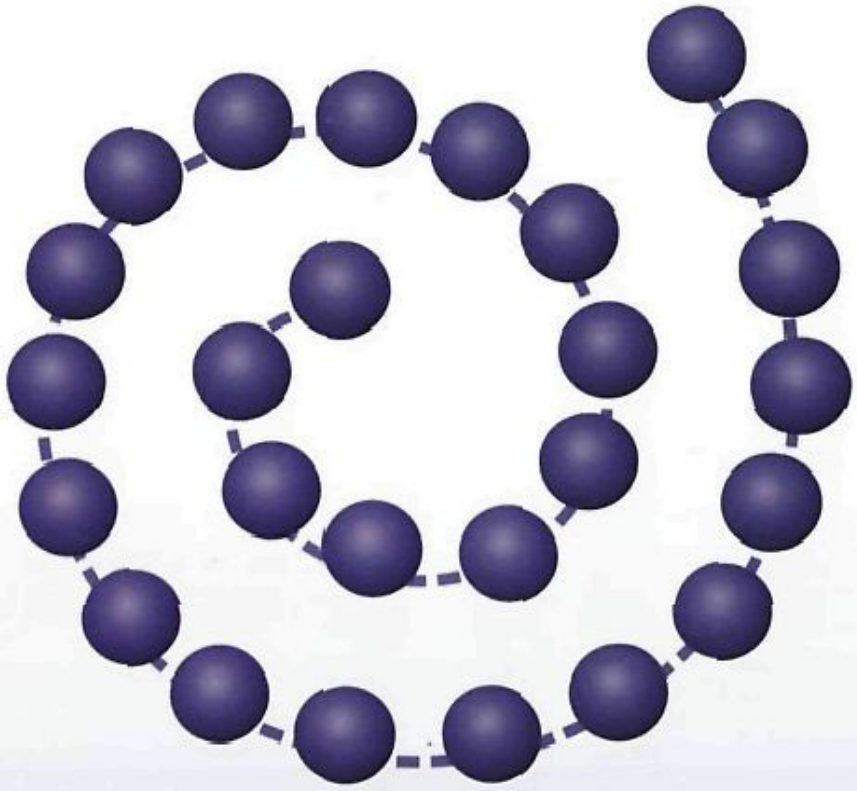
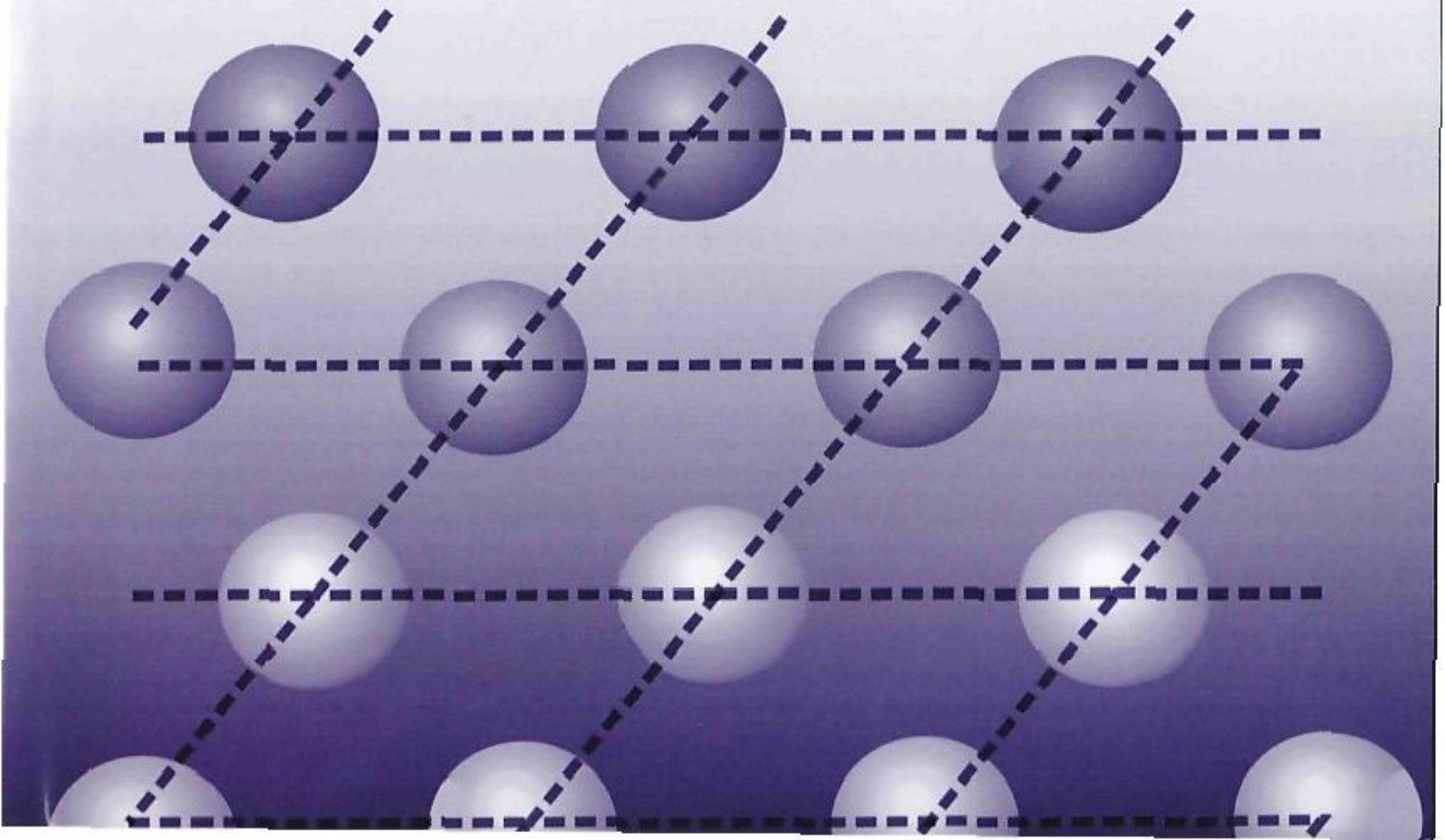
О. І. ГЕРАСИМОВ

ФУНКЦІЇ РОЗПОДІЛУ ГРУП ЧАСТИНОК У СТАТИСТИЧНІЙ ФІЗИЦІ





МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

О.І. Герасимов

Функції розподілу груп частинок у статистичній фізиці

монографія

Одеса
«Екологія»
2008

ББК 22.317
Г37
УДК 531.19

Запропонована монографія являє собою достатньо докладне введення в апарат функцій розподілу груп частинок, які відіграють важливу роль у сучасній статистичній теорії конденсованого стану речовини. Ступінь докладності у викладанні обраних матеріалів трохи перевищує ту, яка прийнята у багатьох підручниках та монографіях з статистичної теорії за вказаним розділом. Це зроблено свідомо з метою заповнити прогалини, які існують, на думку автора, у формуванні уявлень читача щодо сенсу, можливостей та значення поняття функцій розподілу як міри, придатної для опису складних систем. Для розуміння матеріалу необхідно володіти початковими уявленнями з теорії імовірності. Матеріал монографії призначений для студентів, аспірантів та викладачів фізичних та інженерних спеціальностей вищих навчальних закладів. Він може бути корисним для фахівців спеціальностей: фізика та техніка, хімія, математика, біологія, екологія, соціологія, економіка.

Рецензенти:
А.Г. Загородній, доктор фізико-математичних наук, академік НАН України (директор Інституту теоретичної фізики ім. М.М. Боголюбова НАН України)

М.М. Чесноков, доктор фізико-математичних наук, професор
(Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова)

В.В. Новіков, доктор фізико-математичних наук, професор
(Одеський національний політехнічний університет)

Друкується за рішенням Вченої Ради Одеського державного екологічного університету

Протокол № 1 25 жовтня 2007 р.

ISBN 978–966–8740–46–6

© Одеський державний екологічний університет,2008
© О.І. Герасимов, 2008

Зміст

	стор.
Передмова	4
1. Визначення функцій розподілу для канонічного ряду	5
2. Загальні властивості функцій розподілу груп частинок	12
3. Розрахунки середніх значень	19
4. Термодинамічні похідні від функцій розподілу I	28
5. Термодинамічні похідні від функцій розподілу II	36
6. Незведені кореляційні функції	43
7. Флуктуації числа частинок	51
8. Кореляційні потенціали та ентропія системи	59
9. Деякі засоби визначення функцій розподілу	66
Література	81

Ганні, Івану, Ростиславу та Ганні
із вічною вдячністю присвячується

Передмова

Успіхи сучасної статистичної фізики у значній мірі обумовлені існуванням розвиненого на фундаментальному рівні апарату багаточастинкових функцій розподілу груп частинок, створеному у широковідомих працях Боголюбова, Борна, Гріна, Кірквуда, Івона, Вертхайма, Фішера та багатьох інших найвідоміших фізиків – теоретиків минулого сторіччя.

У запропонованій увазі читача монографії автор намагався дати послідовне викладення головних положень методу багаточастинкових функцій розподілу, дотримуючись певної математичної обґрунтованості та адаптуючи матеріал таким чином, щоб він був доступним широкому колу читачів, які не є фізиками – теоретиками за фахом.

Поставлена задача і обумовила відбір та рівень подання матеріалів.

На думку автора, оволодіння матеріалами книги відкриває можливості застосування потужного інструменту статистичної фізики до дослідження багатьох проблем, що належать до сучасних міждисциплінарних наукових напрямків, в яких вивчаються системи, що складаються з багатьох частинок (компонентів).

При викладенні питань, висвітлених у книзі, автор безумовно, перебував під творчим впливом видатних фізиків: І.Р.Прігожина, І.З.Фішера, Ю.Л.Клімонтовича, О.Г.Сітенка, Р.Балєску, які внесли видатний вклад у розв’язання фундаментальних питань теорії багаточастинкових функцій розподілу і пішли з життя, залишившись у наукової спільноти прикладом чесної, сумлінної праці та вимогливості до себе і своєї відповідальної позиції у науці.

Користуючись нагодою, автор висловлює глибоку подяку вищезгаданим вченим, які були його друзями та вчителями, та шанує їхню світлу пам’ять.

1. Визначення функцій розподілу для канонічного ряду

Обчислення середніх значень фізичних величин за допомогою Гіббсовських розподілів для неідеальних систем пов'язано з серйозними математичними труднощами та у загальному випадку складає серйозну проблему. Ми познайомимося з математичним апаратом, який спрощує розв'язок такої задачі та дозволяє, у будь-якому випадку, одержати корисні співвідношення та зробити приблизні, а у деяких випадках - точні, статистичні оцінки для властивостей складних систем. Таким апаратом є метод функцій розподілу груп частинок та пов'язаних з ними кореляційних функцій.

Координатні частини повних Гіббсовських розподілів визначають імовірності можливих конфігурацій одночасно для усіх частинок макроскопічної системи та містять надмірну інформацію по відношенню до майже будь-яких реальних задач статистичної фізики. Зазвичай у практиці, внаслідок спеціального вигляду алгоритму обчислення усереднених функцій, необхідні знання ймовірностей положень невеликих груп частинок усередині системи. Так наприклад, для підрахунку середньої енергії частинки у зовнішньому полі $\varphi(\vec{r})$ достатньо було б знати імовірність $dW(\vec{r})$ розташування у просторі однієї частинки, а повна потенціальна енергія усіх частинок у полі $\varphi(r)$ знаходиться множенням на число частинок у системі. Аналогічно, якщо частинки системи взаємодіють за допомогою парних сил, які описуються потенціалом $\Phi(|\vec{r}-\vec{r}'|)$, то для підрахунку середньої потенціальної енергії взаємодії пари частинок достатньо було б знати імовірність $dW(\vec{r},\vec{r}')$ взаємного розташування деяких двох типових частинок, а повна енергія взаємодії у системі може бути здійснена за допомогою множення на число можливих пар молекул. Подібне - виявляється майже у всіх задачах статистичної механіки: для розв'язку задач достатньо знайти одну, чи декілька імовірностей положень невеликих частинок у системі.

Теорія рідин та густиних газів будується на вивченні властивостей функцій розподілу груп частинок та тісно зв'язаних з ними кореляційних функцій для цих груп. Такий метод дозволяє, взагалі, одержувати повні відомості про термодинамічні властивості та теплові флуктуації фізичних величин вивчаємих систем, знання яких як раз і зводиться до знань різних міжмолекулярних кореляцій. Важливим класом задач, які безпосередньо потребують такого "кореляційного" підходу до їх вирішення, являються задачі про розсіяння (дифракції) різних хвиль чи частинок на багаточастинкових системах.

Метод функцій розподілу груп частинок у теорії рідин був розроблений, головним чином, Івоном, Кірквудом, Боголюбовим, Борном та Гріном і потім розвивався багатьма авторами [1-25].

Розглянемо закриту рівноважну систему з N безструктурних частинок, які займають об'єм V. Виберемо всередині системи довільну групу з s частинок, s=1,2,3,... та приймемо, що $dW(\vec{r}_1,...,\vec{r}_s)$ означає ймовірність визначення центрів мас частинок цієї групи відповідно у невеликих об'ємах $d\vec{r}_1,...,d\vec{r}_s$ біля точок $\vec{r}_1,...\vec{r}_s$ усередині V, при довільних положеннях решти $N-s$ частинок системи. Далі, s - частковими функціями розподілу $F_s^N(\vec{r}_1,...,\vec{r}_s)$ нашої системи ми будемо називати відповідні $dW(\vec{r}_1,...,\vec{r}_s)$ густини імовірностей, визначені таким чином, що

$$dW(\vec{r}_1,...,\vec{r}_s) = F_s^N(\vec{r}_1,...,\vec{r}_s)\frac{d\vec{r}_1...d\vec{r}_s}{V^s}, s = 1,2,3,... \tag{1.1}$$

Виділення множника V^{-s} забезпечує безвимірність функцій F_s^N та виявляється зручним у подальшому.

