

§ 116. Пространственная корреляция флуктуаций плотности

Утверждение, что в однородной изотропной среде (газ или жидкость) все положения частиц в пространстве равновероятны, относится к каждой отдельной частице при условии, что все остальные частицы могут занимать произвольные положения. Это утверждение, конечно, не противоречит тому, что между взаимным положением различных частиц должна существовать в силу их взаимодействия некоторая корреляция: если рассматривать, скажем, одновременно две частицы, то при заданном положении одной различные положения другой будут неравновероятными.

Обозначим посредством $n(\mathbf{r})$ точную (флуктуирующую) плотность числа частиц; произведение $n dV$ есть число частиц, находящихся (в данный момент времени) в элементе объема dV . Для характеристики корреляции между положениями частиц в двух точках пространства введем пространственную корреляционную функцию флуктуаций плотности:

$$\langle \Delta n_1 \Delta n_2 \rangle = \overline{n_1 n_2} - \bar{n}^2, \quad (116,1)$$

где $\Delta n = n - \bar{n}$, а индексы 1 и 2 отличают значения $n(\mathbf{r})$ в двух точках пространства \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 . В однородной изотропной среде корреляционная функция зависит только от абсолютной величины расстояния $r = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$ между обеими точками. При $r \rightarrow \infty$ флуктуации в точках \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 становятся статистически независимыми, так что корреляционная функция стремится к нулю.

Смысл введенной таким образом корреляционной функции полезно пояснить следующими рассуждениями. В силу бесконечной малости объема dV в нем может находиться одновременно не более одной частицы; вероятность нахождения в нем сразу двух частиц есть бесконечно малая величина более высокого порядка. Поэтому среднее число частиц $\bar{n} dV$ есть в то же время вероятность частице находиться в элементе dV . Обозначим далее посредством $\bar{n} \omega_{12}(r) dV_2$ вероятность частице находиться в элементе объема dV_2 при условии, что одна частица находится в элементе dV_1 ($\omega_{12} \rightarrow 1$ при $r \rightarrow \infty$). Из сказанного очевидно, что среднее значение

$$\langle n_1 dV_1 \cdot n_2 dV_2 \rangle = \bar{n} dV_1 \cdot \bar{n} \omega_{12} dV_2.$$

Отсюда: $\langle n_1 n_2 \rangle = \omega_{12} \bar{n}^2$. В этом равенстве, справедливом при $\mathbf{r}_1 \neq \mathbf{r}_2$ нельзя, однако, перейти к пределу $\mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_1$, так как при выводе не учтено, что если точки 1 и 2 совпадают, то частица, находящаяся в dV_1 , тем самым находится и в dV_2 . Легко видеть, что соотношение, учитывающее это обстоятельство, имеет

вид

$$\langle n_1 n_2 \rangle = \bar{n}^2 \omega_{12} + \bar{n} \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1). \quad (116,2)$$

Действительно, выделим некоторый малый объем ΔV и, умножив (116,2) на $dV_1 dV_2$, проинтегрируем по этому объему. Член $\bar{n}^2 \omega_{12}$ даст при этом малую величину второго порядка (пропорциональную $(\Delta V)^2$); член же с δ -функцией даст величину первого порядка $\bar{n} \Delta V$, как и должно быть, поскольку (с точностью до величин первого порядка) в малом объеме может находиться лишь 0 или 1 частица.

Член с δ -функцией целесообразно выделить и из корреляционной функции (116,1), записав ее в виде

$$\langle \Delta n_1 \Delta n_2 \rangle = \bar{n} \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) + \bar{n} \nu(r), \quad (116,3)$$

где

$$\nu(r) = \bar{n} [\omega_{12}(r) - 1]. \quad (116,4)$$

Мы будем называть корреляционной функцией как исходную величину $\langle \Delta n_1 \Delta n_2 \rangle$, так и функцию $\nu(r)$ ¹⁾.

Проинтегрируем теперь равенство (116,3) по $dV_1 dV_2$ по некоторому конечному объему V . Введя полное число N частиц в этом объеме (так что $\bar{n}V = \bar{N}$), получим

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \bar{N} + \bar{n} \iint \nu(r) dV_1 dV_2,$$

или, перейдя от интегрирования по $dV_1 dV_2$ к интегрированию по координатам одной из частиц и по относительным координатам $\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$,

$$\int \nu dV = \frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{\bar{N}} - 1. \quad (116,5)$$

Таким образом, интеграл от корреляционной функции по некоторому объему выражается через средний квадрат флуктуации полного числа частиц в этом объеме. Воспользовавшись для последнего термодинамической формулой (112,13), можно выразить этот интеграл через термодинамические величины:

$$\int \nu dV = - \frac{TN}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T - 1. \quad (116,6)$$

В обычном (классическом) идеальном газе интеграл обращается в нуль, как и должно быть: в таком газе никакой корреляции между положениями различных частиц нет, поскольку

¹⁾ Функция $\nu(r)$ отличается от введенной в § 79 функции $\omega_{12}(r)$ нормировкой: $\bar{n} \omega_{12} = \nu$.

между ними нет никакого взаимодействия — ни прямого, ни (как в квантовом идеальном газе) обменного.

