

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.

Давление в системе определено формулой (32,5):

$$p = \frac{kT}{Z} \frac{\partial Z}{\partial V}.$$

Поскольку, как мы видели выше, Z распадается на два множителя, один из которых $Z_{\text{кин}}$ зависит только от кинетической энергии, но не зависит от конфигурации частиц и, следовательно, от объема, а второй I зависит только от конфигурации, имеем

$$p = \frac{kT}{Z_{\text{кин}} I} \frac{\partial Z_{\text{кин}} I}{\partial V} = \frac{kT}{I} \frac{\partial I}{\partial V}. \quad (49,1)$$

Найдем производную от I по объему системы. Для этого изменим все линейные системы λ раз:

$$r^* \rightarrow \lambda r. \quad (49,2)$$

Вследствие (49,2) получим

$$V^* \rightarrow \lambda^3 V. \quad (49,3)$$

При этом

$$I = \lambda^{3N} \int e^{-\frac{U}{kT}} dr_1 \dots dr_N. \quad (49,4)$$

Согласно (49,3)

$$\frac{\partial Z}{\partial V^*} = \frac{\partial I}{\partial V^*} = \frac{\partial I}{\partial \lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial V^*} = \frac{\partial I}{\partial \lambda} \cdot \frac{1}{3\lambda^2 V}$$

и, следовательно,

$$\frac{\partial I}{\partial V^*} = \frac{1}{3V} \left(\frac{\partial I}{\partial \lambda} \right)_{\lambda=1}. \quad (49,5)$$

Дифференцируя (49,4) по λ , получим

$$\frac{\partial I}{\partial \lambda} = \frac{3NI}{\lambda} - \frac{\lambda^{3N}}{kT} \int e^{-\frac{U}{kT}} dr_1 \dots dr_N. \quad (49,6)$$

Согласно определению (46,7)

$$\frac{\partial U}{\partial \lambda} = \frac{\partial}{\partial \lambda} \sum \sum u(\lambda |r_i - r_j|) = \sum \sum (|r_i - r_j|) u'.$$

Подставляя $\frac{\partial U}{\partial \lambda}$ в (49,6), находим

$$\left(\frac{\partial I}{\partial \lambda} \right)_{\lambda=1} = 3NI - \frac{1}{kT} \sum \sum \int (|r_i - r_j|) u' e^{-\frac{U}{kT}} dr_1 \dots dr_N$$

или

$$\left(\frac{\partial I}{\partial \lambda} \right)_{\lambda=1} \cong 3NI - \frac{N^2}{2kT} \int (|r_1 - r_2|) u' e^{-\frac{U}{kT}} dr_1 \dots dr_N.$$

При этом мы воспользовались тем, что все $\frac{N(N-1)}{2}$ слагаемых (число взаимодействующих пар) в двойной сумме идентичны между собой. С помощью (49,5) и (49,1) получим

$$p = \frac{NkT}{V} - \frac{N^2}{6VI} \int u'(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \int e^{-\frac{U}{kT}} d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N.$$

Воспользовавшись определением (48,7), находим окончательно

$$p = \frac{NkT}{V} - \frac{N^2}{6V^3} \int \rho_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) (|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) u' d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (49,7)$$

Формула (49,7) связывает уравнение состояния с бинарной функцией распределения.

Бинарная функция распределения $\rho_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ характеризует вероятность данного взаимного расположения двух произвольно выделенных частиц в системе. В изотропных фазах — газах и жидкостях — уравнение (49,7) допускает еще некоторое упрощение.

Поскольку в изотропных фазах бинарная функция не может зависеть от направлений, но только от расстояния между частицами, ее можно написать в виде

$$\rho_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \mu(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|).$$

Поэтому

$$p = \frac{NkT}{V} - \frac{N^2}{6V^3} \int \mu(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) (|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) u'(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2.$$

Вводя новую переменную $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ и $r' = \frac{r_1 + r_2}{2}$, можно написать

$$\begin{aligned} \int \mu(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) (|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) u'(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \\ = 4\pi V \int_0^\infty \mu(r) u'(r) r^3 dr, \end{aligned}$$

так что окончательно

$$p = \frac{NkT}{V} - \frac{2\pi N^2}{3V^2} \int_0^\infty \mu(r) u'(r) r^3 dr. \quad (49,8)$$

Аналогичным образом можно найти выражение для энергии системы

$$E = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = kT^2 \frac{1}{Z_{\text{кин}}} \cdot \frac{\partial Z_{\text{кин}}}{\partial T} + \frac{kT^2}{T} \frac{\partial I}{\partial T} = \frac{3NkT}{2} + \frac{kT^2}{T} \frac{\partial I}{\partial T}, \quad (49,9)$$

где $\frac{3NkT}{2}$ — энергия системы невзаимодействующих частиц.