Внаслідок тотожності частинок, функції $F_s^N(\vec{r}_1,...,\vec{r}_s)$ при $s \geq 2$ повинні бути симетричними функціями всіх своїх аргументів, отже, наприклад, $F_2^N(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = F_2^N(\vec{r}_2,\vec{r}_1)$ та т. ін.

З визначення (1.1) функцій розподілу F_s^N слідують умови нормування для них

$$\frac{1}{V^s}\int_V ...\int_V F_s^N(\vec{r}_1,...,\vec{r}_s)d\vec{r}_1...d\vec{r}_s = 1 \tag{1.2}$$

та умови узгодження імовірностей (рекурентні співвідношення)-

$$\begin{aligned}\frac{1}{V^p}\int_V ...\int_V F_{s+p}^N(\vec{r}_1,...,\vec{r}_s,\vec{r}_{s+1},...,\vec{r}_{s+p})d\vec{r}_{s+1}...d\vec{r}_{s+p} = \\ = F_s^N(\vec{r}_1,...\vec{r}_s)\end{aligned} \tag{1.3}$$

Співвідношення (1.2)-(1.3) рівносильні сукупності менш громіздких співвідношень -

$$\frac{1}{V}\int_V F_1^N(\vec{r}_1)d\vec{r}_1 = 1, \tag{1.4}$$

$$\frac{1}{V}\int_V F_{s+1}^N(\vec{r}_1,...,\vec{r}_{s+1})d\vec{r}_{s+1} = F_s^N(\vec{r}_1,...,\vec{r}_s), \tag{1.5}$$

які зазвичай і будемо брати за умови нормування.

У системі незалежних та невзаємодіючих частинок має виконуватись співвідношення

$$F_s^N(\vec{r}_1,...,\vec{r}_s) = \prod_{i=1}^{s} F_1^N(\vec{r}_i). \tag{1.6}$$

Різниця

$$F_s^N(\vec{r}_1,...,\vec{r}_s) - \prod_{i=1}^{s} F_1^N(\vec{r}_i), s > 2 \tag{1.7}$$

характеризує існуючі всередині системи кореляції у положеннях частинок. Їхні абсолютні значення можуть служити мірою упорядкування у розподілу частинок за місцезнаходженням у просторі. Зокрема, умова відсутності у газі чи рідині впорядкування у положеннях частинок на великих масштабах може бути виражено у вигляді умови достатньо швидкого звернення різниць (1.7) на нуль при відносному віддаленні усіх s частинок одна від одної.

Для розглядуваної закритої системи із заданим числом частинок N повний розподіл імовірностей усіх N частинок усередині V, якщо N макроскопічно велике, асимптотично визначається координатною частинкою Гіббсовсьскої функції розподілу для канонічного ансамблю. Останню з точністю до незалежного від координат частинок множника, можна взяти за старшу з функцій (з номером $s=N$) у послідовності функцій F_s^N, s=1,2,3,... Враховуючи вимоги нормування (2), можемо записати

$$F_N^N(\vec{r}_1,...,\vec{r}_N) = \frac{V^N}{Q_N}\exp\left\{\frac{-U_N(\vec{r}_1,...\vec{r}_N)}{k_з T}\right\} \tag{1.8}$$

де $U_N(\vec{r}_1,...,\vec{r}_N)$ - повна енергія взаємодії у системі (можливо, доповнена енергією у зовнішньому полі), T- абсолютна температура, $k_Б$ - стала Больцмана, $Q_N = Q_N(T,V)$ - конфігураційний інтеграл –

$$Q_N = \int_V \ldots \int_V \exp\left\{\frac{-U_N(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_N)}{kT}\right\} d\vec{r}_1 \ldots d\vec{r}_N. \qquad (1.9)$$

За допомогою співвідношення (1.3) для свавільного $s < N$ знаходимо

$$F_s^N(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_s) = \frac{V^s}{Q_N} \int_V \ldots \int_V \exp\left\{\frac{-U_N(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_N)}{kT}\right\} d\vec{r}_{s+1} \ldots d\vec{r}_N. \qquad (1.10)$$

Співвідношення (1.10) при s=1,2,3,... формально рішають задачу про побудову системи функцій F_s^N. На практиці ми тут зустрічаємося з тими ж математичними труднощами, які виникають у статистичній термодинаміці при спробі розрахувати конфігураційний інтеграл [1-7]. Проте, вираз (1.10) виявляється корисним для опису властивостей функцій F_s^N та розрахунків відповідних середніх значень фізичних величин. Вони також може братися як загальне визначення функцій F_s^N, віднесених до канонічного ансамблю частинок.

Введені функції розподілу F_s^N, які були віднесені до великої, але кінцевої системи, містять у загальному випадку інформацію про крайовий ефект на межах об'єму V, залежить від форми об'єму V та від числа частинок N. Для багатьох задач теорії рідин та газів ця інформація виявляється зайвою. У таких випадках природньо перейти до так званої термодинамічної границі необмеженої системи, коли $N, V \to \infty$ при закріпленому значенні відношення $n = N/V$. Такий граничний перехід приводить до нескінченної послідовності більш простих асимптотичних по N функцій розподілу $F_s \equiv F_s^\infty$, з необмеженою областю зміни аргументів $\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_s$. Крім того, функції F_s виявляються залежними від двох термодинамічних параметрів - середньої густини числа частинок $n = N/V$ та температури T ($F_s = F_s(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_s;n;T)$), замість первісних трьох параметрів N, V та T. Нижче ми будемо всюди постулювати існування граничних функцій F_s та граничного переходу $F_s^N \to F_s$. Безумовно, це буде зроблено цілком формально, з урахуванням інтуїтивних фізичних уявлень. При цьому, ми не будемо торкатись складних, і повністю не з'ясованих математичних проблем існування граничних функцій та швидкості збіжності послідовності F_s^N при $N \to \infty$.

У відповідно з викладеним вище, функції F_s слід тепер визначити, як граничні значення правої сторони співвідношення (1.10) –

$$F_s(\vec{r}_1,...,\vec{r}_s;n,T) =$$

$$= \lim_{N,V\to\infty}\left(\frac{V^s}{Q_N}\int_V ...\int_V \exp\left\{\frac{-U_N(\vec{r}_1,...,\vec{r}_N)}{kT}\right\}d\vec{r}_{s+1}...d\vec{r}_N\right), \tag{1.11}$$

необхідно також ввести необхідні пояснення до граничного переходу у вирази (1.2)-(1.3) та (1.6)-(1.7). Наприклад, замість (1.2) тепер має бути

$$\lim_{N,V\to\infty}\left(\frac{1}{V^s}\int ...\int F_s^N(\vec{r}_1,...,\vec{r}_s)d\vec{r}_1...d\vec{r}_s\right) = 1, \tag{1.12}$$

І аналогічно - у співвідношеннях (1.3) - (1.5).

У випадку газу або рідини за умов відсутності зовнішніх полів. Після зникнення крайових ефектів при переході такі системи з'являються (у середньому) однорідними та ізотропними. Це призводить до подальшого спрощення функцій F_s. Внаслідок однорідності системи усі положення однієї частинки рівноімовірні: $F_1(\vec{r}_1) = \text{const}$. З (1.12) при s=1 у цьому випадку одержуємо

$$F_1(\vec{r}_1) = 1. \tag{1.13}$$

Однорідність та ізотропність системи призводять до подальшого висновку, що $F_2(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$ може бути залежним тільки від взаємної відстані між двома частинками, та зводиться до функції від одного скалярного аргументу $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$:

$$F_2(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = g(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|). \tag{1.14}$$

Аналогічно усі функції старших рангів з s>2 будуть залежати лише від взаємного розташування центрів виділеної групи частинок, та не будуть залежати від місця розташування та орієнтації групи у цілому.

Взагалі кажучи, тут ми повинні звернутися до інваріантності властивостей необмеженої, некристалічної системи, за відсутності зовнішніх полів, по відношенню до груп довільних зсувів та довільних обертань тривимірного простору. З першої групи інваріантів витікає, що

$$F_s(\vec{r}_1 + \vec{a},...,\vec{r}_s + \vec{a}) = F_s(\vec{r}_1,...,\vec{r}_s) \tag{1.15}$$

при довільному векторі $\vec{a}$. У випадку s=1 одразу одержуємо $F_1(\vec{r}_1) = \text{const}$, а після виконання умов нормування, знову приходимо до виразу (1.13). При s>2, з (1.15) при $\vec{a} = -\vec{r}_s$, одержуємо

$$F_s(\vec{r}_1,...,\vec{r}_s) = F_s(\vec{r}_1 - \vec{r}_s,...,\vec{r}_{s-1} - \vec{r}_s,0). \tag{1.16}$$

Кожна з функцій F_s у (1.16) залежить лише від s-1 векторних аргументів, які показують положення s-1 частинок (з групи, яка вміщує s частинок) по відношенню до однієї виділеної частинки. Введемо позначення $\vec{r}_i - \vec{r}_s = \vec{r}_i'$, та

$$F_s(\vec{r}_1,...,\vec{r}_s) = g_s(\vec{r}_1',...,\vec{r}_{s-1}'), s \geq 2, \tag{1.17}$$

Будемо називати функції g_s зведеними функціями розподілу груп частинок. Якщо не виникають непорозуміння, можна усувати індекс з функції g_2 (як у (1.14)).

Вимоги нормування функцій розподілу (1.12) та узгодження ймовірностей (1.5), після не суттєвих перепозначень номерів аргументів, тепер будуть мати вигляд

$$\lim_{V\to\infty}\left(\frac{1}{V^{s-1}}\int_V ...\int_V g_s(\vec{r}_1',...,\vec{r}_{s-1}')d\vec{r}_1'...d\vec{r}_{s-1}'\right) = 1, s \geq 2, \tag{1.18}$$

$$\lim_{V\to\infty}\left(\frac{1}{V}\int g_{s+1}(\vec{r}_1',...,\vec{r}_s')d\vec{r}_s'\right) = g_s(\vec{r}_1',...,\vec{r}_{s-1}'), s = 1,2,3,... \tag{1.19}$$

Додаткова інваріантність функцій g_s або F_s по відношенню до обертань тривимірного простору приводить до подальшого скорочення числа їх аргументів. При s=2 слід ураховувати тільки повороти навколо двох ортогональних напрямків у вибраній системі координат, ортогональних до вектора $\vec{r}_1' = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ (в цьому випадку ми повертаємося до виразу (1.14)). При s>2 слід ураховувати усі можливі повороти навколо центра виділеної частинки (| $\vec{r}_s$ | у співвідношеннях (1.16)-(1.17)). В результаті приходимо до залежності лише від 3s-6 суттєвих скалярних аргументів, які описують взаємну конфігурацію s центрів частинок, незалежно від їхнього загального положення та загальної орієнтації у просторі. Наприклад, для функції g_3 ми маємо найпростіші набори трьох незалежних скалярних аргументів у вигляді

$$g_3(|\vec{r}_1 - \vec{r}_3|, |\vec{r}_2 - \vec{r}_3|, |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$$

або

$$g_3(|\vec{r}_1 - \vec{r}_3|, |\vec{r}_2 - \vec{r}_3|, \cos\vartheta), \tag{1.20}$$

де ϑ - кут між векторами $\vec{r}_1 - \vec{r}_3$ та $\vec{r}_2 - \vec{r}_3$.

2. Загальні властивості функцій розподілу груп частинок

Спробуємо узагальнити апарат функцій розподілу груп частинок таким чином, щоб набір функцій F_s або g_s можна було віднести не тільки до канонічного, але й до великого канонічного ансамблю Гіббса. Вибране нами раніше нормування дограничних виразів для функцій розподілу F_s^N не дуже зручне для цієї мети – зокрема, та обставина, що частинки нерозрізняються одна від одної, враховано в них не зовсім коректно. У визначенні функцій F_s^N (1.10) ми можемо враховувати тотожність N частинок системи, наступним чином. Інтеграли у (1.9) та чисельнику (1.10) є, відповідно, N! - та (N - s)! - кратно повтореними координатними частинами квазікласичних оцінок точних статистичних сум. Тому, замість визначення F_s^N (1.10) природно було б ввести наступне співвідношення

$$\widetilde{F}_s^N(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_s)=\frac{1}{(N-s)!}\int_V\ldots\int_V \exp\left[\frac{-U_N(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_N)}{kT}\right]d\vec{r}_{s+1}\ldots d\vec{r}_N\times$$
$$\times\left(\frac{1}{N!}Q_N\right)^{-1}=\frac{N!}{(N-s)!V^s}F_s^N(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_s) \tag{2.1}$$

Коефіцієнт N! /(N - s)! у рівнянні (2.1) відповідає числу засобів, у які можна вибрати групу, яка вміщує s частинок із загальної кількості. Зауважимо, що завдяки множнику V^{-s} у (2.1) функції $\widetilde{F}_s^N$, на відміну від F_s^N, вже володіють певною вимірністю. Як випливає з (1.2) та (2.1), вони задовольняють умовам нормування у вигляді

$$\frac{(N-s)!}{N!}\int_V\ldots\int_V \widetilde{F}_s^N(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_{s+1})d\vec{r}_1\ldots d\vec{r}_s=1, \tag{2.2}$$

та співвідношенням узгодження

$$\frac{1}{N-s}\int_V \widetilde{F}_s^N(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_{s+1})d\vec{r}_{s+1}=\widetilde{F}_s^N(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_s), \tag{2.3}$$

Вони також завдають імовірності конфігурацій груп частинок згідно із визначенням

$$dW(\vec{r}_1,...,\vec{r}_s) = \frac{(N-s)!}{N!}\widetilde{F}_s^N(\vec{r}_1,...,\vec{r}_s)d\vec{r}_1...d\vec{r}_s. \qquad (2.4)$$

В фізиці рідин та густих газів використовуються обидва типа наборів функцій розподілу F_s^N та $\widetilde{F}_s^N$, які іноді називають “видовими” (specific, для F_s^N) та “родовими” (generic, для $\widetilde{F}_s^N$), функціями розподілу відповідно.

