dr. \quad (27)$$

На малих відстанях має місце сильне відштовхування частинок. Тому для модельних потенціалів, таких як потенціал Леннард-Джонса [5, 6], які швидко зростають на малих відстанях, інтеграли (27) розходяться. Роль короткодіючих сил у класичних багаточастинкових системах розглянута в [12].

Зазначимо, що використання модельних потенціалів, які прямують до нескінченності на малих відстанях, унаслідок того, що в них відсутній фур'є-образ, приводить до значних труднощів. Зокрема, ці потенціали не дозволяють розрахувати довжину розсіяння, через яку виражається переріз розсіяння при малих енергіях. Вимога “непроникності” атомів при як завгодно високих тисках є надто жорсткою, оскільки повинен існувати тиск, за якого атом буде “роздавлений” і перестане існувати як окрема структурна одиниця. Тому, на наш погляд, фізично обґрунтованим і природним є використання потенціалів, приймаючих скінченне значення на малих відстанях. Необхідно також зазначити, що квантово-хімічні розрахунки дають потенціали, які мають саме таку властивість [13, 14].

У найпростішому випадку може бути використаний потенціал

$$U(r) = \begin{cases} U_m, & r < r_0, \\ 0, & r > r_0, \end{cases} \quad (28)$$

(модель “напівпрозорої” сфери) для якого

$$U_I = \frac{4\pi}{3} U_m r_0^3, \quad U_{II} = \frac{4\pi}{3} U_m^2 r_0^3. \quad (29)$$

Відзначимо, що величина U_I безпосередньо зв'язана з величиною, що спостерігається – довжиною розсіювання $a_0 = mU_I/4\pi\hbar^2$. У даному випадку вільна енергія, у моделі самоузгодженого поля в термодинамічній границі $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$ і $n = N/V = \text{const}$, має вигляд

$$F_0 = N \left\{ \frac{nU_I}{2} - T \left[1 + \ln \frac{1}{n} \left(\frac{2\pi mT}{\hbar^2} \right)^{3/2} \right] \right\}. \quad (30)$$

Перший доданок у (30) визначає внесок, що дає у вільну енергію міжчастинкова взаємодія. З урахуванням того, що

$$\langle W^2(q) \rangle = N \frac{nU_{II}}{2}, \quad (31)$$

одержуємо поправку другого порядку до вільної енергії:

$$F_2 = -N \frac{nU_{II}}{4T}. \quad (32)$$

Для застосовності теорії збурень необхідно, щоб $F_2 \ll F_0$. Тут маємо дві можливості. Якщо $nU_I \gg \gg T$, то повинні разом виконуватися дві умови

$$\frac{T}{U_m} \ll (r_0/l)^3, \quad \frac{T}{U_m} \gg 1, \quad (33)$$

де $l = n^{-1/3}$ – середня відстань між частинками, а $\Lambda \equiv (2\pi\hbar^2/mT)^{1/2}$ – теплова довжина хвилі частинки, r_0 – характерний радіус дії міжчастинкового потенціалу. Для застосовності класичного опису необхідно, щоб $\Lambda \ll l$. З урахуванням визначення довжини розсіяння, умови (33) можуть бути записані у вигляді

$$\frac{r_0^3}{a_0\Lambda^2} \gg 1, \quad \frac{l^3}{a_0\Lambda^2} \ll 1. \quad (34)$$

Реалізація таких умов у принципі можлива при дуже великих густинах, таких, що $r_0 \gg l$, але реально навряд чи здійсненна.

В іншому граничному випадку $nU_I \ll T$, що еквівалентно $l^3 \gg a_0\Lambda^2$, необхідно щоб

$$nU_{II} \ll T^2, \quad l^3 \gg \frac{a_0^2\Lambda^4}{r_0^3}. \quad (35)$$

Дані вимоги виконуються при малих густинах. Слід звернути увагу, що сама по собі міжчастинкова взаємодія, яка характеризується довжиною розсіювання, не передбачається малою, а умови застосовності теорії збурень визначаються співвідношеннями між характерними довжинами a_0, r_0, l, Λ .

