

Большим достоинством уравнения Ван-дер-Ваальса является то, что качественно оно очень правильно передает поведение газов и содержит указания на переход газа в жидкое состояние и критические явления.

§ 48. Метод коррелятивных функций и его применение к теории плотных газов и жидкостей

Мы видели, что прямое вычисление конфигурационного интеграла для системы взаимодействующих частиц оказывается достаточно сложной процедурой.

В последние годы в связи со стремлением создать статистическую теорию жидкостей усиленно развиваются различные методы подхода к рассмотрению статистических свойств систем взаимодействующих частиц. Одним из весьма эффективных оказался метод коррелятивных функций, развитый Н. Н. Боголюбовым и независимо Кирквудом, Борном и Грином.

В методе коррелятивных функций вычисление конфигурационного интеграла заменяется получением некоторой цепочки интегро-дифференциальных уравнений, связывающих между собой систему функций, характеризующих их взаимную корреляцию в пространственном расположении частиц.

Подчеркнем с самого начала, что метод коррелятивных функций является непосредственным следствием гиббсовской статистики. Нас в дальнейшем будет интересовать пространственное распределение системы взаимодействующих частиц.

Интегрируя распределение Гиббса по всем импульсам, находим выражение для вероятности данной конфигурации системы частиц:

$$d\omega_r = \int_p d\omega = \frac{1}{I} e^{-\frac{U}{kT}} dr_1 dr_2 \dots dr_N, \quad (48,1)$$

где I — конфигурационный интеграл:

$$I = \int e^{-\frac{U}{kT}} dr_1 dr_2 \dots dr_N. \quad (48,2)$$

Если проинтегрировать $d\omega_r$ по координатам всех частиц, кроме одной, то получаем

$$d\omega_r^{(1)} = dr_1 \int e^{-\frac{U(r_1, r_2, \dots, r_N)}{kT}} dr_2 \dots dr_N. \quad (48,3)$$

Очевидно, что $d\omega_r^{(1)}$ представляет вероятность того, что частица № 1 находится в элементе объема dr_1 при любых положениях

всех остальных $(N - 1)$ частиц. Эту вероятность можно представить в виде

$$d\omega_r^{(1)} = \frac{\rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1}{V}, \quad (48,4)$$

где $\rho(\mathbf{r}_1)$ — плотность вероятности нахождения частицы в элементе объема $d\mathbf{r}_1$, нормированная на объем системы:

$$\frac{\rho_1(\mathbf{r}_1)}{V} = \frac{1}{I} \int e^{-\frac{U}{kT}} d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (48,5)$$

Функцию $\rho_1(\mathbf{r}_1)$ мы будем именовать ординарной функцией распределения.

Аналогично, интегрируя распределение Гиббса (47,1) по координатам всех частиц, кроме первой и второй, получаем

$$d\omega_r^{(1,2)} = \frac{d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}{V^2} \rho_2(\mathbf{r}_2) = \frac{d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}{I} \int e^{-\frac{U}{kT}} d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N, \quad (48,6)$$

так что

$$\frac{\rho_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{V^2} = \frac{1}{I} \int e^{-\frac{U}{kT}} d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (48,7)$$

Функция ρ_{12} представляет плотность вероятности того, что первая частица находится в элементе объема $d\mathbf{r}_1$, а вторая частица одновременно — в элементе $d\mathbf{r}_2$, нормированную на объеме системы.

Мы будем называть ρ_{12} двойной (бинарной) функцией распределения. Аналогичным образом можно определить функции распределения любого порядка. Например, функция распределения m -го порядка характеризует вероятность того, что первая частица находится в элементе объема $d\mathbf{r}_1$, вторая — в объеме $d\mathbf{r}_2$, ..., m -я — в объеме $d\mathbf{r}_m$ при любых положениях остальных $(N - m)$ частиц:

$$\frac{\rho_m(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_m)}{V^m} = \frac{1}{I} \int e^{-\frac{U}{kT}} d\mathbf{r}_{m+1} \dots d\mathbf{r}_N. \quad (48,8)$$

Если нас интересуют свойства системы, зависящие от положений не всех, а лишь некоторых частиц, входящих в систему, функции распределения ρ_m начинают играть ту же роль, что функция распределения Гиббса для системы в целом.