Для опису відкритих систем функції розподілу F_s^N та $\widetilde{F}_s^N$ слід віднести до великого канонічного ансамблю Гіббса, додатково усереднюючи їх по N при фіксованих значеннях об’єму V та хімічного потенціалу μ. Імовірність виявити у відкритій системі N частинок, як ми бачили у § 1, дорівнює

$$P_N = \frac{1}{\Xi}\frac{z^N}{N!}Q_N, \qquad (2.5)$$

де z – позначає активність

$$z = \left(\frac{mkT}{2\hbar^2\pi}\right)^{3/2} e^{\mu/kT} \qquad (2.6)$$

а Ξ - велику статистичну суму

$$\Xi = e^{\frac{pV}{kT}} = \sum_{N=0}^{\infty}\frac{z^N}{N!}Q_N. \qquad (2.7)$$

Усереднюючи $\widetilde{F}_s^N$, визначене співвідношенням (2.1) і використовуючи розподіл (2.5), одержуємо

$$\begin{aligned}\widetilde{F}_s^{\langle N\rangle}(\vec{r}_1,...,\vec{r}_s) &\equiv \left\langle \widetilde{F}_s^N(\vec{r}_1,...,\vec{r}_s\right\rangle = \\ &= \frac{1}{\Xi}\sum_{N=s+1}^{\infty}\frac{z^N}{(N-s)!}\int_V...\int_V \exp\left[\frac{-U_N(\vec{r}_1,...,\vec{r}_N)}{kT}\right]d\vec{r}_1...d\vec{r}_N.\end{aligned} \qquad (2.8)$$

Інтегруючи (2.8) за усіма $\vec{r}_1,...,\vec{r}_s$ у межах об’єму V та порівнюючи отримані результати з (2.5) (або безпосередньо - з (2.2)), отримуємо умову нормування для функцій $\widetilde{F}_s^{\langle N\rangle}$ у наступному вигляді

$$\left\langle \frac{N!}{(N-s)!} \right\rangle^{-1} \int_V \ldots \int_V \tilde{F}_s^{\langle N \rangle}(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_s) d\vec{r}_1 \ldots d\vec{r}_s = 1, \tag{2.9}$$

де кутовими дужками, як і у (2.8), позначається усереднення по розподілу (2.5). Нарешті, умови узгодження імовірностей приймають форми співвідношень

$$\begin{aligned} &\frac{\langle N(N-1)\ldots(N-s+1) \rangle}{\langle N(N-1)\ldots(N-s) \rangle} \int_V \tilde{F}_{s+1}^{\langle N \rangle}(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_{s+1}) d\vec{r}_{s+1} = \\ &= \tilde{F}_s^{\langle N \rangle}(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_s) \end{aligned} \tag{2.10}$$

Для усереднених за N функцій F_s^N, визначених згідно з (1.10), можна отримати вирази аналогічні (2.8), додатково помножені на V^s, за умови заміни у знаменнику суми (N - s)! на N!. Однак, ми не будемо користуватися такими функціями, а введемо модифіковані функції розподілу $F_s^{\langle N \rangle}$, віднесені до великого канонічного ансамблю Гіббса

$$F_s^{\langle N \rangle}(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_s) = V^s \left\langle \frac{N!}{(N-s)!} \right\rangle^{-1} \tilde{F}_s^{\langle N \rangle}(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_s), \tag{2.11}$$

де $\tilde{F}_s^{\langle N \rangle}$ визначаються за допомогою співвідношень (2.8). Функції $F_s^{\langle N \rangle}$ відрізняються від функцій $\tilde{F}_s^{\langle N \rangle}$ нормувальними коефіцієнтами. Також зауважимо, що $F_s^{\langle N \rangle} \neq \langle F_s^N \rangle$. За допомогою (2.9)-(2.11) легко переконатися, що для функцій $F_s^{\langle N \rangle}$ умови нормування та узгодження імовірностей одержуються у тому ж вигляді, що і для функцій F_s^N(1.2)-(1.5) . Зв'язок між функціями $F_s^{\langle N \rangle}$ та імовірностями конфігурацій груп частинок також зберігає форму співвідношень (1.1).

У подальшому ми будемо користуватися тільки функціями розподілу груп частинок $F_s^{\langle N \rangle}$, зосереджуючи головний інтерес, як і раніше у випадку функцій F_s^N, на врахуванні їх граничних значень при $V \to \infty$, при фіксованих значеннях температури T та хімічного потенціалу μ (або активності z). У однокомпонентних системах, які є головним об'єктом вивчення, середня густина числа частинок, у цій границі, також є фіксованою, оскільки $n = n(\mu, T)$. Тому при $V \to \infty$ маємо $\langle N \rangle = nV \to \infty$. Підсумовуючи, отримуємо

$$\left\langle \frac{N!}{(N-s)!} \right\rangle = \left\langle N(N-1)\ldots(N-s+1) \right\rangle =$$
$$= \left\langle N^s \right\rangle - \frac{1}{2}s(s-1)\left\langle N^{s-1} \right\rangle + \ldots = \tag{2.12}$$
$$= \langle N \rangle^s + \left(\left\langle N^s \right\rangle - \langle N \rangle^s - \frac{1}{2}s(s-1)\left\langle N^{s-1} \right\rangle + \ldots \right).$$

З класичної теорії термодинамічних флуктуацій [10-15] відомо, що досить великих $\langle N \rangle$ справедлива оцінка

$$\left\langle \frac{N!}{(N-s)!} \right\rangle = \langle N \rangle^s \left(1 + 0\left(\frac{1}{\langle N \rangle} \right) \right), \tag{2.13}$$

користуючись (2.11) – (2.13) для граничних функцій розподілу (при $V \to \infty$ та сталому μ) одержуємо

$$F_s(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_s) = \left(\frac{V}{\langle N \rangle} \right)^s \widetilde{F}_s(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_s) = n^{-s}\widetilde{F}_s(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_s), \tag{2.14}$$

де через $\widetilde{F}_s$ згідно з (2.8) позначається границя $\widetilde{F}_s^{\langle N \rangle}$ при $V \to \infty$.

Якщо зовнішні поля відсутні, однорідність та ізотропність необмеженої некристалічної системи призводять до тих самих наслідків та спрощень, які були докладно обговорені раніше у випадку канонічного ансамблю. Як наслідок, ми прийдемо до функцій g_s, які будуть визначені тепер, як це випливає з (2.8) та (2.14), за допомогою співвідношень

$$n^s g_s(\vec{r}_1',\ldots,\vec{r}_{s-1}') = \lim_{V\to\infty}\left(\frac{1}{\Xi} \sum_{N=s+1}^{\infty} \frac{z^N}{(N-s)!} \times \right.$$
$$\left. \times \int_V \ldots \int_V \exp\left[\frac{-U_N(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_N}{kT} \right] d\vec{r}_{s+1}\ldots d\vec{r}_N \right), \tag{2.15}$$

де $\vec{r}_i' = \vec{r}_i - \vec{r}_s$. Співвідношення типу (1.18)-(1.20), та умова $g_1 \equiv 1$ також мають бути повторені. Функції g_s, визначені згідно з (1.11), (1.12) та (2.14) мають мати один і той же фізичний зміст та розрізняються тільки віднесенням їх до різних статистичних ансамблів. Відповідно, вони

залежать від різних термодинамічних параметрів. У співвідношеннях (2.14) маємо $g_s = g_s(\vec{r}_1',...,\vec{r}_{s-1}';\mu,T)$. У рівняннях (1.11), (1.17), залежність від (μ,T) (або від (z,T)) змінюється на відповідну (n,T).

В літературі з теорії рідин та густих газів крім функцій розподілу g_s використовуються також "багаточасткові щільності" $\rho_s(\vec{r}_1,...,\vec{r}_s) = n^s g_s(\vec{r}_1',...,\vec{r}_{s-1}')$. Зауважимо, що $\rho_1(\vec{r}_1) = n$, $\rho_2(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = n^2 g(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$ та т.і. Ми ними у явному вигляді не будемо користуватися. Крім того, далі ми будемо опускати штрих біля аргументів функцій g_s, маючи на увазі, що завжди можна вибрати $\vec{r}_s = 0$, таким чином, що $\vec{r}_i' = \vec{r}_i - \vec{r}_s = \vec{r}_i$.

Поряд з введеними раніше функціями F_s, F_s^N та $F_s^{\langle N\rangle}$, які визначають апріорні імовірності положення груп частинок, у деяких задачах необхідно використовувати більш складні за сенсом функції розподілу, зв'язані з умовними імовірностями положень частинок однієї групи за умов деяких заданих положень деякої іншої групи частинок. Нехай $dW\left(\frac{\vec{r}_1,...,\vec{r}_s}{\vec{r}_{s+1},...,\vec{r}_{s+p}}\right)$ означає умовну імовірність виявити у закритій системі з N частинок визначену конфігурацію у вибраній групі з s частинок, за умов коли закріпленні положення деякої іншої групи з p частинок та довільним розподілом решти N-(s+p) частинок. Аналогічно, як це було зроблено при отриманні (1.1) введемо умовні функції розподілу для групи з s частинок $F_s^N\left(\frac{\vec{r}_1,...,\vec{r}_s}{\vec{r}_{s+1},...,\vec{r}_{s+p}}\right)$ за допомогою співвідношення

$$dW\left(\frac{\vec{r}_1,...,\vec{r}_s}{\vec{r}_{s+1},...,\vec{r}_{s+p}}\right) = F_s^N\left(\frac{\vec{r}_1,...,\vec{r}_s}{\vec{r}_{s+1},...,\vec{r}_{s+p}}\right)\frac{d\vec{r}_1...d\vec{r}_s}{V^s} \tag{2.16}$$

та відповідним чином також умовні функції розподілу $F_s^{\langle N\rangle}$ для відкритої системи (див. рівняння (2.4)), а також граничні умовні функції розподілу F_s для обох наборів функцій F_s^N та $F_s^{\langle N\rangle}$ при V, N (або $\langle N\rangle) \to \infty$. У всіх випадках координати першої групи частинок $\vec{r}_1,...,\vec{r}_s$ розглядаються як аргументи цих функцій, а координати другої групи частинок $\vec{r}_{s+1},...,\vec{r}_{s+p}$ - як задані параметри. Користуючись теоремою множення імовірностей отримуємо наступне співвідношення

$$dW(\vec{r}_1,...,\vec{r}_{s+p}) = dW(\vec{r}_{s+1},...,\vec{r}_{s+p})dW\left(\frac{\vec{r}_1,...,\vec{r}_s}{\vec{r}_{s+1},...,\vec{r}_{s+p}}\right) \qquad (2.17)$$

Із співвідношень (1.1), (2.16) випливає вираз для умовних функцій розподілу у вигляді

$$F_s^N\left(\frac{\vec{r}_1,...,\vec{r}_s}{\vec{r}_{s+1},...,\vec{r}_{s+p}}\right) = \frac{F_{s+p}^N(\vec{r}_1,...,\vec{r}_{s+p})}{F_p^N(\vec{r}_{s+1},...,\vec{r}_{s+p})}. \qquad (2.18)$$

Подібні співвідношення можуть бути отримані і у випадку умовних функцій розподілу $F_s^{\langle N\rangle}$ (а також для їх граничних значень F_s або g_s). Таким чином умовні функції розподілу усіх типів можуть бути визначені за допомогою простих комбінацій звичайних функцій розподілу відповідних типів.

Для однорідної та необмеженої системи з (2.18) при p=1 (з урахуванням $g_1 \equiv 1$, одержуємо

$$F_{s-1}(\vec{r}_1,...,\vec{r}_{s-1}/\vec{0}) = g_s(\vec{r}_1,...,\vec{r}_{s-1}). \qquad (2.19)$$

Ми бачимо, що функції g_s можуть бути інтерпретовані як умовні функції розподілу груп з (s-1) частинок при зафіксованому положенні однієї додаткової частинки (у точці $\vec{r}_s = 0$).

Особливе місце у теорії функцій розподілу груп частинок займає принцип послаблення кореляцій, вперше чітко сформульований М.М.Боголюбовим. А саме, стверджується, що у випадку необмеженої системи частинок, за умови, що будь-який комплекс з s частинок розпадається на дві групи, які вміщують, відповідно q та p частинок кожна, (q+p=s), а усі відносні відстані $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$, де $\vec{r}_i$ та $\vec{r}_j$ належать до різних груп, необмежено збільшуються, маємо

$$F_{q+p}(\vec{r}_1,...,\vec{r}_{q+p}) \to F_q(\vec{r}_1,...,\vec{r}_q)F_p(\vec{r}_{q+1},...,\vec{r}_{q+p}). \qquad (2.20)$$

Подібним шляхом, розділяючи початкові групи частинок на три, чотири та т.і. взаємно далеких комплексів, приходимо до аналогічних співвідношень, зокрема

$$F_s(\vec{r}_1,...,\vec{r}_s) \to F_1(\vec{r}_1)...F_s(\vec{r}_s), \qquad |\vec{r}_i - \vec{r}_j| \to \infty \qquad i,j \le s \qquad (2.21)$$

Сформований принцип описує розпад кореляцій у положеннях частинок внаслідок їх взаємного віддалення одна від одної. У логічно побудованій теорії він повинен відповідати граничним умовам нормування та узгодження імовірностей (1.18), (1.19). Принцип послаблення кореляцій виступає також необхідною граничною (а також початковою) умовою при побудові функцій розподілу та кореляційних функцій, зокрема, у динамічних та кінетичних задачах.