Тиск, з урахуванням поправки другого наближення, визначається за формулою

$$p = nT + \frac{n^2}{2} \left(U_I - \frac{U_{II}}{2T} \right) = nT [1 + B(T)n]. \quad (36)$$

З цієї формули впливає вираз для віріального коефіцієнта

$$B(T) = \frac{1}{2T} \left(U_I - \frac{U_{II}}{2T} \right). \quad (37)$$

Як відзначалося вище (33), при $nU_I \gg T$ повинно бути $U_{II}/T \ll U_I$, так що в цьому випадку знак віріального коефіцієнта визначається знаком U_I (27) чи довжини розсіювання. При $T \gg nU_I$ обидва внески у $B(T)$ від U_I і U_{II} можуть бути одного порядку. У цьому випадку з (37) може бути визначена температура Бойля $B(T_B) = 0$:

$$T_B = \frac{U_{II}}{2U_I} = \frac{U_m}{2}. \quad (38)$$

Якщо виконана умова $bn \ll 1$, де $b = 16\pi r_0^3/3$, то рівняння (36) може бути записане у формі рівняння Ван-дер-Ваальса:

$$(p + an^2)(1 - bn) = nT, \quad (39)$$

де $a = (2\pi/3)r_0^3 U_m [8T/U_m + U_m/2T - 1]$. У теорії Ван-дер-Ваальса параметр a передбачається позитивним і незалежним від температури. У даному випадку знак a визначається знаком міжчастинкової взаємодії. При відштовхуванні $U_m > 0$ також $a > 0$. Крім того, у використаному наближенні a залежить від температури, причому для потенціалу (28) його знак зі зміною температури не змінюється.

Випишемо також вираз для ентропії $S = -(\partial F/\partial T)_V$ з урахуванням поправки другого порядку:

$$S = N \left[\frac{5}{2} + \ln \frac{1}{n} \left(\frac{2\pi mT}{\hbar^2} \right)^{3/2} \right] - N \frac{nU_{II}}{4T^2}. \quad (40)$$

Тут другий доданок дає поправку на взаємодію до формули Сакура–Тетроде [15]. Внесок від цієї поправки зменшується зі збільшенням температури. Зауважимо, що приведені результати для тривіального просторово-однорідного випадку могли б бути отримані і за допомогою стандартної термодинамічної теорії збурень [1]. При цьому урахування поправки першого порядку еквівалентно наближенню самоузгодженого поля. Відмінність даного підходу у тому, що внесок ефектів самоузгодженого поля не передбачається малим у порівнянні з результатами для моделі ідеального газу. Поправки другого порядку в цьому окремому випадку в обох підходах збігаються. Використання підходу, що розвивається, не зводиться до стандартної теорії збурень і виявляється суттєвим при опису просторово-неоднорідних станів і фазових переходів з порушенням трансляційної симетрії.

6. Система у однорідному зовнішньому полі

Розглянемо у даному підході систему в зовнішньому полі. Рівняння самоузгодження (12) може бути представлене у вигляді

$$f(\mathbf{r}) = \tilde{f}(\mathbf{r}) \exp[\beta(\mu - \mu_0)] \times \exp\left[-\beta(N-1) \int U(\mathbf{r}, \mathbf{r}') f(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'\right], \quad (41)$$

де хімічний потенціал μ визначений формулою $z = e^{-\beta\mu}$. Тут також введена функція розподілу частинок у зовнішньому полі за відсутності взаємодії між частинками $\tilde{f}(\mathbf{r}) = \exp\{-\beta[U_0(\mathbf{r}) - \mu_0]\}$, причому $e^{-\beta\mu_0} = \int e^{-\beta U_0(\mathbf{r})} d\mathbf{r}$.

Нехай багаточастинкова система з міжчастинковим потенціалом $U(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = U(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ знаходиться в полі $U_0(x)$ і займає півпростір $x > 0$. Тут варто розрізняти дві можливості. Перший випадок, коли потенціал $U_0(x)$ зростає зі збільшенням x . Прикладом може служити однорідне поле $U_0(x) = gx$. У цьому полі функція розподілу на нескінченності прямує до нуля і, отже, усі частинки зосереджені в основному поблизу поверхні, а густина числа частинок спадає з відстанню. В другому випадку, поле по абсолютній величині спадає з відстанню, прямуючи до нуля на нескінченності. Прикладом може служити потенціал сил Ван-дер-Ваальса $U_0(x) = -\alpha/x^3$ [16]. Тут густина числа частинок віддалік від границі прямує до середньої

густини просторово-однорідної системи. Урахування цих сил важливо під час дослідження впливу границь на властивості рідини, зокрема при вивченні плівки і граничних явищ у надплинному гелію [17].