Вычислим $\frac{\partial I}{\partial T}$. Подставляя значение I из (49,6), находим

$$\frac{\partial I}{\partial T} = \frac{N^2 I}{2V^2 kT^2} \int u(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \rho_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2.$$

Поэтому

$$E = \frac{3NkT}{2} + \frac{2\pi N^2}{V} \int_0^\infty \mu(r) u(r) r^2 dr. \quad (49,10)$$

Таким образом, энергия, как и давление, выражается через бинарную функцию распределения $\mu(r)$.

Бинарная функция распределения $\mu(r)$ может быть вычислена для газов, когда плотность частиц в системе мала.

Именно, в случае газов, имеющих не слишком большую плотность, уравнение для бинарной функции (48,12) может быть решено по методу последовательных приближений.

Действительно, в газах с не слишком большой плотностью среднее расстояние между частицами велико по сравнению с их размером. Оценки, проведенные в конце § 48, показывают, что коэффициент при тройной функции распределения в правой части (48.12) пропорционален $\frac{d^3}{V/N}$ и, следовательно, весьма мал в достаточно разреженном газе. Это позволяет подставить в интеграл в правой части (48,12) вместо точного значения ρ_{12j} его приближенное значение, не делая при этом заметной ошибки.

Для получения приближенного выражения для ρ_{12} разложим все функции распределения в ряд по степеням малой величины N/V (в действительности это разложение проводится по степеням отношения $[\frac{d}{V/N}]^3$) и ограничимся в этом разложении членами низшего порядка, написав

$$\rho_{12} = \rho_{12}^{(0)} + \frac{N}{V} \rho_{12}^{(1)} + \dots, \quad (49,11)$$

$$\rho_{123} = \rho_{123}^{(0)} + \frac{N}{V} \rho_{123}^{(1)} + \dots \quad (49,12)$$

Подставляя эти ряды в уравнение для коррелятивных функций и удерживая младшие степени малых величин, можно последовательно определить коррелятивные функции, в частности ρ_{12} . Тогда давление согласно (49,8) представится в ряд по

степени N/V .

$$pV = NkT - \frac{N^2 kT}{2V} \beta - \frac{2}{3} \frac{N^2}{V^2} \beta_2, \quad (49,13)$$

$$\beta = \int \left(e^{-\frac{u}{kT}} - 1 \right) dV, \quad (49,14)$$

$$\beta_2 = \frac{1}{2} \int \left(e^{-\frac{u(r-r')}{kT}} - 1 \right) \left(e^{-\frac{u(r)}{kT}} - 1 \right) \left(e^{-\frac{u(r')}{kT}} - 1 \right) dV dV'. \quad (49,15)$$

Второй член в (49,13) совпадает, очевидно, с (47,2), а третий член дает поправку к давлению следующего порядка малости (по степени плотности N/V). В случае разреженных газов метод коррелятивных функций не имеет особых преимуществ перед другими методами расчета поправок на взаимодействие.

Более важным является применение этого метода к построению статистической теории жидкостей.

До настоящего времени статистическая теория жидкостей находится в самой начальной фазе своего развития. Причина этого коренится в самом характере теплового движения в жидкостях.

Тепловое движение в жидкостях отличается от теплового движения в газах и кристаллах тем, что в жидкостях энергия взаимодействия молекулы со своими соседями не может считаться ни малой (как в газах), ни большой (как в кристаллах) по сравнению с энергией теплового движения. В жидкостях эти величины как раз одного порядка малости.

В жидкости соседние молекулы колеблются около некоторых положений равновесия с относительно большой амплитудой. При этом взаимная конфигурация молекул примерно такая же, как в элементарной ячейке соответствующего кристалла.

Однако, в отличие от кристалла, амплитуда этих колебаний столь велика, что соседние частицы сравнительно легко отрываются друг от друга и покидают положения равновесия. Как принято говорить, среднее время оседлой жизни молекулы в положении равновесия τ ограничено (оно составляет около 10^{-8} сек).