У термінах умовних функцій розподілу, використовуючи (2.18), умову (2.20) можна записати у наступному вигляді

$$F_s\left(\frac{\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_s}{\vec{r}_{s+1},\ldots,\vec{r}_{s+p}}\right)\to F_s(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_s) \qquad (2.22)$$

при віддаленні усіх частинок першої групи $\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_s$ від усіх частинок у іншому комплексі $\vec{r}_{s+1},\ldots,\vec{r}_{s+p}$. Сформований у вигляді (2.22) принцип послаблення кореляцій прямо пов'язаний з фундаментальною для статистичної фізики умовою перемішування для ергодичних систем [1,2,10,21].

Наприкінці розділу зробимо ще одне зауваження відносно граничного переходу до необмежених систем. Припускаючи виконання граничного переходу $V\to\infty$ при сталих значеннях n (або μ), який має наочну інтерпретацію, а саме: границі об'єму V рівномірно віддаляються на нескінченність. Одержані при цьому шляху функції розподілу, які асимптотично описують об'ємні властивості макроскопічних систем, і при цьому, не містять ніяких відомостей про властивості системи на самій її поверхні. Граничний перехід $V\to\infty$ можна здійснити у інші засоби та отримати інші набори граничних функцій розподілу. Якщо, скажімо, ми хочемо зберегти можливості отримання відомостей про поверхневі властивості системи, маємо виконати граничний перехід $V\to\infty$, закріпив положення перехідного шару на міжфазній поверхні, тобто межі з твердим тілом або між двома фазами у системі рідина-газ. Таким чином метод граничних функцій розподілу груп частинок не виключає принципову можливість вивчення поверхневих властивостей рідин або густин газів [6,12, 25].

3. Розрахунки середніх значень

Розв'язання будь-якої задачі класичної статистичної фізики зводиться врешті-решт до знаходження середніх значень по будь-якому ансамблю систем від функцій, які залежать від координат та імпульсів частинок системи. У багатьох випадках ці функції уявляють собою суми певної кількості членів, кожний з яких, в свою чергу, є сума однотипових внесків, що залежать від координат та імпульсів невеликої групи частинок. Для обчислення саме таких середніх може бути ефективно застосовано апарат функцій розподілу груп частинок. У класичній статистичній фізиці рівноважних систем координати та імпульси частинок статистично незалежні, а розподіл за імпульсами визначається у явному вигляді, як похідні максвелівських розподілів для кожної частинки. Тому усереднення по імпульсам системи зазвичай не викликає труднощів. То і далі ми будемо покладати його вже виконаним. Нижче обговорюється лише проблема координатних усереднень для канонічного та великого канонічного ансамблів Гіббса, яка є дійсно складною.

Розглянемо типове представлення для деякої функції $M(\vec{r}_1,...,\vec{r}_N)$ симетричної за координатами усіх частинок системи

$$M_s(\vec{r}_1,...,\vec{r}_N) = \sum_{1\le i_1<...}...\sum_{<i_s\le N} A_s(\vec{r}_{i1},...,\vec{r}_{is}), \qquad (3.1)$$

у якому функція A_s залежить від координат s частинок ($s < N$). Знайдемо середнє значення M_s у канонічному ансамблі. Враховуючи однотиповість усіх $N!/(N-s)!s!$ складових у (3.1), отримуємо

$$\langle M_s\rangle^N = \frac{1}{Q_N}\int_V...\int_V M_s(\vec{r}_1,...,\vec{r}_N)\exp\left[\frac{-U_N(\vec{r}_1,...,\vec{r}_N)}{kT}\right]d\vec{r}_1...d\vec{r}_N =$$

$$= \frac{N!}{(N-s)!s!}\frac{1}{Q_N}\int_V...\int_V A_s(\vec{r}_1,...,\vec{r}_s)d\vec{r}_1...d\vec{r}_s \times$$
$$\times\int_V...\int_V \exp\left[\frac{-U_N(\vec{r}_1,...,\vec{r}_N)}{kT}\right]d\vec{r}_{s+1}...d\vec{r}_N, \qquad (3.2)$$

Порівнюючи (3.2)з визначенням функцій розподілу F_s^N (1.10), маємо

$$\langle M_s \rangle^N = \frac{N!}{(N-s)!s!}\frac{1}{V^s}\times$$
$$\times\int_V\ldots\int_V A_s(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_s)F_s^N(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_s)d\vec{r}_1\ldots d\vec{r}_s. \tag{3.3}$$

Перехід до границі N, $V\to\infty$ (а також до граничних функцій розподілу) призводить до остаточних виразів

$$\langle M^{(s)}\rangle = \frac{n^s}{s!}\int_V\ldots\int_V A_s(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_s)F_s(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_s)d\vec{r}_1\ldots d\vec{r}_s, \tag{3.4}$$

Інтегрування у (3.4) по кожній векторній змінні $\vec{r}_i$ розповсюджено на весь простір, та передбачається, що інтеграли у (3.4) існують. Таким чином, для усереднення величин виду (3.1) достатньо знати граничні функції розподілу F_s, які залежать від невеликого числа змінних, та нема необхідності проводити обчислення з повним канонічним розподілом, практично залежним від необмеженого числа змінних.

При усереднені $M^{(s)}$ (3.1) по великому канонічному ансамблю аналогічним чином отримуємо

$$\langle M^{(s)}\rangle^{\langle N\rangle} = \frac{1}{\Xi}\sum_{N=0}^{\infty}\frac{z^N}{N!}\int_V\ldots\int_V M^{(s)}(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_N)\times$$
$$\times\exp\left[\frac{-U_N(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_N)}{kT}\right]d\vec{r}_1\ldots d\vec{r}_N =$$
$$.$$

$$= \frac{1}{s!\Xi}\int_V\ldots\int_V A_s(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_s)d\vec{r}_1\ldots d\vec{r}_s\times$$
$$\times\left(\sum_{N=s}^{\infty}\frac{z^N}{(N-s)!}\int_V\ldots\int_V\exp\left[\frac{-U_N(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_N)}{kT}\right]d\vec{r}_{s+1}\ldots d\vec{r}_N\right). \tag{3.5}$$

Порівнюючи (3.5) з визначеннями функцій розподілу $\tilde{F}_s^{\langle N\rangle}$ та $F_s^{\langle N\rangle}$ (2.8) та (2.11), знаходимо, що

$$\langle M^{(s)}\rangle^{\langle N\rangle} = \frac{1}{s!}\int_V\ldots\int_V A_s(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_s)\tilde{F}_s^{\langle N\rangle}(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_s)d\vec{r}_1\ldots d\vec{r}_s =$$

$$= \frac{1}{s!V^s}\left\langle \frac{N!}{(N-s)!} \right\rangle \times$$
$$\times \int_V \ldots \int_V A_s(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_s) F_s^{\langle N \rangle}(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_s) d\vec{r}_1 \ldots d\vec{r}_s . \tag{3.6}$$

Перехід до границі $V \to \infty$ у другій рівності (3.6), з урахуванням (2.12), та до граничних функцій F_s приводить до рівняння (3.4). При цьому можна повторити зроблені до (3.4) зауваження. Різниця між обома випадками складається лише у тому, що термодинамічна величина $M^{(s)}$(3.4) виявляється визначеною як функція змінних n, T або μ, T (або z, T), у залежності від віднесення функцій розподілу F_s до канонічного, чи до великого канонічного ансамблям. Якщо зовнішні поля відсутні, то граничні функції розподілу F_s переходять у функції g_s , які були введені раніше. Тоді отримуємо співвідношення:

$$\left\langle M^{(s)} \right\rangle = \frac{n^s}{s!} \int_V \ldots \int_V A_s(\vec{r}_1 \ldots, \vec{r}_s) \times$$
$$\times g_s(\vec{r}_1 - \vec{r}_s, \ldots, \vec{r}_{s-1} - \vec{r}_s) d\vec{r}_1 \ldots d\vec{r}_s , \tag{3.7}$$

яке виконується як для закритих, так і для відкритих систем.

В залежності від характеру усередненої функції A_s вирази (3.3) та (3.6) можуть і не мати граничних значень при $V \to \infty$, та рівняння (3.4) й (3.7) втрачають сенс. Нехай зовнішні поля відсутні, а функції $A_s(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_s)$ описують деякі внутрішні властивості системи, і при цьому залежить лише від взаємного розташування груп з s частинок, безвідновно до переносів та поворотів груп. Тоді виявиться, що

$$A_s(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_s) = a_s(\vec{r}_1 - \vec{r}_s, \ldots, \vec{r}_{s-1} - \vec{r}_s), \tag{3.8}$$

аналогічно положенню з функціями F_s при переході до функцій g_s. Підстановка (3.8) у (3.7) приводить до розбіжності при інтегруванні по $\vec{r}_s$. Введемо у цьому випадку величини $\left\langle m^{(s)} \right\rangle$, які рівні середнім об'ємним густинам величин $M^{(s)}$:

$$\left\langle m^{(s)} \right\rangle = \lim_{V \to \infty} \left(\frac{1}{V} \left\langle M^{(s)} \right\rangle^N \right), \tag{3.9}$$

при постійному значенні n, та аналогічно для великого канонічного ансамблю. З (3.7) та (3.8) маємо

$$\left\langle m^{(s)} \right\rangle = \lim_{V\to\infty}\left(\frac{n^s}{s!V}\int_V d\vec{r}_s \int_V \ldots \int_V a_s\left(\vec{r}_1',\ldots,\vec{r}_{s-1}'\right) g_s\left(\vec{r}_1',\ldots,\vec{r}_{s-1}'\right) d\vec{r}_1'\ldots d\vec{r}_{s-1}' \right), \tag{3.10}$$

де $\vec{r}_i' = \vec{r}_i - \vec{r}_s$. Інтегрування по $\vec{r}_s$ дає об'єм V, та замість (3.7) ми отримуємо

$$\begin{aligned} \left\langle m^{(s)} \right\rangle = \frac{n^s}{s!}\int\ldots\int \vec{a}_s\left(\vec{r}_1',\ldots,\vec{r}_{s-1}'\right)\times \\ \times g_s\left(\vec{r}_1',\ldots\vec{r}_{s-1}'\right) d\vec{r}_1'\ldots d\vec{r}_{s-1}'. \end{aligned} \tag{3.11}$$

Вираз (3.11) вірний і для канонічного, і для великого канонічного ансамблей.

Величини $\left\langle M^{(s)} \right\rangle$ у цьому випадку являють собою екстенсивні термодинамічні величини, а для великих систем згідно з (3.9) вони асимптотично рівні

$$\left\langle M^{(s)} \right\rangle = V\left\langle m^{(s)} \right\rangle = \frac{N\left\langle m^{(s)} \right\rangle}{n}. \tag{3.12}$$

Якщо інтеграли (3.4) або (3.7) існують, то величини $\left\langle M^{(s)} \right\rangle$ представляють собою деякі інтенсивні властивості системи.

Використовуючи приведені вирази як важливі приклади розглянемо розрахунок середньої внутрішньої енергії системи безструктурних частинок. Функція Гамільтона H_N при N частках у системі дається наступним виразом

$$H_N = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + U_N\left(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_N\right), \tag{3.13}$$

Усереднюючи кінетичну енергію, за розподілом Максвела, кожної частинки, для закритої системи отримаємо

$$E_N = \left\langle H_N \right\rangle = \frac{3}{2}NkT + \left\langle U_N \right\rangle. \tag{3.14}$$

Введемо об'ємну густину середньої енергії $\varepsilon = \lim\left(\frac{E_N}{V}\right)$ при $V \to \infty$. З (3.14) маємо

$$\varepsilon = \frac{3}{2}nkT + \lim_{V\to\infty}\left(\frac{\langle U_N \rangle}{V}\right). \tag{3.15}$$

У самому загальному випадку ми вже бачили у розділі 1, енергію взаємодії частинок можна уявити у вигляді

$$U_N = \sum_{s=2}^{N} U_N^{(s)}, \quad U_N^{(s)} = \sum_{1\le i1<\ldots} \ldots \sum_{<is\le N} \Phi_s(\vec{r}_{i1},\ldots,\vec{r}_{is}). \tag{3.16}$$

Користуючись (1.3), отримаємо

$$\begin{aligned}\varepsilon = \frac{3}{2}nkT + \sum_{s=2}^{\infty}\frac{n^s}{s!}\int\ldots\int \Phi_s(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_{s-1})\times \\ \times g_s(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_{s-1})d\vec{r}_1\ldots d\vec{r}_{s-1}.\end{aligned} \tag{3.17}$$

Слід підкреслити, що цей вираз не являється розкладом s по ступеням густини n, так як самі функції g_s суттєво залежать від n. Для відкритої системи можна легко отримати результат, аналогічний (3.17), у якому розглядати $n = n(\mu,T)$.

Для модельної системи з парною та центральною взаємодією між частинками

$$U_N = \sum_{1\le i<j\le N}\sum \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|), \qquad \Phi_3 = \Phi_4 = \ldots = 0, \tag{3.18}$$

отримаємо замкнутий вираз для густини енергії

$$\begin{aligned}\varepsilon = \frac{3}{2}nkT + \frac{n^2}{2}\int \Phi(|\vec{r}|)g(|\vec{r}|)d\vec{r} = \\ = \frac{3}{2}nkT + 2n^2\pi\int_0^{\infty}\Phi(r)g(r)r^2dr,\end{aligned} \tag{3.19}$$

де $\Phi \equiv \Phi_2$ та $g \equiv g_2$. Повна енергія асимптотично, при великих V, дорівнює $E = V\varepsilon$.