Напротив, в жидкости (вдали от критической точки) первый член в выражении (116,6) мал по сравнению с единицей в силу малой сжимаемости жидкости, так что интеграл близок к -1^1). Основные силы взаимодействия между частицами жидкости имеют радиус действия порядка молекулярных размеров a . С учетом этих сил корреляционная функция $\nu(r)$ убывает с расстоянием по экспоненциальному закону с показателем $\sim -r/a^2$).

Поскольку флуктуации плотности и температуры статистически независимы, то при рассмотрении флуктуаций плотности температуру можно считать постоянной. Постоянен по определению также и полный объем тела. В таких условиях минимальная работа, требуемая для вывода тела из состояния равновесия, равна изменению ΔF_{Π} его полной свободной энергии. Поэтому вероятность флуктуации

$$\omega \propto \exp\left(-\frac{\Delta F_{\Pi}}{T}\right). \quad (116,7)$$

Изменение ΔF_{Π} , связанное с флуктуациями плотности, может быть представлено в виде

$$\Delta F_{\Pi} = \frac{1}{2} \iint \varphi(r) \Delta n_1 \Delta n_2 dV_1 dV_2. \quad (116,8)$$

Покажем, каким образом корреляционная функция $\nu(r)$ может быть найдена по функции $\varphi(r)^2$.

Рассматривая тело большого, но конечного объема V , разложим Δn в ряд Фурье:

$$\Delta n = \sum_{\mathbf{k}} \Delta n_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad \Delta n_{\mathbf{k}} = \frac{1}{V} \int \Delta n e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} dV \quad (116,9)$$

(причем ввиду вещественности $\Delta n: \Delta n_{-\mathbf{k}} = \Delta n_{\mathbf{k}}^*$). При подстановке этих выражений в (116,8) и интегрировании, все члены с произведениями $\Delta n_{\mathbf{k}} \Delta n_{\mathbf{k}'} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\mathbf{r}}$, $\mathbf{k}' \neq -\mathbf{k}$ обращаются в нуль, и в результате находим

$$\Delta F_{\Pi} = \frac{V}{2} \sum_{\mathbf{k}} |\Delta n_{\mathbf{k}}|^2 \varphi(k), \quad (116,10)$$

¹) Значение -1 отвечает как бы взаимной непроницаемости частиц жидкости, рассматриваемых как плотно упакованные твердые шарики.

²) Существуют, однако, также и слабые, но более дальнедействующие (ван-дер-ваальсовы) силы взаимодействия. Эти силы приводят к появлению в корреляционной функции члена более медленно (по степенному закону) спадающего с расстоянием (см. том IX).

³) По математической терминологии $\varphi(r)$ — вторая вариационная производная от ΔF_{Π} по $n(r)$.

где той же буквой φ с указанием нового аргумента k обозначена компонента разложения функции $\varphi(r)$ в интеграл Фурье:

$$\varphi(k) = \int \varphi(r) e^{-ikr} dV. \quad (116,11)$$

Поскольку каждый из членов суммы (116,10) зависит только от одного из Δn_k , то флуктуации различных Δn_k статистически независимы. Каждый квадрат $|\Delta n_k|^2$ входит в сумму дважды ($\pm k$), так что распределение вероятностей его флуктуаций дается выражением

$$\omega \propto \exp\left\{-\frac{V}{T} \varphi(k) |\Delta n_k|^2\right\}.$$

Наконец, имея в виду, что $|\Delta n_k|^2$ есть сумма квадратов двух независимых величин (Δn_k комплексно), найдем отсюда для среднего квадрата флуктуации

$$\langle |\Delta n_k|^2 \rangle = \frac{T}{V \varphi(k)}. \quad (116,12)$$

С другой стороны, умножив равенство (116,3) с обеих сторон на $\exp(-ikr) = \exp[-ik(r_2 - r_1)]$ и снова проинтегрировав по $dV_1 dV_2$, получим

$$\langle |\Delta n_k|^2 \rangle = \frac{\bar{n}}{V} [1 + v(k)], \quad v(k) = \int v(r) e^{-ikr} dV. \quad (116,13)$$

Наконец, подставив сюда (116,12), приходим к искомому результату:

$$v(k) = \frac{T}{n\varphi(k)} - 1. \quad (116,14)$$

Задача

Определить первый член разложения корреляционной функции разреженного газа по степеням N/V .

Решение. Исходя из формулы (79,2). В первом приближении можно считать, что все остальные частицы, кроме двух заданных, находятся вдали друг от друга и их взаимодействием можно пренебречь, так что интегрирование дает V^{N-2} . С той же точностью можно положить $F = F_{ид}$. В результате находим

$$v(r) = \bar{n} [e^{-U(r)/T} - 1],$$

где $U(r)$ — энергия взаимодействия двух частиц газа.

Отметим, что подстановка этого выражения в (79,1) дает для энергии газа

$$E = E_{ид} + \frac{N^2}{2V^2} V \int U \left(1 + \frac{v}{\bar{n}}\right) dV = E_{ид} + \frac{N^2}{2V} \int U e^{-U/T} dV.$$

Этот результат находится, конечно, в соответствии с формулами (74,4—5) для свободной энергии слабо неидеального газа.