Спочатку розглянемо випадок, коли $U_0(x)$ – зростаюча функція, і $f(x) \rightarrow 0$ при $x \rightarrow \infty$. У цьому випадку зручно перейти до нової функції розподілу $f_1(x) = Sf(x)$, що нормована умовою $\int_0^\infty f_1(x) dx = 1$, де S – площа поверхні $x = 0$. Тоді самоузгоджений потенціал (11) визначається співвідношенням

$$\tilde{U}(x) = \frac{(N-1)}{S} \int_0^\infty U(|x-x'|) f_1(x') dx', \quad (42)$$

де

$$U(|x-x'|) \equiv \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty U(\sqrt{(x-x')^2 + y'^2 + z'^2}) dy' dz'. \quad (43)$$

Рівняння самоузгодження (41) набуває вигляду

$$\frac{f_1(x)}{\tilde{f}_1(x)} = \exp\left\{-\beta\left[\mu_0 - \mu + (N-1)S^{-1} \int_0^\infty U(|x-x'|) f_1(x') dx'\right]\right\}. \quad (44)$$

Вільна енергія, віднесена до одиниці площі в термодинамічній границі $N \rightarrow \infty, S \rightarrow \infty$ при $N/S = \text{const}$ в наближенні самоузгодженого поля (24):

$$\frac{F_0}{S} = -\frac{n_s^2}{2} \int U(|x-x'|) f_1(x) f_1(x') dx dx' - T n_s \left[1 + \ln \frac{z_1}{n_s} \left(\frac{2\pi m T}{h^2}\right)^{3/2}\right], \quad (45)$$

де $n_s = N/S$ – поверхнева густина числа частинок, $z_1 = \int_0^\infty \exp\{-\beta[U_0(x) + \tilde{U}(x)]\} dx$. Поправка другого порядку до вільної енергії

$$\frac{F_2}{S} = -\frac{n_s^2}{4T} \int_0^\infty \int_0^\infty U_*(|x-x'|) f_1(x) f_1(x') dx dx', \quad (46)$$

де

$$U_*(|x-x'|) \equiv \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty U^2(\sqrt{(x-x')^2 + y'^2 + z'^2}) dy' dz'. \quad (47)$$

При короткодіючому потенціалі, коли функція розподілу мало змінюється на відстані порядку

радіуса дії потенціалу, наведені співвідношення можуть бути записані в більш простому вигляді. Апроксимуючи потенціали (43), (47) дельта-функціями $\underline{U}(|x-x'|) = v_0\delta(x-x')$, $U_*(|x-x'|) = v_*\delta(x-x')$, отримуємо для самоузгодженого потенціалу (42) і поправки до вільної енергії (46) формули

$$\begin{aligned} \tilde{U}(x) &= v_0 \frac{(N-1)}{S} f_1(x), \\ \frac{F_2}{S} &= -v_* \frac{n_s^2}{4T} \int_0^\infty f_1^2(x) dx. \end{aligned} \quad (48)$$

7. Система в полі сили Ван-дер-Ваальса

Розглянемо також випадок потенціалу, який спадає з відстанню при $x \rightarrow \infty$. Оскільки в даному випадку вплив потенціалу на великих відстанях не позначається, зручно функцію розподілу представити у вигляді

$$f_1(x) = f_{1\infty} + \chi(x), \quad (49)$$

виділивши значення функції розподілу на великих відстанях $f_{1\infty}$, так що $\chi(x) \rightarrow 0$ при $x \rightarrow \infty$. Аналогічно представляється і самоузгоджений потенціал $\tilde{U}(x) = \tilde{U}_\infty + \tilde{U}_\chi(x)$, причому функція розподілу і самоузгоджений потенціал на нескінченності визначаються співвідношеннями

$$f_{1\infty} = z_1^{-1} \exp(-\beta\tilde{U}_\infty), \quad \tilde{U}_\infty = \frac{(N-1)\tilde{v}_0}{S} f_{1\infty}, \quad (50)$$

де $\tilde{v}_0 = 2 \int_0^\infty U(|x|) dx$. Внески у функцію розподілу і потенціал, що спадають на нескінченності, задовольняють рівняння

$$\chi(x) = f_{1\infty} \left\{ e^{-\beta[U_0(x) + \tilde{U}_\chi(x)]} - 1 \right\}, \quad (51)$$

$$\begin{aligned} \tilde{U}_\chi(x) &= -f_{1\infty} \frac{(N-1)}{S} \int_x^\infty \underline{U}(|x'|) dx' + \\ &+ \frac{(N-1)}{S} \int_{-x}^\infty \underline{U}(|x'|) \chi(x'+x) dx'. \end{aligned} \quad (52)$$