При наявності зовнішнього поля з потенціалом $\varphi(\vec{r})$, виникає додаткова до (3.13) енергія у зовнішньому полі

$$H'_N = \sum_{i=1}^{N} \varphi(\vec{r}_i). \tag{3.20}$$

Система цілком володіє тепер більш низькою симетрією, $F_s \neq g_s$, та підрахування середньої внутрішньої енергії $\langle U_N \rangle$ повинно проводитися за загальними формулами (3.3)-(3.4). Крім цього, виникає новий внесок у середню густину енергії за рахунок H'_N , рівний

$$\varepsilon' = n\langle\varphi\rangle \tag{3.21}$$

де

$$\langle\varphi\rangle = \lim_{V\to\infty}\left(\frac{1}{V}\int_V \varphi(\vec{r})F_1(\vec{r})d\vec{r}\right). \tag{3.22}$$

При наявності зовнішнього поля система перестає бути однорідною, $F_1(\vec{r}) \neq 1$. Локальна густина числа частинок

$$\rho(\vec{r}) = nF_1(\vec{r}) \tag{3.23}$$

вже не рівна середній густині $n = \lim_{V\to\infty}(N/V)$. Вираз (3.23) слідує безпосередньо з (1.1) при s=1.

У якості другого важливого прикладу застосування формул усереднення розглянемо підрахунок тиску у однорідній системі. Для цього виведемо по-перше теорему віріала у необхідних нам термінах. Розглянемо канонічний ансамбль N частинок у об'ємі V, для якого тиск виявляється за відомою загальною формулою

$$p = kT\frac{\partial \ln Q_N}{\partial V} \tag{3.24}$$

де Q_N - конфігураційний інтеграл (1.9). Піддамо координати усіх частинок

системи та обмежуючих систему стінок однорідному розтягуванню у λ раз: $\vec{r} \to \vec{r}^* = \lambda\vec{r}$. При цьому Q_N перейде у

$$Q_N(\lambda) = \lambda^{3N} \int_V \ldots \int_V \exp\left[\frac{-U_N(\vec{r}_1\lambda,\ldots,\vec{r}_N\lambda)}{kT}\right] d\vec{r}_1 \ldots d\vec{r}_N \tag{3.25}$$

Додатковому розтягуванню на $d\lambda$ відповідає розширення системи на $dV = 3Vd\lambda/\lambda$, та замість (3.24) можна записати

$$p = \frac{kT}{3V}\left[\frac{\partial \ln Q_N}{\partial \lambda}\right]_{\lambda=1}. \tag{3.26}$$

З (3.25) маємо

$$\begin{aligned}\frac{\partial \ln Q_N(\lambda)}{\partial \lambda} &= \frac{3N}{\lambda} - \frac{\lambda^{3N}}{kTQ_N(\lambda)} \times \\ &\times \int_V \ldots \int_V \frac{\partial U_N(\lambda)}{\partial \lambda} \exp\left[\frac{-U_N(\lambda)}{kT}\right] d\vec{r}_1 \ldots d\vec{r}_N,\end{aligned} \tag{3.27}$$

де для короткості позначено $U_N(\vec{r}_1\lambda,\ldots,\vec{r}_N\lambda) = U_N(\lambda)$. Так як

$$\frac{\partial U_N(\lambda)}{\partial \lambda} = \sum_{i=1}^{N} \vec{r}_i \frac{\partial U_N(\lambda)}{\partial \vec{r}_i \lambda}, \tag{3.28}$$

тоді з (3.26)-(3.28) після переходу до границі $N,V\to\infty$ остаточно отримаємо

$$p = nkT - \frac{1}{3}\lim_{N,V\to\infty}\left(\frac{1}{V}\left\langle \sum_{i=1}^{N} \vec{r}_i \frac{\partial U_N}{\partial r_i}\right\rangle^N\right). \tag{3.29}$$

Аналогічні вирази можна отримати і для великого канонічного ансамблю. Рівняння (3.29) виражає тиск у системі через середнє значення віріала міжчасткових сил та складає теорему віріала Клаузіуса.

Використання уявлення U_N у формі першого рівняння (3.16) приводить (3.29) до виду

$$p = nkT - \frac{1}{3}\sum_{s=2}^{\infty}\lim_{N,V\to\infty}\left(\frac{1}{V}\left\langle\sum_{i=1}^{N}\vec{r}_i\frac{\partial U_N^{(s)}}{\partial\vec{r}_i}\right\rangle^N\right), \tag{3.30}$$

де $U_N^{(s)}$ визначається другим рівнянням (3.16). За допомогою (3.16) легко отримати

$$\sum_{i=1}^{N}\vec{r}_i\frac{\partial U_N^{(s)}}{\partial\vec{r}_i} = \sum_{1\le i1<\ldots}\ldots\sum_{<is\le N}\left(\vec{r}_{i1}\frac{\partial\Phi_s}{\partial\vec{r}_{i1}}+\ldots+\vec{r}_{is}\frac{\partial\Phi_s}{\partial\vec{r}_{is}}\right), \tag{3.31}$$

де $\Phi_s = \Phi_s(\vec{r}_{i1},\ldots,\vec{r}_{is})$, та згідно з (3.4) отримаємо

$$\left\langle\sum_{i=1}^{N}\vec{r}_i\frac{\partial U_N^{(s)}}{\partial\vec{r}_i}\right\rangle^N = \frac{n^s}{s!}\int_V\ldots\int_V\sum_{i=1}^{s}\vec{r}_i\frac{\partial\Phi_s}{\partial\vec{r}_i}F_s^N(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_s)d\vec{r}_1\ldots d\vec{r}_s. \tag{3.32}$$

Функція $\Phi_s = \Phi_s(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_s)$ в дійсності залежить тільки від s-1 векторних аргументів $\vec{r}_i' = \vec{r}_i - \vec{r}_s$, такою ж властивістю володіє функція F_s^N у границі $N,V\to\infty$. Тому аналогічно випадку (3.7)-(3.11) з (3.30) та (3.32) остаточно одержимо

$$\begin{aligned} p = nkT - \frac{1}{3}\sum_{s=2}^{\infty}\frac{n^s}{s!}\int\ldots\int\sum_{i=1}^{s-1}\vec{r}_i\frac{\partial\Phi_s(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_{s-1})}{\partial\vec{r}_i}\times \\ \times g_s(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_{s-1})d\vec{r}_1\ldots d\vec{r}_{s-1}. \end{aligned} \tag{3.33}$$

Тут, як і у рівнянні (3.17), усунені штрихи при відносних координатах, та взагалі помічаємо, що обидва рівняння (3.17) і (3.33) мають однакову структуру. Зрозуміло, і тут рівняння (3.33) не являється розподіленням за ступенями густини.

Для модельної системи з тільки парною та центральною взаємодією (3.18) з (3.33) отримуємо замкнуте рівняння для тиску

$$\begin{aligned} p = nkT - \frac{n^2}{6}\int\vec{r}\frac{\partial\Phi(|\vec{r}|)}{\partial\vec{r}}g(|\vec{r}|)d\vec{r} = \\ = nkT - \frac{2\pi}{3}n^2\int_0^{\infty}\Phi'(r)g(r)r^3dr. \end{aligned} \tag{3.34}$$

Рівняння (3.19) і (3.34) відносяться до числа найбільш часто вживаних у сучасній теорії рідин та густиних газів, які зневажають потрійними та більш старшими колективними взаємодіями між частинками. Знаючи енергію та тиск у функції від двох змінних n, T або μ, T, можна за відомими формулами відновити усі термодинамічні функції системи.

При належності зовнішнього поля тиск стає неоднорідним вздовж системи, і, що більш важливе, - виявляється, як відомо, вже не скалярною, а тензорною величиною. Більш докладніший розгляд цього та зв'язаних з ним питань можна знайти у [6, 10, 12, 25].

4. Термодинамічні похідні від функцій розподілу I

Проміж функціями розподілу F_s (або g_s) з різними індексами s=1,2,3,... існують багаточисельні зв'язки, які витікають з того, що усі вони створюються за допомогою одних й тих же загальних канонічного або великого канонічного розподілів Гіббса. Одним із типів таких зв'язків є умови узгодження імовірностей (1.19). Ще чотири серії простих та досить загальних зв'язків між функціями F_s (або g_s), породжуються чотирма можливими типами похідних від функції $F_s(\vec{r}_1,...,\vec{r}_s;\mu;T)$ (або $F_s(\vec{r}_1,...,\vec{r}_s;n,T)$):

$$\frac{\partial F_s}{\partial \vec{r}_i},\ \frac{\partial F_s}{\partial \mu}\ \text{чи}\ \frac{\partial F_s}{\partial n},\ \frac{\partial F_s}{\partial T},\ \frac{\partial F_s}{\partial V}.$$

Такі похідні можна виразити через функції F_s із сходними, а також суміжними індексами, що й породжує нові зв'язки між цими функціями.

Співвідношення між функціями F_s та їх градієнтами $\partial F_s/\partial \vec{r}_i$ дозволяють побудувати рівняння теорії функцій розподілу груп частинок (вони будуть детально вивчатися у наступній главі). Зупинимось на властивостях термодинамічних похідних від F_s та співвідношеннях, які поєднують їх із F_s. Зауважимо, що граничні, функції F_s (при $N,V\to\infty$) не залежать від об'єму V системи та являються інтенсивними, у термодинамічному сенсі, величинами. При цьому, один із типів зв'язків між функціями F_s просто відповідає послідовності тотожностям $(\partial F_s/\partial V)_{\mu,T} \equiv 0$. Співвідношення, між функціями F_s та їх термодинамічними похідними найбільш повно були розглянуті Скофілдом.

Розглянемо спочатку похідні від функції F_s за змінними μ, z та n. Функції розподілу $F_s^{<N>}$ для великого канонічного ансамблю, як витікає з (2.8), (2.11) при великих значеннях <N> та V з точністю до членів порядку $<N>^{-1}$ задовольняють наступним рівнянням

$$n^s F_s^{\langle N\rangle}(\vec{r}_1,...,\vec{r}_s) = \frac{1}{\Xi}\sum_{N=s}^{\infty}\frac{z^N}{(N-s)!}\times$$
$$\times\int_V ...\int_V \exp\left[\frac{-U_N}{kT}\right]d\vec{r}_{s+1}...d\vec{r}_N. \qquad (4.1)$$

Безпосередньо з (2.7) витікає, що

$$z\frac{\partial \ln \Xi}{\partial z} = \langle N \rangle, \tag{4.2}$$

Відповідно, похідні від (4.1) за z (з урахуванням .(4.2)) має вигляд

$$\begin{aligned} z\frac{\partial}{\partial z}(n^s F_s^{\langle N \rangle}) &= -\langle N \rangle n^s F_s^{\langle N \rangle} + \frac{1}{\Xi}\sum_{N=s}^{\infty}\frac{Nz^N}{(N-s)!}\int_V \ldots \\ &\ldots\int_V \exp\left[\frac{-U_N}{kT}\right] d\vec{r}_{s+1}\ldots d\vec{r}_N = \left(\langle N \rangle - s\right) n^s F_s^{\langle N \rangle} + \\ &+\frac{1}{\Xi}\sum_{N=s+1}^{\infty}\frac{z^N}{(N-s-1)!}\int_V \ldots \int_V \exp\left[\frac{-U_N}{kT}\right] d\vec{r}_{s+1}\ldots d\vec{r}_N. \end{aligned} \tag{4.3}$$

При великих V та $\langle N \rangle$ в силу умови нормування функцій $F_s^{<N>}$, з точністю до $\langle N \rangle^{-1}$, можемо записати:

$$\langle N \rangle = nV = n\int_V F_1^{\langle N \rangle}(\vec{r}_{s+1})d\vec{r}_{s+1}. \tag{4.4}$$

Підставляючи (4.4) у (4.3) з урахуванням (4.3), (4.4), отримуємо

$$z\frac{\partial}{\partial z}(n^s F_s^{\langle N \rangle}) = sn^s F_s^{\langle N \rangle} + n^{s+1}\int_V \left[F_{s+1}^{\langle N \rangle} - F_1^{\langle N \rangle} F_s^{\langle N \rangle}\right] d\vec{r}_{s+1}. \tag{4.5}$$

У співвідношенні, які наведені вище, для скорочення форми запису не виписані аргументи у функції розподілу. Перейдемо тепер до границі V→∞ при постійному z. Замінюючи dz на dμ (користуючись співвідношенням d(lnz)=d(μ/kT) при постійному T), отримаємо

$$\begin{aligned} kT\frac{\partial}{\partial \mu}(n^s F_s(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_s)) &= sn^s F_s(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_s) + \\ &+ n^{s+1}\int\left[F_{s+1}(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_s) - F_1(\vec{r}_{s+1})F_s(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_s)\right]d\vec{r}_{s+1}, \end{aligned} \tag{4.6}$$

де слідує врахувати n=n(μ,T).

У випадку просторово-однорідної системи функції F_s переходять у g_s, $g_1=1$. Після несуттєвих перепозначень змінних інтегрування, замість (4.6) отримуємо

$$kT\frac{\partial}{\partial\mu}(n^s g_s(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_{s-1}))=sn^s g_s(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_{s-1})+ \\ +n^{s+1}\int[g_{s+1}(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_s)-g_s(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_{s-1})]d\vec{r}_s, \tag{4.7}$$

Співвідношення (4.6) або (4.7) при s=1,2,3,... утворюють нескінченну послідовність (ланцюг) зачіплюющихся рівнянь, які визначають похідні $\partial F_s/\partial\mu$ (або $\partial g_s/\partial\mu$) за допомогою функцій F_s та F_{s+1} (g_s і g_{s+1}). Вони зазвичай носять назву ланцюжком рівнянь Скофілда.

