

ЛИТЕРАТУРА

1. Аринштейн Э. А. Устойчивость жидкости и кристалла и критерий кристаллизации // "Проблемы статистической физики". Тюмень, 1976. С. 101-109.
2. Аринштейн Э. А. Функциональные преобразования в теории частичных функций распределения // Проблемы статистической физики. Тюмень, 1976. С. 25-50.
3. Аринштейн Э. А., Хайруллин А. А. Теория дефектных кристаллов (общая теория) // Деп. в ВИНТИ. N 5016-85. 18 с.
4. Аринштейн Э. А., Хайруллин А. А. Уравнение состояния кристалла с вакансиями. // Изв. ВУЗов. Физика. 1987. N 5. С. 115-116.
5. Аринштейн Э. А., Хайруллин А. А. Термодинамические параметры модели кристалла с вакансиями // Физика. Деп. в ВИНТИ. N 2575-B86. 8 с.

Э. А. АРИНШТЕЙН,

Е. С. БРИКОВ,

И. А. ГУСЕВ

УДК 536. 7

**ВАРИАЦИОННЫЙ
ПРИНЦИП
В СТАТИСТИЧЕСКОЙ
ФИЗИКЕ**

АННОТАЦИЯ. Рассмотрены пути преодоления трудностей статистической теории конденсированных систем.

The ways of overcoming of difficulties of the statistical theory of condensed systems are considered.

Определение термодинамических свойств систем с интенсивным взаимодействием на основе распределения Гиббса требует вычисления бесконечно кратного статистического интеграла, что чаще всего практически неосуществимо.

Альтернативный метод частичных плотностей (частичных функций распределения) использует функции от конечного, сравнительно малого числа переменных. Для модели простой жидкости с аддитивным парным центральным взаимодействием бинарная плотность зависит только от радиуса (радиальная функция распределения), а унарная плотность является постоянной, что позволяет сравнительно просто определить внутреннюю энергию, давление и сжимаемость этой модели в виде однократных интегралов. Простота модели привела к тому, что в последние годы ей было посвящено подавляющее большинство работ по теории жидкости.

Однако проблема определения радиальной функции даже в такой простой модели до сих пор не нашла достаточно полного решения. Все предложенные для нее уравнения содержат вводимые из качественных соображений приближения, которые практически невозможно оценить количественно, можно показать, что в конечном итоге они сводятся к неявно осуществляемой неопределенной аппроксимации старших корреляций. Такие приближения дают различные погрешности для разных величин, что выражается в нарушении тождеств Максвелла, т. е. в термодинамической несогласованности теории.

Решение проблемы термодинамической согласованности теории может быть найдено путем перехода от непосредственного решения уравнений для корреляционных функций к прямому вариационному методу. Функционал вариационной задачи, эквивалентной системе уравнений для корреляционных функций, является термодинамическим потенциалом системы. Таким образом, решение вариационной задачи дает одновременно корреляционные функции и согласованную термодинамическую информацию в приближении, определяемом сохраняемыми в разложении термодинамического потенциала членами. Хотя другие подходы к проблеме улучшения термодинамической согласованности могут дать сравнительно хорошие результаты при расчете отдельных термодинамических величин, они не могут обеспечить достаточную надежность теории, так как также основаны на качественных соображениях, не допускающих оценок остающихся погрешностей.

Известно, в частности, что все такие теории не могут правильно описать критическую область, где существенную роль играют многочастичные корреляции. Поэтому, ограничиваясь конечными выражениями, содержащими только унарную и бинарную функции, мы получим приближенное значение и термодинамического потенциала, и всех других величин.

Вполне естественно, что явное привлечение старших корреляционных функций должно дать повышение точности. Необходимость введения многочастичных корреляций диктуется также рядом других соображений. Через многочастичные плотности выражается вклад многочастичных взаимодействий в давление и внутреннюю энергию жидкости, согласно экспериментальным данным этот вклад может достигать 15%. Даже для систем с парным аддитивным взаимодействием такая важная термодинамическая характеристика, как теплоемкость, выражается через тройную и четверную плотности, так как через них выражается производная бинарной плотности по температуре.