В течение промежутков времени, малых по сравнению с этим временем τ , колебания молекул в жидкости имеют примерно такой же характер, что и в кристаллах. Однако за времена $t \gg \tau$ молекула жидкости может очутиться в любой точке жидкости. В этом смысле ее движение сходно с движением газовой молекулы.

Характер перескоков и частота колебаний определяются взаимодействием между молекулами в жидкости. Это взаимодействие может изменяться у различных жидкостей в весьма

широких пределах. Поэтому основная задача современной теории жидкостей сводится к получению качественных их характеристик. Такой качественной характеристикой является, в частности, бинарная коррелятивная функция $\mu(r)$. Бинарная коррелятивная функция характеризует взаимодействие ближайших соседей. Она может быть определена экспериментально из рассеяния рентгеновских лучей.

На рис. 61 кружками показана коррелятивная функция $\mu(r)$, определенная таким способом. Мы видим, что при фиксированном положении некоторой молекулы ее ближайшие соседи располагаются с наибольшей вероятностью на расстояниях, отвечающих максимумам кривой $\mu(r)$. Оказывается, что положение

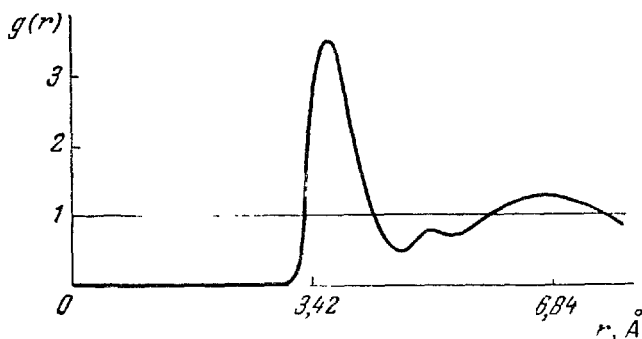


Рис. 61.

этих максимумов близко к соответствующим положениям в кристаллической решетке того же вещества. Говорят, что в расположении атомов в жидкости наблюдается ближний порядок, и в этом смысле говорят о квазикристаллической структуре воды. Необходимо, однако, подчеркнуть принципиальное различие между кристаллом и жидкостью. В жидкостях регулярность в расположении атомов простирается на ближайшие три-четыре соседних атома. У кристаллов правильная повторяемость атомов сохраняется на расстояниях, которые с микроскопической точки зрения являются бесконечными. Иными словами, в кристаллах имеется дальний порядок, простирающийся на как угодно большие расстояния. Это различие, как мы подчеркивали, связано с разным характером теплового движения. Поэтому аналогией между кристаллами и жидкостями можно пользоваться лишь в весьма ограниченных пределах.

С помощью известных упрощающих предположений из теории коррелятивных функций удастся получить ход $\mu(r)$, качественно правильно передающий опытные данные. Именно, во-первых, вместо истинной энергии взаимодействия вводится

упрощенное выражение, показанное на рис. 61 пунктиром,

$$u(r) = \begin{cases} \infty & \text{при } d \leq 2r, \\ 0 & \text{при } d > 2r, \end{cases}$$

где d — диаметр частиц. Эта энергия отвечает замене молекул твердыми (непроницаемыми) сферами диаметра d . Во-вторых, делается так называемое суперпозиционное приближение в функции ρ_{123} , которое заключается в замене

$$\rho_{123} \simeq \rho_{13}\rho_{23}. \quad (49,16)$$

Смысл формулы (49,16) заключается в том, что взаимодействие частицы 3 с частицей 1 происходит так, как будто бы частицы не было вовсе. Иными словами, взаимодействие частицы 3 с частицами 1 и 2 равно сумме парных взаимодействий (31) и (32).

Хотя суперпозиционное приближение не может быть обосновано теоретически, качественно ясно, что оно представляет следующий шаг вперед по сравнению с допущением о независимости взаимных положений частиц в пространстве (т. е. предположением $\rho_{123} = \rho_1\rho_2\rho_3$).

В суперпозиционном приближении уравнение (48,12) замыкается. Оно содержит только бинарную функцию $\rho_{12} = \mu(r)$.

Решение уравнения для $\mu(r)$ в указанном приближении было проведено численно. Оно зависит только от одного параметра, включающего величины N/V , T и d . Полученные решения приведены на рис. 61 сплошной кривой.

Мы видим, что общий ход расчетной и опытной кривых является весьма сходным. Это означает, что, несмотря на всю свою схематичность, модель молекул твердых шариков в суперпозиционном приближении, в общем, правильно передает характер взаимодействия молекул в жидкости.