Вважаючи (4.7) s=1, отримаємо

$$kT\frac{\partial n}{\partial\mu}=n+n^2\int[g(\vec{r})-1]d\vec{r}, \tag{4.8}$$

де $g\equiv g_2$. За допомогою (4.8) та співвідношення

$$\frac{\partial}{\partial\mu}=\frac{\partial n}{\partial\mu}\frac{\partial}{\partial n}, \qquad \text{при} \quad T=\text{const} \tag{4.9}$$

можна виключити з (4.7) хімічний потенціал μ, та отримати ланцюг рівняння Скофілда для функції розподілення g_s, віднесених до канонічного ансамблю:

$$sg_s(\vec{r}_1,\ldots\vec{r}_{s-1})+n\frac{\partial g_s(\vec{r}_1,\ldots\vec{r}_{s-1})}{\partial n}= \\ =\left(sg_s(\vec{r}_1,\ldots\vec{r}_{s-1})+n\int[g_{s+1}(\vec{r}_1,\ldots\vec{r}_s)-g_s(\vec{r}_1,\ldots\vec{r}_{s-1})]d\vec{r}_s\right)/ \\ /\left(1+n\int[g(\vec{r})-1]d\vec{r}_1\right). \tag{4.10}$$

У загальному випадку, коли $F_1\neq1$, отримаємо з (4.6) простого зв'язку типу (4.10) між $\partial F_s/\partial n$, та F_s і F_{s+1}, який не включає явно μ, чи $\partial n/\partial\mu$, з складною задачею.

Слідує підкреслити, що при побудові рівнянь (4.5)-(4.10) ніде уявній формі не застосовувались будь-які припущення про властивості енергії взаємодії частинок системи U_N. Тому U_N явно в ці співвідношення не входять. Отримані рівняння є достатньо загальними і не залежать, зокрема,

від будь-яких припущень про парний чи більш складний колективний характер взаємодії між частинками.

Користуючись співвідношенням $nd\mu=dp$ з (4.8) отримуємо рівняння

$$kT\left(\frac{\partial n}{\partial p}\right)_T = 1 + n\int (g(|\vec{r}|-1)d\vec{r} = 1 + 4\pi n\int_0^\infty (g(r)-1)r^2 dr, \qquad (4.11)$$

яке має важливе значення у теорії рідин та густих газів. Воно зазвичай називається рівнянням стиснення, внаслідок зв'язку лівої частини (4.11) з ізотермічним коефіцієнтом стиснення β_T

$$\beta_T = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial n}{\partial p}\right)_T. \qquad (4.12)$$

Рівняння (4.8) та (4.11) разом із співвідношеннями (3.16), (3.19), (3.33) та (3.34) визначають прості зв'язки між функціями розподілу у системі. Рівняння (4.8) може бути використано для визначення хімічного потенціалу.

Обмежуючись, для зручності, наближенням парних сил взаємодії між частинками, за допомогою (3.34) та (4.11) неважко отримати умову суміжності обох засобів визначення тиску:

$$\begin{aligned} n\int r\Phi'(r)g(r)d\vec{r} + \frac{1}{2}n^2\iint r\Phi'(r)\left[g_3(\bar{r},\bar{R}) - g(r)\right]d\bar{R}d\bar{r} = \\ = 3nkT\int (g(r)-1)d\vec{r}, \end{aligned} \qquad (4.13)$$

При отриманні (4.13) було використано рівняння (4.10) в якому покладено s=2. Воно вміщує трьохчастинкову функцію розподілу g_3, яка не входила ні у (3.34), ні у (4.11). При урахуванні більш складних (колективних) міжчастинкових сил, як у (3.33), так і в умовах сумісності двох визначень тиску увійшли б і функції розподілу g_s вищих рангів з s>3. Нижче ми побачимо, що умови типу (4.13), або більш загальні, при наявності колективних сил, виконуються тотожньо в силу визначення функцій g_s через загальний гіббсовський розподіл. Таким чином рівняння для тиску (3.33) або (3.34) та (4.11) рівносильні.

Згодом ми побачимо, що з простим питанням про сумісність двох визначень тиску пов'язана складна проблема у теорії рідин. Справа у тому, що точне вираження для функції g(r; n,T) для рідин невідомо, і головною

задачею теорії як раз і являється отримання надійних приблизних оцінок для цієї функції. Надійність оцінок функції $g_s(r, R; n, T)$ при цьому приділяється недостатньо уваги (або питання зовсім обходять), а умова (4.13), частіше всього, опиняється погано дотриманою, навіть у найбільш простих теоріях, які нехтують колективним характером сили міжчастинкової взаємодії. Кінець кінцем, результати двох засобів розрахунку тиску, та усіх пов'язаних з ним термодинамічних функцій, не співпадають, при чому іноді суттєво помітним чином. У таких випадках необхідні додаткові зусилля по відбору кращих результатів та внесенню необхідних виправлень.

Зауважимо, що насправді існує третій спосіб розрахунку тиску за допомогою співвідношення (3.17) чи (3.19), яка визначає густину енергії $\varepsilon=\varepsilon(n,T)$, із використанням відомого термодинамічного рівняння

$$\varepsilon - n\frac{\partial\varepsilon}{\partial n} = T\frac{\partial p}{\partial T} - p \tag{4.14}$$

Перейдемо тепер до визначення похідної від функції F_s або g_s за об'ємом V. Знову, як раніше, при побудові рівняння для тиску, введемо операцію однорідного перетворення координат центрів частинок та лінійних розмірів V у λ разів: $\vec{r}_i \to \vec{r}_i^{\,*} = \lambda\vec{r}_i$, при сталих μ та T. Вираз (4.1) для функцій $F_s^{\langle N\rangle}$, після вказаного перетворення, може бути переписаний у наступному вигляді

$$n^s F_s^{\langle N\rangle}(\lambda\vec{r}_1,\ldots,\lambda\vec{r}_s) = \frac{1}{\Xi(\lambda)}\sum_{N=s}^{\infty}\frac{z^N\lambda^{3(N-s)}}{(N-s)!}\times$$

$$\times\int_V\ldots\int_V \exp\left[\frac{-U_N(\lambda\vec{r}_1,\ldots,\lambda\vec{r}_N)}{kT}\right]d\vec{r}_{s+1}\ldots d\vec{r}_N. \tag{4.15}$$

Розраховуючи похідну від обох частин (4.15) за λ і покладаючи у результаті $\lambda=1$ отримуємо

$$n^s\sum_{i=1}^{s}\vec{r}_i\frac{\partial F_s^{\langle N\rangle}}{\partial\vec{r}_i}=-\left[\frac{\partial\ln\Xi(\lambda)}{\partial\lambda}\right]_{\lambda=1}n^sF_s^{\langle N\rangle}+$$

$$+\frac{3}{\Xi}\sum_{N=s+1}^{\infty}\frac{z^N}{(N-s-1)!}\int_V\ldots\int_V\exp\left[\frac{-U_N}{kT}\right]d\vec{r}_{s+1}\ldots d\vec{r}_N- \tag{4.16}$$

$$-\frac{1}{kT\Xi}\sum_{N=s}^{\infty}\frac{z^N}{(N-s)!}\int_V\ldots\int_V\left(\sum_{i=1}^{N}\vec{r}_i\frac{\partial U_N}{\partial\vec{r}_i}\right)\exp\left[\frac{-U_N}{kT}\right]d\vec{r}_{s+1}\ldots d\vec{r}_N.$$

З другого боку має місце співвідношення

$$\left[\frac{\partial\ln\Xi(\lambda)}{\partial\lambda}\right]_{\lambda=1}=3V\frac{\partial\ln\Xi}{\partial V}=\frac{3pV}{kT}, \tag{4.17}$$

Зауважимо, що другим внеском до правої частини (4.16), згідно з (4.1), виступає потрійне значення інтеграла за $\vec{r}_{s+1}$ від $n^{s+1}F_{s+1}^{\langle N\rangle}$. Введемо тотожності p=nkT+(p-nkT) та $U_N=U_s+(U_N-U_s)$, де U_s - енергія взаємодії частинок виділеної групи.

Після відповідних простих перетворень, замість (4.16), отримуємо

$$3(p-nkT)V\cdot n^sF_s^{\langle N\rangle}+\left(\sum_{i=1}^{s}\vec{r}_i\frac{\partial U_s}{d\vec{r}_i}\right)n^sF_s^{\langle N\rangle}+$$

$$+\frac{1}{\Xi}\sum_{N=s}^{\infty}\frac{z^N}{(N-s)!}\int_V\ldots\int_V\left(\sum_{i=1}^{N}\vec{r}_i\frac{\partial(U_N-U_s)}{d\vec{r}_i}\right)\times$$

$$\times\exp\left[\frac{-U_N}{kT}\right]d\vec{r}_{s+1}\ldots d\vec{r}_N=$$

$$=kT\left(3n^{s+1}\int_V\left[F_{s+1}^{\langle N\rangle}-F_1^{\langle N\rangle}F_s^{\langle N\rangle}\right]d\vec{r}_{s+1}-n^s\sum_{i=1}^{s}\vec{r}_i\frac{\partial F_s^{\langle N\rangle}}{\partial\vec{r}_i}\right), \tag{4.18}$$

при отриманні (4.18) була також використана умова нормування для $F_s^{\langle N\rangle}(\vec{r}_{s+1})$. Подальші розрахунки залежать від можливості припущень відносно характеру міжчастинкової взаємодії. Обмежуючись, для зручності, тільки парними взаємодіями та відсутністю зовнішніх полів, замість першого внеску до (4.18) згідно з (3.34), маємо

$$-\frac{1}{2}n^{s+2}F_s^{\langle N\rangle}\int\limits_V\int\limits_V|\vec{r}_{s+1}-\vec{r}_{s+2}|\frac{\partial\Phi(|\vec{r}_{s+1}-\vec{r}_{s+2}|)}{\partial|\vec{r}_{s+1}-\vec{r}_{s+2}|}\times$$
$$\times F_2^{\langle N\rangle}(\vec{r}_{s+1},\vec{r}_{s+2})d\vec{r}_{s+1}d\vec{r}_{s+2}. \tag{4.19}$$

Продовжуючи, отримуємо

$$\sum_{i=1}^{N}\vec{r}_i\frac{\partial(U_N-U_s)}{\partial\vec{r}_i}=\sum_{i=1}^{N}\vec{r}_i\frac{\partial}{\partial\vec{r}_i}\left(\sum_{j=1}^{s}\sum_{l=s+1}^{N}\Phi(|\vec{r}_j-\vec{r}_i|)+\right.$$
$$\left.+\sum_{s+1\le j}\sum_{<l<N}\Phi(|\vec{r}_j-\vec{r}_i|)\right)=\sum_{i=1}^{s}\sum_{j=s+1}^{N}|\vec{r}_i-\vec{r}_j|\Phi'(|\vec{r}_i-\vec{r}_j|)+ \tag{4.20}$$
$$+\sum_{s+1\le i}\sum_{<j\le N}|\vec{r}_i-\vec{r}_j|\Phi'(|\vec{r}_i-\vec{r}_j|).$$

Підстановка (4.20) у (4.18), після використання функції $F_{s+1}^{\langle N\rangle}$ та $F_{s+2}^{\langle N\rangle}$ дає можливість переписати останній доданок у лівій частині (4.18) у наступному вигляді

$$n^{s+1}\sum_{i=1}^{s}\int\limits_V|\vec{r}_i-\vec{r}_{s+1}|\Phi'(|\vec{r}_i-\vec{r}_{s+1}|)F_{s+1}^{\langle N\rangle}d\vec{r}_{s+1}+$$
$$+\frac{1}{2}n^2\int\limits_V\int\limits_V|\vec{r}_{s+1}-\vec{r}_{s+2}|\Phi'(|\vec{r}_{s+1}-\vec{r}_{s+2}|)\cdot F_{s+2}^{\langle N\rangle}\cdot d\vec{r}_{s+1}d\vec{r}_{s+2} \tag{4.21}$$

Зауважимо на наявність очевидної тотожності

$$\sum_{i=1}^{s}\vec{r}_i\frac{\partial U_s}{\partial\vec{r}_i}=\sum\sum_{1\le i<j\le s}|\vec{r}_i-\vec{r}_j|\Phi'(|\vec{r}_i-\vec{r}_j|). \tag{4.22}$$

Підставляючи (4.19), (4.21) та (4.22) у (4.18), скорочуючи n^s та виконуючи перехід до границі $V\to\infty$, остаточно отримаємо

$$\sum_{1\le}\sum_{i<j\le s}|\vec{r}_i-\vec{r}_j|\Phi'(|\vec{r}_i-\vec{r}_j|)F_s(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_s)+$$

$$+\sum_{i=1}^{s}n\int|\vec{r}_i-\vec{r}_{s+1}|\Phi'(|\vec{r}_i-\vec{r}_{s+1}|)F_{s+1}(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_{s+1})d\vec{r}_{s+1}+$$

$$+\frac{1}{2}n^2\iint|\vec{r}_{s+1}-\vec{r}_{s+2}|\Phi'(|\vec{r}_{s+1}-\vec{r}_{s+2}|)\times \tag{4.23}$$

$$\times\left[F_{s+2}(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_{s+2})-F_2(\vec{r}_{s+1},\vec{r}_{s+2})F_s(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_s)\right]d\vec{r}_{s+1}d\vec{r}_{s+2}=$$

$$=kT\left(3n\int\left[F_{s+1}(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_{s+1})-F_s(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_s)\right]d\vec{r}_{s+1}-\sum_{i=1}^{s}\vec{r}_i\frac{\partial F_s(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_s)}{\partial\vec{r}_i}\right).$$

Записуючи (4.23) ми використали F_s замість g_s, щоб уникнути ускладнень у запису сум по $1\le i\le s$ при скороченні числа аргументів у g_s. При s=1 з (4.23) витікає умова сумісності обох визначень для тиску (4.13). У загальному випадку s>1 (s=2,3,...) будемо також називати послідовність співвідношень (4.23) умовами сумісності.

Відповідні співвідношення у випадку наявності колективних взаємодій можуть бути отримані без принципових труднощів, але внаслідок їх надмірно громіздкого характеру не будуть приведені.