С помощью функций распределения можно находить средние значения величин, зависящих от координат соответствующих частиц.

Например,

$$\overline{L(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_m)} = \int L(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_m) \rho_m(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_m) \frac{d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_m}{V^m}.$$

На первый взгляд может показаться, что отыскание функции распределения m -го порядка, которая характеризует пространственное распределение некоторых частиц системы, должно быть проще, чем нахождение распределения Гиббса — функции распределения N -го порядка, характеризующей конфигурацию всех частиц системы.

Однако ясно, что непосредственное определение функций распределения $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_m, \dots$ связано с вычислением конфигурационного интеграла, и поэтому их применение несколько не упрощает задачи и не является шагом вперед.

Применение функций распределения не представляло бы никакого интереса, если бы не существовало другого способа их вычисления, не связанного с определением I .

Именно, оказывается возможным составить дифференциальное уравнение, которому должны удовлетворять функции распределения ρ_m . Для нахождения уравнения, которому должна удовлетворять ординарная функция, продифференцируем формулу (48,5) по координатам \mathbf{r}_1 . Имеем, очевидно,

$$\frac{\partial \rho_1(\mathbf{r}_1)}{\partial \mathbf{r}_1} = -\frac{V}{kT} \int e^{-\frac{U}{kT}} \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_1} d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (48,9)$$

Рассмотрим подробнее производную

$$\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_1} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \sum_{1 \leq i < j \leq N} u(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \sum_{j=2}^N u(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j|). \quad (48,10)$$

При этом мы воспользовались тем, что все члены суммы по i , кроме одного, относящегося к частице № 1, не зависят от \mathbf{r}_1 и обращаются в нуль при дифференцировании.

Подставляя (48,10) в (48,9), получаем в правой части интеграл

$$\begin{aligned} -\frac{V}{kT} \int e^{-\frac{U}{kT}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \sum_i u(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_i|) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N = \\ = -\frac{V}{kT} \sum_i \int e^{-\frac{U}{kT}} \frac{\partial u(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_i|)}{\partial \mathbf{r}_1} d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N. \end{aligned}$$

Но по определению (48,7)

$$\frac{1}{I} \int e^{-\frac{U}{kT}} d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_{i-1} d\mathbf{r}_{i+1} \dots d\mathbf{r}_N = \frac{\rho_{1j}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_j)}{V^2}.$$

Поэтому правая часть может быть написана в виде

$$\frac{1}{VkT} \sum_{j=2}^N \int \frac{\partial u(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j|)}{\partial \mathbf{r}_1} \rho_{1j}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j.$$

Сумма по j содержит $(N-1)$ слагаемых, каждое из которых представляет интеграл вида

$$\int \frac{\partial u(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j|)}{\partial \mathbf{r}_1} \rho_{1j}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_j.$$

Поскольку система состоит из одинаковых частиц, так что $u(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j|)$ при данном $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j|$ имеет одно и то же значение, а по всем $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j|$ ведется интегрирование, можно написать

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \sum_{j=2}^N \frac{\partial u(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j|)}{\partial \mathbf{r}_1} \rho_{1j}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j &= \\ &= \frac{(N-1)}{V} \int \frac{\partial u(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j)}{\partial \mathbf{r}_1} \rho_{1j} d\mathbf{r}_j \cong \frac{N}{V} \int \frac{\partial u(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j|)}{\partial \mathbf{r}_1} \rho_{1j} d\mathbf{r}_j. \end{aligned}$$

Подставляя это выражение в формулу (48,9), получаем

$$\frac{\partial \rho_1(\mathbf{r}_1)}{\partial \mathbf{r}_1} = - \frac{N}{VkT} \int \frac{\partial u(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j|)}{\partial \mathbf{r}_1} \rho_{1j} d\mathbf{r}_j, \quad (48,11)$$

Формула (48,11) связывает ординарную функцию распределения ρ_1 с бинарной ρ_{1j} .