Враховуючи те, що

$$z_1 = e^{-\beta\tilde{U}_\infty} \left[\frac{V}{S} + \frac{1}{f_{1\infty}} \int_0^\infty \chi(x) dx \right], \quad (53)$$

знаходимо

$$f_{1\infty} = \frac{S}{V} \left[1 - \int_0^\infty \chi(x) dx \right]. \quad (54)$$

Зауважимо, що

$$n_s = \frac{N}{S} \int_0^\infty \chi(x) dx \quad (55)$$

є поверхневою густиною числа частинок, які знаходяться в області дії потенціалу $U_0(x)$, а величина $\int_0^\infty \chi(x) dx = S n_s / N \equiv N_s / N$ – відношення числа “приповерхніх” частинок до повного числа частинок системи. У цих позначеннях

$$\begin{aligned} f_{1\infty} &= \frac{S}{V} \left(1 - \frac{N_s}{N} \right), \\ z_1 &= \frac{V}{S} e^{-\beta\tilde{U}_\infty} \left(1 - \frac{N_s}{N} \right)^{-1}. \end{aligned} \quad (56)$$

Представлення функції розподілу у вигляді (49) дозволяє виділити у вільній енергії об’ємний і поверхневий внесок $F_0 = F_{0V} + F_{0S}$, де

$$\frac{F_{0V}}{N} = - \left\{ \frac{nw_0}{2V} + T \left[1 + \ln \frac{1}{n} \left(\frac{2\pi m T}{h^2} \right)^{3/2} \right] \right\} + n\tilde{v}_0, \quad (57)$$

$$\begin{aligned} \frac{F_{0S}}{N} &= T \ln \left(1 - \frac{N_s}{N} \right) - n \left(w_1 + \tilde{v}_0 \frac{N_s}{N} - \frac{w_0}{V} \frac{N_s}{N} \right) - \\ &- \frac{n}{2} \left(w_2 - \frac{2w_1}{V} \frac{N_s}{N} + \frac{w_0}{V^2} \frac{N_s^2}{N^2} \right), \end{aligned} \quad (58)$$

де $n = N/V$ і

$$\begin{aligned} w_0 &= \int U(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \\ w_1 &= S^{-1} \int U(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \chi(x') d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \\ w_2 &= S^{-2} \int U(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \chi(x) \chi(x') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \end{aligned} \quad (59)$$

Оцінка цих величин дає:

$$w_0 \sim U_\eta V, \quad w_1 \sim U_\eta (N_s/N), \quad w_2 \sim (U_\eta/V) (N_s/N)^2,$$

де $U_\eta \sim \int U(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d\mathbf{r}'$.

Поправка до вільної енергії другого порядку також складається з об’ємного і поверхневого внесків $F_2 = F_{2V} + F_{2S}$:

$$\begin{aligned} \frac{F_{2V}}{N} &= -\frac{n}{4T} \frac{w_{0*}}{V}, \\ \frac{F_{2S}}{N} &= -\frac{n}{4T} \left[2 \left(w_{1*} - \frac{w_{0*}}{V} \frac{N_s}{N} \right) + \right. \\ &\left. + \left(w_{2*} V - 2w_{1*} \frac{N_s}{N} + \frac{w_{0*}}{V} \frac{N_s^2}{N^2} \right) \right], \end{aligned} \quad (60)$$

де величини w_{0*}, w_{1*}, w_{2*} знаходяться по формулах (59), якщо під інтегралом зробити заміну $U(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rightarrow U^2(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$. Отримані співвідношення можуть бути використані при дослідженні поведінки густих газів і рідин поблизу границі з твердим тілом, а також поверхневих явищ [7].