5. Термодинамічні похідні від функцій розподілу II

Перейдемо тепер до обговорення температурних похідних від функцій розподілу груп частинок та випливаючих з них наслідків. Слід розрізняти три типи температурних похідних:

$$\left(\frac{\partial F_s}{\partial T}\right)_n, \quad \left(\frac{\partial F_s}{\partial T}\right)_\mu, \quad \left(\frac{\partial F_s}{\partial T}\right)_z,$$

обчислених при сталих значеннях густини, хімічного потенціалу чи активності, відповідно. Найбільший інтерес подає перша з названих похідних, однак, по причинам, які коротко згадувались у п. 2, безпосереднє звернення до канонічного ансамблю непридатне. Тому ми розглянемо спочатку похідну $\left(\frac{\partial F_s}{\partial T}\right)_z$ для великого канонічного ансамблю, а потім, виконаємо необхідний перехід. З (4.1) знаходимо

$$\left(\frac{\partial (n^s F_s^{\langle N\rangle})}{\partial}\right)_z = -\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial T}\right)_z n^s F_s^{\langle N\rangle} +$$

$$+\frac{1}{kT^2 \Xi}\sum_{N=s}^{\infty}\frac{z^N}{(N-s)!}\int_V \ldots \int_V U_N \exp\left[\frac{-U_N}{kT}\right] d\vec{r}_{s+1}\ldots d\vec{r}_N. \qquad (5.1)$$

За допомогою (2.7) отримуємо

$$\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial T}\right)_z = \frac{\langle U_N\rangle}{kT^2}, \qquad (5.2)$$

користуючись тотожністю $U_N = U_s + (U_N - U_s)$ (де U_s - енергія взаємодії між виділеними s частинками) та використовуючи (4.1), можемо записати

$$kT^2\left(\frac{\partial\left(n^s F_s^{\langle N\rangle}\right)}{\partial T}\right)_z = -\left(\langle N\rangle - U_s\right) n^s F_s^{\langle N\rangle} +$$

$$+\frac{1}{\Xi}\sum_{N=s}^{\infty}\frac{z^N}{(N-s)!}\int_V \ldots \int_V (U_N - U_s)\exp\left[\frac{-U_N}{kT}\right] d\vec{r}_{s+1}\ldots d\vec{r}_N. \qquad (5.3)$$

Подальший розгляд залежить від припущень відносно характеру взаємодії у системі. Нехай система перебуває у зовнішньому полі $\varphi(\vec{r})$. Взаємодію між частинками системи будемо вважати лише парною. Тоді

$$U_s = \sum_{i=1}^{s} \varphi(\vec{r}_i) + \sum_{1 \le i < j \le s} \sum \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|), \tag{5.4}$$

$$\begin{aligned} U_N - U_s = & \sum_{j=s+1}^{N} \varphi(\vec{r}_j) + \sum_{i=1}^{s} \sum_{j=s+1}^{N} \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) + \\ & + \sum_{s+1 \le j < l \le N} \sum \Phi(|\vec{r}_j - \vec{r}_l|). \end{aligned} \tag{5.5}$$

Користуючись функціями $F_s^{\langle N \rangle}$, згідно з (4.1), та користуючись визначенням середніх значень, отримуємо

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\Xi} \sum_{N=s}^{\infty} \frac{z^N}{(N-s)!} \int_V \ldots \int_V (U_N - U_s) \exp\left[\frac{-U_N}{kT}\right] d\vec{r}_{s+1} \ldots d\vec{r}_N = \\ & = n^{s+1} \int_V \left[\varphi(\vec{r}_{s+1}) + \sum_{i=1}^{s} \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_{s+1}|) \right] F_{s+1}^{\langle N \rangle}(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_{s+1}) d\vec{r}_{s+1} + \\ & + \frac{1}{2} n^{s+2} \int_V \int_V \Phi(|\vec{r}_{s+1} - \vec{r}_{s+2}|) F_{s+2}^{\langle N \rangle}(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_{s+2}) d\vec{r}_{s+1} d\vec{r}_{s+2}. \end{aligned} \tag{5.6}$$

Для середнього значення $\langle U_N \rangle$, за загальними правилами знаходимо

$$\begin{aligned} \langle U_N \rangle = & n \int_V \varphi(\vec{r}_1) F_1^{\langle N \rangle}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \\ & + \frac{1}{2} n^2 \int_V \int_V \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \cdot F_2^{\langle N \rangle}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \end{aligned} \tag{5.7}$$

Перейдемо у (5.7) до нових змінних інтегрування за правилом $\vec{r}_1 \to \vec{r}_{s+1}$, $\vec{r}_2 \to \vec{r}_{s+2}$. Підставляючи (5.4), (5.6) та (5.7) у рівняння (5.3), після граничного переходу $V \to \infty$ (при постійному значенні z) остаточно отримуємо

$$kT^2 \left(\frac{\partial \left(n^s F_s(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_s) \right)}{\partial T} \right)_z = \left[\sum_{i=1}^{s} \varphi(\vec{r}_i) + \sum_{1 \le i < j \le s} \sum \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \right] n^s F_s(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_s) +$$

$$+ n^{s+1}\int \varphi(\vec{r}_{s+1})\left[F_{s+1}(\vec{r}_1,...,\vec{r}_{s+1}) - F_1(\vec{r}_{s+1})F_s(\vec{r}_1,...,\vec{r}_s)\right]d\vec{r}_{s+1} +$$
$$+ \sum_{i=1}^{s} n^{s+1}\int \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_{s+1}|)F_{s+1}(\vec{r}_1,...,\vec{r}_{s+1})d\vec{r}_{s+1} + + \frac{1}{2}n^{s+2} \times$$
$$\times \int\int \Phi(|\vec{r}_{s+1} - \vec{r}_{s+2}|)\cdot\left[F_{s+2}(\vec{r}_1,...,\vec{r}_{s+2}) - \right. \tag{5.8}$$
$$\left. - F_2(\vec{r}_{s+1},\vec{r}_{s+2})\cdot F_s(\vec{r}_1,...,\vec{r}_s)\right]d\vec{r}_{s+1}d\vec{r}_{s+2}.$$

У просторово-одномірному випадку покладаючи φ=0, $F_s \to g_s$, $g_1 = 1$, для температурних похідних $\left(\frac{\partial(n^s g_s)}{\partial T}\right)_z$ за допомогою (5.8) отримуємо більш прості співвідношення

$$kT^2\left(\frac{\partial(n^s g_s)}{\partial T}\right)_z = \sum_{1\le i}\sum_{<j\le s}\Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)n^s g_s +$$
$$+ \sum_{i=1}^{s} n^{s+1}\int \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_{s+1}|)g_{s+1}d\vec{r}_{s+1} + + \frac{1}{2}n^{s+2} \times \tag{5.9}$$
$$\times \int\int \Phi(|\vec{r}_{s+1} - \vec{r}_{s+2}|)\left[g_{s+2} - g_2 g_s\right]d\vec{r}_{s+1}d\vec{r}_{s+2},$$

При s=1 з (5.9), після деяких перепозначень, одержуємо важливе співвідношення, яке виражає ще одну термодинамічну властивість системи через функції розподілу груп частинок

$$kT^2\left(\frac{\partial \ln n}{\partial T}\right)_z = n\int \Phi(r)g(r)d\vec{r} + \frac{1}{2}n^2\int\int \Phi(r)\left[g_3(\vec{r},\vec{R})\right]d\vec{r}d\vec{R}. \tag{5.10}$$

Користуючись (5.10) можна виключити $\left(\frac{\partial n^s}{\partial T}\right)_z$ з лівої частини (5.9) та отримати явний вираз для похідної $\left(\frac{\partial g_s}{\partial T}\right)_z$.

Таким чином, при парній взаємодії у системі, температурні похідні від функцій розподілу F_s та g_s, обчислені при постійній активності, можуть бути виражені через самі ці функції, а також суміжні функції F_{s+1}, F_{s+2} (або g_{s+1}, g_{s+2}). Якщо між частинками системи існують більш складні колективні взаємодії (див., наприклад (3.16)), рівняння для температурних похідних (при сталому z) від функцій розподілу F_s (або g_s суттєво

ускладнюється. Ми опустимо прості, але громіздкі обчислення та приведемо лише остаточний результат:

$$kT^2\left(\frac{\partial(n^sF_s}{\partial T}\right)_z=\left[\sum_{i=1}^{s}\Phi_1(\vec{r}_i)+\sum\sum_{1\le i<j\le s}\Phi_2(|\vec{r}_i-\vec{r}_j|)+\sum\sum\sum_{1\le i<j<l\le s}\Phi_3(\vec{r}_i,\vec{r}_j,\vec{r}_l)+\ldots+\Phi_s(\vec{r}_1,\ldots\vec{r}_s)\right]\times$$

$$\times n^sF_s+\sum_{m=1}^{\infty}\frac{n^{s+m}}{m!}\int\ldots\int\Phi_m(\vec{r}_{s+1},\ldots,\vec{r}_{s+m})\left[F_{s+m}-F_mF_s\right]d\vec{r}_{s+1}\ldots d\vec{r}_{s+m}+$$

$$+\sum_{m=1}^{\infty}\frac{n^{s+m}}{m!}\int\ldots\int\left[\sum_{i=1}^{s}\Phi_{m+1}(\vec{r}_i,\vec{r}_{s+1},\ldots,\vec{r}_{s+m})+\right.$$

$$\left.\ldots+\Phi_{s+m}(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_{s+m})\right]F_{s+m}d\vec{r}_{s+1}\ldots d\vec{r}_{s+m}. \qquad (5.11)$$

де $\varphi(\vec{r})\equiv\Phi_1(\vec{r})$. Замість (5.10), у цьому випадку, після простих перепозначень змінних інтегрування, отримуємо

$$kT^2\left(\frac{\partial\ln n}{\partial T}\right)_z=\sum_{m=1}^{\infty}\frac{n^m}{m!}\int\ldots\int\Phi_{m+1}(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_m)g_{m+1}(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_m)d\vec{r}_1\ldots d\vec{r}_m+$$

$$+\sum_{m=2}^{\infty}\frac{n^m}{m!}\int\ldots\int\Phi_m(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_{m-1})\left[g_{m+1}(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_m)-g_m(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_{m-1})\right]d\vec{r}_1\ldots d\vec{r}_m, \qquad (5.12)$$

де потенціали Φ_m (як і функції g_m) вміщують відносні координати частинок.

Щоб отримати температурні похідні від функцій розподілу F_s (або g_s), віднесених до канонічного ансамблю, скористуємося очевидним співвідношенням

$$n^s\left(\frac{\partial g_s}{\partial T}\right)_z=\left(\frac{\partial(n^sg_s)}{\partial T}\right)_z-\left(\frac{\partial(n^sg_s)}{\partial n}\right)_T\left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_z. \qquad (5.13)$$

У правій часті (5.13) всі похідні нами вже визначені (див. співвідношення (4.10), (5.9) та (5.10)), яку у випадку парних взаємодій, так і у більш загальному випадку (див. (4.10), (5.11) та (5.12)). Ми не будемо виписувати тут всі відповідні рівняння внаслідок їх громіздкості, а обмежимось лише виразом для температурної похідної першої кореляційної функції у відсутності зовнішнього поля, за умов урахування лише парної міжчастинкової взаємодії, а саме:

$$kT^2\left(\frac{\partial g(r)}{\partial T}\right)_n = \Phi(r)g(r) + n\int\left[\Phi(\rho) + \Phi(|\vec{r}-\vec{\rho}|)\right]g_3(\vec{r},\vec{\rho})d\vec{\rho} +$$

$$+\frac{1}{2}n^2\int\int\Phi(\rho)\left[g_4(\vec{r},\vec{\rho},\vec{R}) - g(r)g(\rho)\right]d\vec{\rho}d\vec{R} - \left(2g(r) + n\frac{\partial g(r)}{\partial n}\right)\times$$

$$\times\left[n\int\Phi(\rho)g(\rho)d\vec{\rho} + \frac{1}{2}n^2\int\int\Phi(\rho)\left[g_3(\vec{\rho},\vec{R}) - g(\rho)\right]d\vec{\rho}d\vec{R}\right], \qquad (5.14)$$

Користуючись (4.10), співвідношення $2g(r) + \left(\frac{\partial g(r)}{\partial n}\right)$, можна виразити у термінах $g(r)$ та $g_3(\vec{r},\vec{\rho})$.

Тоді, знаючи вираз для $\left(\frac{\partial g(r)}{\partial T}\right)_n$, за допомогою (5.14) отримуємо явні вирази через функції розподілу груп частинок g_s, відповідних нових термодинамічних характеристик системи. Обмежуючись просторово однорідним випадком та тільки парними взаємодіями, з (3.19) та (3.34) одержуємо співвідношення

$$\frac{\partial p}{\partial T} = nk - \frac{n^2}{6}\int r\Phi'(r)\frac{\partial g(r)}{\partial T}d\vec{r},$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} = \frac{3}{2}nk + \frac{n^2}{2}\int\Phi(r)\frac{\partial g(r)}{\partial T}d\vec{r}, \qquad (5.15)$$

У такий спосіб, для теплоємкості c_v, віднесеної до однієї частинки, $c_v = \left(\frac{1}{n}\right)\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_n$.

$$c_v = \frac{3}{2}k + \frac{n}{2kT^2}\int[\Phi(r)]^2 g(r)d\vec{r} + \frac{n^2}{kT^2}\int\int\Phi(r)\Phi(\rho)g_3(\vec{r},\vec{\rho})d\vec{r}d\vec{\rho} +$$

$$+\frac{n^3}{4kT^2}\int\int\int\Phi(r)\Phi(\rho)\left[g_4(\vec{r},\vec{\rho},\vec{R}) - g(r)g(\rho)\right]d\vec{R}d\vec{r}d\vec{\rho} -$$

$$-\frac{1}{kT^2}\cdot\left[n\int\Phi(r)g(r)d\vec{r} + \frac{1}{2}n^2\iint\Phi(r)\left[g_3(\vec{r},\vec{p}) - g(r)\right]d\vec{p}d\vec{r}\right]^2 /$$

$$/\left(1 + n\int\left(g(r) - 1\right)d\vec{r}\right) \qquad (5.16)$$

Таким чином, теплоємкість c_V повністю визначається за допомогою функцій g, g_3 та g_4 .