Найдем уравнение, которому удовлетворяет бинарная функция ρ_{1j} . Дифференцируя (48,7), получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\partial \mathbf{r}_1} &= - \frac{V^2}{IkT} \int e^{-\frac{U}{kT}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \left(\sum u(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j|) \right) d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N = \\ &= - \frac{V^2}{IkT} \int e^{-\frac{U}{kT}} \frac{\partial u(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)}{\partial \mathbf{r}_1} d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N - \\ &- \frac{V^2}{IkT} \sum_{j=3}^N \int \frac{\partial u(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j|)}{\partial \mathbf{r}_1} d\mathbf{r}_j \int e^{-\frac{U}{kT}} d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_{j-1} d\mathbf{r}_{j+1} \dots d\mathbf{r}_N \cong \\ &\cong - \frac{V}{VkT} \int \frac{\partial u(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j|)}{\partial \mathbf{r}_1} \rho_{12j} d\mathbf{r}_j - \frac{1}{kT} \rho_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \frac{\partial u(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)}{\partial \mathbf{r}_1}. \end{aligned}$$

Следовательно, окончательно

$$\frac{\partial \rho_{12}}{\partial \mathbf{r}_1} = - \frac{1}{kT} \rho_{12} \frac{\partial u(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)}{\partial \mathbf{r}_1} - \frac{N}{VkT} \int \frac{\partial u(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j|)}{\partial \mathbf{r}_1} \rho_{12j} d\mathbf{r}_j. \quad (48,12)$$

Уравнение (48,12) связывает бинарную функцию распределения с тройной. Таким же образом может быть получено уравнение, связывающее тройную функцию распределения с четверной, ..., m -ю с $(m+1)$ -й и т. д. В результате получается незамкнутая цепочка уравнений, каждое из которых выражает производную

от функции распределения данного порядка через самую функцию распределения следующего порядка:

$$\frac{\partial \rho_{12 \dots m}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_m)}{\partial \mathbf{r}_1} = -\frac{1}{kT} \rho_{12 \dots m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \left[\sum u(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_m|) \right] - \frac{N}{VkT} \int \sum_{j=m+1}^N \frac{\partial u}{\partial \mathbf{r}_1} \rho_{12 \dots m, m+1} d\mathbf{r}_{m+1}. \quad (48,13)$$

Продолжая этот процесс, мы придем к уравнению, связывающему функцию $(N-1)$ -го порядка с функцией распределения N -го порядка, т. е. с распределением Гиббса. Следовательно, задача о нахождении функций распределения низшего порядка оказывается вновь связанной с распределением Гиббса для всей системы. Однако — и в этом состоит важнейшая особенность полученных уравнений — функции старшего порядка входят под знак интеграла не сами по себе, а всегда с коэффициентом $\sim \frac{N}{VkF} \frac{\partial u}{\partial \mathbf{r}_1}$. В том случае, когда потенциальная энергия взаимодействия между двумя частицами $u(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j|)$ быстро убывает с расстоянием и становится малой на расстояниях, превышающих молекулярные размеры, величина $\frac{\partial u}{\partial \mathbf{r}_1}$ весьма мала при $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j| \gg d$, где d — диаметр молекулы. Поэтому, например, в уравнении (48,13) выражение для интеграла в правой части можно оценить по порядку величины следующим образом:

$$\frac{N}{V} \int \frac{\partial u}{\partial \mathbf{r}_1} \rho_{12j} d\mathbf{r}_j \cong \frac{d^3}{V/N} \left(\frac{\partial u}{\partial \mathbf{r}_1} \rho_{12j} \right)_d,$$

где $\left(\frac{\partial u}{\partial \mathbf{r}_1} \rho_{12j} \right)_d$ берется при расстояниях между частицами порядка d .

Если объем, приходящийся на одну частицу V/N , велик по сравнению с объемом частицы d^3 , то коэффициент $\frac{d^3}{V/N}$ мал. Поэтому для значения подынтегрального выражения, в частности, функции распределения третьего порядка, можно пользоваться приближенными выражениями. Этот вывод не относится специально к уравнению для бинарной функции, но имеет общий характер.

§ 49. Уравнение состояния и энергия системы

Важное значение имеет бинарная функция распределения второго порядка $\rho_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, через которую может быть выражено уравнение состояния.