8. Висновки

У роботі сформульована термодинамічна теорія збурень для класичних систем, яка заснована на виборі у ролі основного наближення моделі самоузгодженого поля. Звичайно використовуваний вибір як головного наближення моделі ідеального газу непридатний для опису систем з великою густиною і не слабкою міжчастинковою взаємодією, таких як густі гази і рідини. У густих системах кожна частинка увесь час взаємодіє з великим числом інших частинок, тому такі поняття як довжина вільного пробігу і двочастинкові зіткнення, що використовуються у кінетичній теорії газів, не можуть бути застосовані до рідин. Навпаки, представлення про самоузгоджене поле, добре відображає фізичну ситуацію в густих системах. Крім того, наближене урахування взаємодії між частинками дозволяє в принципі описувати фазові переходи вже в головному наближенні. Запропонований підхід може бути ефективний при опису систем великого числа частинок у неоднорідних умовах, наприклад, поблизу поверхні чи границі з твердим тілом. У густих системах крім парних взаємодій можуть давати істотний внесок також потрійні і більш високі взаємодії [3, 18]. Хоча в даній роботі теорія збурень побудована в припущенні парної взаємодії, але рівняння можуть бути природно узагальнені і на випадок потрійних сил.

1. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Статистическая физика. Часть 1* (Наука, Москва, 1976).
2. И.П. Базаров, *Статистическая теория кристаллического состояния* (Издательство Московского университета, 1972).
3. И.П. Базаров, Э.В. Геворкян, В.В. Котенок, *Статистическая теория полиморфных превращений* (Издательство Московского университета, 1978).
4. А.А. Власов, *Теория многих частиц* (ГИТТЛ, Москва-Ленинград, 1950).
5. И.З. Фишер, *Статистическая теория жидкостей* (ФМЛ, Москва, 1961).
6. К. Крокстон, *Физика жидкого состояния* (Мир, Москва, 1978).
7. С. Оно, С. Кондо, *Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях* (ИИЛ, Москва, 1963).

8. Ю.М. Полуэктов, *Известия вузов. Физика* **47**, 74 (2004).
9. Ю.М. Полуэктов, *Известия вузов. Физика* **52**, 30 (2009).
10. Ю.М. Полуэктов, *УФЖ* **50**, 1303 (2005) (arXiv: 1303.4913 [cond-mat.stat-mech]).
11. Ю.М. Полуэктов, *УФЖ* **52**, 578 (2007) (arXiv: 1306.2103 [cond-mat.stat-mech]).
12. И.Р. Юхновский, М.Ф. Головки, *Статистическая теория классических равновесных систем* (Наукова думка, Київ, 1980).
13. R.A. Aziz, M.J. Slaman, *J. Chem. Phys.* **94**, 8047 (1991).
14. J.B. Anderson, C.A. Traynor, V.M. Boghosian, *J. Chem. Phys.* **99**, 345 (1993).
15. К. Хуанг, *Статистическая механика* (Мир, Москва, 1966).
16. Ю.С. Бараш, В.Л. Гинзбург, *УФН* **116**, 5 (1975).
17. С. Паттерман, *Гидродинамика сверхтекучей жидкости* (Мир, Москва, 1978).
18. Г. Темперли, Дж. Роулинс, Дж. Рашбрук, *Физика протых жидкостей. Статистическая теория* (Мир, Москва, 1971).

Одержано 09.06.14

Ю.М. Полуэктов

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ
ВОЗМУЩЕНИЙ ДЛЯ КЛАССИЧЕСКИХ СИСТЕМ
В ПРИБЛИЖЕНИИ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ
Р е з ю м е

Предложена формулировка термодинамической теории возмущений для многочастичной системы классических частиц, основанная на выборе в качестве главного приближения модели самосогласованного поля. Как пример использования предложенного подхода, рассмотрена система частиц в пространственно-однородном состоянии и во внешних полях, возрастающих и убывающих с расстоянием от поверхности. Подчеркнуто, что использование модели самосогласованного поля как основного приближения дает возможность описания многочастичных систем с не малой плотностью и не слабым межчастичным взаимодействием, а также фазовых переходов в них.

Yu.M. Poluektov

THERMODYNAMIC PERTURBATION
THEORY FOR CLASSICAL SYSTEMS BASED
ON SELF-CONSISTENT FIELD MODEL

Р е з ю м е

A formulation of the thermodynamic perturbation theory for classical many-particle systems, which is based on a self-consistent field model as the main approximation, has been proposed. Systems of particles in a spatially homogeneous state and in external fields that increase or decrease as the distance from the surface changes are considered as an example. The application of the self-consistent field approach as the main approximation is found to enable the description of many-particle systems, in which the concentration of particles and the interactions between them are not low, as well as phase transitions in such systems.