Основой для определения частичных плотностей может служить производящий функционал этих функций и уравнение для него, введенные Н. Н. Боголюбовым. Разложение этого функционала дает вириальные ряды для интересующих нас величин. Улучшение сходимости достигается переходом к разложению не по взаимодействию, а по частичным плотностям, такой переход осуществляется путем функционального преобразования Лежандра, что автоматически обеспечивает справедливость вариационного принципа для термодинамического потенциала, как функционала от частич-

ных плотностей. В простом варианте, когда рассматривается только бинарное взаимодействие между частицами, этот функционал имеет вид

$$\begin{aligned} \beta\Omega = & \int \rho_1(I) \ln \frac{\rho_1(I)}{z(I+u(I))} d(I) + \frac{1}{2} \int \rho_2(I,2) (\ln \frac{1+M_2(I,2)}{1+f_2(I,2)} - M_2(I,2)) d(I,2) - \\ & - \frac{1}{2} \int_0^1 t^2 dt \int M_2(I,2) M_2(I,3) C_2(2,3|t) \rho_1(I) \rho_1(2) \rho_1(3) d(I,2,3) - \\ & - \sum_{s \geq 4} \frac{1}{s!} \int K_s(I, \dots, s) \prod_i \rho_1(i) d\{s\}. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь использованы принятые в специальной литературе обозначения. Отбрасывая последнюю сумму, приходим к гиперцепному приближению. Интеграл от K_4 является шестикратным, от K_5 — девятикратным и т. д.; трудность их вычисления является серьезной проблемой, при переходе от вариационной задачи к непосредственному решению уравнения трудности еще более возрастают, что является причиной того, что многие работы ограничиваются приближениями, не содержащими этих интегралов.

Вариационная задача для функционала (1) определяет только унарную плотность ρ_1 и бинарную корреляцию M_2 . Для построения системы уравнений для многих корреляций и соответствующей вариационной задачи оказалось целесообразным рассмотреть систему с многочастичными взаимодействиями. Функциональное преобразование Лежандра от этого набора потенциалов к набору частичных плотностей дает нужную систему уравнений, эквивалентную вариационному принципу для функционала

$$\beta\Omega(\rho) = \lambda v(\rho/\zeta) \int \rho_1(\theta) \delta\theta + P(\xi) \otimes \Phi_0(\xi) - \int dt (P(\xi) - P(\xi|t)) \otimes \Theta(\xi, \lambda|t) \otimes \partial P(\lambda|t) / \partial t, \quad (2)$$

где использовано обозначение функциональной свертки для функционалов, определяющих наборы соответствующих функций. Ядра функционала $\Theta(\xi, \lambda)$ являются многочастичными обобщениями прямой корреляционной функции Орнштейна-Цернике. Сохраняя ядро 1-1, возвращаемся к гиперцепному приближению, ядро 2-2 определяет все обобщенные цепочки, содержащие корреляции вплоть до четвертой, 3-3 — до шестой и т. д.

Решение вариационной задачи в этих приближениях требует преодоления вычислительных трудностей, аналогичных тем, что возникают при вычислении интегралов от K_s , однако при этом будет достигнута большая точность и получена информация о свойствах высших корреляций, что определяет привлекательность программы, основанной на вариационном принципе для функционала (2).

ЛИТЕРАТУРА

1. Белашенко Д. К., Провоторова В. А. // ЖФХ. 1997. 71, №5. С. 795-798.
2. Крокстон К. Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1978. 356 с.
3. Вомпе А. Г., Мартынов Г. А. // ЖФХ. 1994. 68, № 3. С. 433-451.
4. Вомпе А. Г., Мартынов Г. А. // ЖФХ. 1997. 71, № 5. С. 799-803.
5. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая физика. Т. 1. М.: Мир, 1978. 400 с.
6. Мартынов Г. А. // ЖФХ. 1997. 71, № 4. С. 611-615.
7. Фахретдинов И. А. // ЖФХ. 1997. 71, №2. С. 226-229.
8. Morita T., Hiroike K. // Prog/ Theor. Phys. 1960. 25. P. 537-556.
9. Kong H., Ree F. // J. Chem. Phys. 1955. 103. 9. P. 3629-3635.
10. Henderson D. Sokolowski S. // J Chem. Phys. 1995. 103. 17. P. 7541-7544.
11. Duh D., Hymet A. // J. Chem. Phys., 1995, 103, 7. P. 2625-2633.
12. Аринштейн Э. А. Функциональные преобразования в теории частичных функций распределения // Проблемы статистической физики. Тюмень, 1976. С. 25-50.