Вищеописаним засобом з (5.14), (5.15) можна одержати вираз для температурної похідної від тиску, при постійній густині, аналогічний (5.16). З'являючийся при підстановці (5.14) у (5.15) внесок, який вміщує чотирьохчастинну функцію розподілу

$$-\frac{n^4}{12kT^2}\int\int\int r\Phi'(r)\Phi(\rho)\left[g_4(\vec{r},\vec{\rho},\vec{R})-g(r)g(\rho)\right]d\vec{r}\,d\vec{\rho}\,d\vec{R} \qquad (5.17)$$

може бути виключений за допомогою умов погодження (4.23). При s=2 рівняння (4.23) призводять до співвідношення

$$\frac{n^2}{2}\int\int r\Phi'(r)\left[g_4(\vec{r},\vec{\rho},\vec{R})-g(r)g(\rho)\right]d\vec{r}d\vec{\rho}=3nkT\int\left[g_3(\vec{r},\vec{\rho})-g(r)\right]d\vec{r}-$$
$$-kT\rho g'(\rho)-\rho\Phi'(\rho)g(\rho)-n\int\left[r\Phi'(r)-|r-\rho|\Phi'(|r-\rho|)\right]g_3(\vec{r},\vec{\rho})d\vec{r}, \qquad (5.18)$$

який породжує наступний вираз (що заміщує (5.17))

$$\begin{aligned}&\frac{n^2}{6kT^2}\int r\Phi'(r)\Phi(r)g(r)d\vec{r}+\frac{n^2}{6T}\int r\Phi(r)g'(r)d\vec{r}+\\&+\frac{n^3}{3kT^2}\int\int r\Phi'(r)\Phi(\rho)g_3(\vec{r},\vec{\rho})d\vec{r}d\vec{\rho}-\\&-\frac{n^3}{2T}\iint\Phi(\rho)\left[g_3(\vec{r},\vec{\rho})-g(\rho)\right]d\vec{r}d\vec{\rho}.\end{aligned} \qquad (5.19)$$

Підстановка (5.14) у (5.15), з урахуванням (5.19), після простих перетворювань дає

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_n=nkT+\frac{n^2}{6}\int r\Phi(r)g'(r)d\vec{r}-\frac{n^3}{2}\int\int\Phi(\rho)\left[g_3(\vec{r},\vec{\rho})-g(\rho)\right]d\vec{r}d\vec{\rho}+$$

$$+\left[\int \Phi(r)g(r)d\vec{r}+\frac{n^2}{2}\iint \Phi(r)\left[g_3(\vec{r},\vec{p})-g(r)\right]d\vec{r}d\vec{p}\right]\times$$

$$\times\left[n\int r\Phi(r)g(r)d\vec{r}+\frac{n^2}{2}\iint r\Phi(r)\left[g_3(\vec{r},\vec{p})-g(r)\right]d\vec{r}d\vec{p}\right]/ \qquad (5.20)$$

$$/\,3kT\left(1+n\int\left(g(r)-1\right)d\vec{r}\right)$$

Таким чином, похідна $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_n$, на відміну від $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_n$, може бути виражена лише за допомогою функцій розподілу g_2 та g_3, без використання функції g_4 .

Якщо здійснити інтегрування у другій складовій у правій частині (5.20) (проінтегрувати та перейти до сферичних координат), та скористатися оцінкою

$$n^2\int\left[g_3(\vec{r},\vec{\rho})-g(r)\right]d\vec{\rho}=kT\left(\frac{\partial n}{\partial p}\right)_T\cdot\frac{\partial(n^2g(r))}{\partial n}-2ng(r), \qquad (5.21)$$

яке витікає із (4.10), (4.11), користуючись (4.10), (3.19) та (3.34), з (5.20) одержуємо у наочному вигляді термодинамічну тотожність (4.14). Таким чином, зроблені оцінки для енергії, тиску та їх термодинамічних похідних будуть повністю узгоджені.

Користуючись відомими формулами

$$n(c_p-c_v)=T\left(\frac{\partial n}{\partial \rho}\right)_T\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_n^2,\quad \frac{1}{n}\left(\frac{\partial n}{\partial \rho}\right)_p=-\frac{1}{n}\left(\frac{\partial n}{\partial \rho}\right)\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right). \qquad (5.22)$$

За допомогою співвідношень, які визначають величини $\left(\frac{\partial n}{\partial p}\right)_T$ та $\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_n$, через функції розподілу можна також одержати додаткові рівняння для теплоємкості c_p та коефіцієнта теплового розширення.

Явних співвідношень таких типів для відповідних похідних, внаслідок громіздкості ми не будемо тут виписувати, пропонуючи зробити це зацікавленому читачеві.

6. Непровідні кореляційні функції

За допомогою функцій розподілу груп частинок F_s можна визначати кореляційні функції положень частинок виділеної групи. Роздивимося у якості прикладу кореляційні функції $H_s(\vec{r}_1,...,\vec{r}_s)$, введені Урселлом, та за наступним правилами. У загальному випадку (можливо і просторово неоднорідному), послідовно визначимо

$$F_1(\vec{r}_1) = H_1(\vec{r}_1),$$

$$F_2(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = H_1(\vec{r}_1)H_1(\vec{r}_2) + H_2(\vec{r}_1,\vec{r}_2),$$

$$\begin{aligned} F_3(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3) = {} & H_1(\vec{r}_1)H_1(\vec{r}_2)H_1(\vec{r}_3) + H_1(\vec{r}_1)H_2(\vec{r}_2,\vec{r}_3) + H_1(\vec{r}_2)H_2(\vec{r}_1,\vec{r}_3) + \\ & + H_1(\vec{r}_3)H_2(\vec{r}_1,\vec{r}_2) + H_2(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3), \end{aligned} \tag{6.1}$$

$$\begin{aligned} F_4(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3,\vec{r}_4) = {} & H_1(\vec{r}_1)H_1(\vec{r}_2)H_1(\vec{r}_3)H_1(\vec{r}_4) + H_1(\vec{r}_1)H_1(\vec{r}_2)H_2(\vec{r}_3,\vec{r}_4) + ... + \\ & + H_1(\vec{r}_3)H_1(\vec{r}_4)H_2(\vec{r}_1,\vec{r}_2) + H_2(\vec{r}_1,\vec{r}_2)H_2(\vec{r}_3,\vec{r}_4) + H_2(\vec{r}_1,\vec{r}_3)H_2(\vec{r}_2,\vec{r}_4) + \\ & + H_2(\vec{r}_1,\vec{r}_4)H_2(\vec{r}_2,\vec{r}_3) + H_1(\vec{r}_1)H_3(\vec{r}_2,\vec{r}_3,\vec{r}_4) + ... + H_1(\vec{r}_4)H_3(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3) + \\ & + H_4(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3,\vec{r}_4), \end{aligned}$$

та т.і. У (6.1) кожен наступний рядок визначає нову функцію $H_s(\vec{r}_1,...,\vec{r}_s)$. Внаслідок симетрії функцій F_s, функції H_s також будуть симетричними по відношенню до перестановок аргументів $\vec{r}_1,...,\vec{r}_s$. Праві часті (6.1) містять суми перестановок добутків усіх можливих H_s з сумою індексів, рівною заданому числу s у кожному добутку, і не містять аргументів, які повторюються. Неважко записати одразу явний вираз для F_s через H_s при будь-якому наперед завданому s.

Рівняння (6.1) можна послідовно розв'язати відносно функцій H_s. На цьому шляху одержимо

$$\begin{aligned} & H_1(\vec{r}_1) = F_1(\vec{r}_1), \\ & H_2(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = F_2(\vec{r}_1,\vec{r}_2) - F_1(\vec{r}_1)F_1(\vec{r}_2), \\ & H_3(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3) = F_3(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3) - F_1(\vec{r}_1)F_2(\vec{r}_2,\vec{r}_3) - F_1(\vec{r}_2)F_2(\vec{r}_1,\vec{r}_3) - \\ & \qquad - F_1(\vec{r}_3)F_2(\vec{r}_1,\vec{r}_2) + 2F_1(\vec{r}_1)F_1(\vec{r}_2)F_1(\vec{r}_3), \end{aligned} \tag{6.2}$$

$$H_4(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3,\vec{r}_4) = F_4(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3,\vec{r}_4) - F_1(\vec{r}_1)F_3(\vec{r}_2,\vec{r}_3,\vec{r}_4) - \ldots$$
$$\ldots - F_1(\vec{r}_4)F_3(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3) - F_2(\vec{r}_1,\vec{r}_2)F_2(\vec{r}_3,\vec{r}_4) - F_2(\vec{r}_1,\vec{r}_3)F_2(\vec{r}_2,\vec{r}_4) -$$
$$- F_2(\vec{r}_1,\vec{r}_4)F_2(\vec{r}_2,\vec{r}_3) + 2\left[F_1(\vec{r}_1)F_1(\vec{r}_2)F_2(\vec{r}_3,\vec{r}_4) + \ldots + \right.$$
$$\left. + F_1(\vec{r}_3)F_1(\vec{r}_4)F_2(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\right] - 6F_1(\vec{r}_1)F_1(\vec{r}_2)F_1(\vec{r}_3)F_1(\vec{r}_4),$$

і т.і.

У просторово-однорідному випадку з трансляційної інваріантності функцій F_s слідує трансляційна інваріантність функцій H_s. У цьому випадку відповідності до прийнятих позначень $F_s \to g$, $g_1=1$. Введемо також функції h_s; таким чином, що $H_s \to h_s$, $h_1=1$. Тоді замість (6.1), (6.2), одержуємо

$$g_2(\vec{r}_1) = 1 + h_2(\vec{r}_1), \tag{6.3}$$
$$g_3(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = 1 + h_2(\vec{r}_1) + h_2(\vec{r}_2) + h_2(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) + h_3(\vec{r}_1,\vec{r}_2),$$

і т.і.,
де

$$h_2(\vec{r}_1) = g_2(\vec{r}_1) - 1,$$
$$h_3(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = g_3(\vec{r}_1,\vec{r}_2) - g_2(\vec{r}_1) - g_2(\vec{r}_2) - g_2(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) + 2, \tag{6.4}$$

і т.д. Для функцій $h_s(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_{s-1})$ справедливі зауваження, зроблені раніше відносно функцій $g_s(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_{s-1})$ у зв'язку з їх інваріантністю при обертанні трьохвимірного простору, зокрема - $h_2(\vec{r}) = h_2(|\vec{r}|)$.

При s =2 ми будемо далі писати h(r) замість $h_2(r)$ (опускаючи індекс 2), по аналогії з $g(r) \equiv g_2(r)$. Двохчастинкова (парна) кореляційна функція $h(r)=g(r)-1$ відіграє важливу роль у теорії рідин та густих газів [1-25].

Підстановка виразів (6.3) або (6.4) в граничні умови, співвідношення нормування та погодження імовірностей (1.18), (1.19) призводить до

$$\lim_{V\to\infty}\left(\frac{1}{V}\int h_{s+1}d\vec{r}_s\right) = \lim_{V\to\infty}\left(\frac{1}{V^{s-1}}\int\ldots\int h_s d\vec{r}_1\ldots d\vec{r}_{s-1}\right) = 0. \tag{6.5}$$

Якщо скористатися ланцюгом рівнянь Скофілда (4.7) або (4.10), можна також отримати адекватні умови погодження та нормування для функцій H_s чи h_s. Будемо спочатку покладати функції H_s чи h_s віднесеними до великого канонічного ансамблю та запишемо відповідні

рівняння для h_s. За допомогою підстановки виразів (6.3) в рівняння (4.13) при s=2 ,3,... знаходимо

$$kT\frac{\partial n^2 h_2}{\partial \mu} = 2n^2 h_2 + n^3 \int h_3 d\vec{r}_2,$$
$$kT\frac{\partial n^3 h_3}{\partial \mu} = 3n^3 h_3 + n^4 \int h_4 d\vec{r}_3, \tag{6.6}$$

і т.д. Застосовуючи метод індукції, неважко показати, що довільне рівняння з ланцюга рівнянь Скофілда (4.7), яке записане через незводимі кореляційні функції h_s, приймає вигляд

$$kT\frac{\partial}{\partial \mu}\left(n^s h_s(\vec{r}_1,...,\vec{r}_{s-1})\right) = sn^s h_s(\vec{r}_1,...,\vec{r}_{s-1}) +$$
$$+ n^{s+1}\int h_{s+1}(\vec{r}_1,...,\vec{r}_s)d\vec{r}_s \tag{6.7}$$

Зауважимо, що при s =1, ми повертаємося до рівняння (4.8).

Розглядаючи рівняння (6.7) відносно фігуруючих у правих частинах інтегралів від h_{s+1}, отримуємо можливість їх точної оцінки за допомогою суміжних функцій h_s. В такому випадку вони виступають умовами погодження для цих функцій. Переходячи до похідних за активністю і користуючись співвідношенням $d\mu = kTd\ln z$ (при сталому T), на цьому шляху одержуємо ланцюжок умов погодження у наступному вигляді

$$n\int h_{s+1}d\vec{r}_s = z\frac{\partial h_s}{\partial z} + \left(\frac{z}{n} - 1\right)sh_s, \tag{6.8}$$

де для скорочення аргументи у функцій h_s не виписані явно.

З рівняння (6.8) за допомогою (4.8) та (4.9) (записаних через h, замість g-1), можна виключити хімічний потенціал та отримати ланцюжок рівнянь Скофілда для незводимих кореляційних функцій, віднесених до канонічного ансамблю -

$$sh_s + n\frac{\partial h_s}{\partial n} = \frac{sh_s + n\int h_{s+1}d\vec{r}_s}{1 + n\int hd\vec{r}_1}. \tag{6.9}$$

Дозволяючи (6.9) відносно інтегралу від h_{s+1}, одержуємо

$$n\int h_{s+1}d\vec{r}_s = nkT\left(\frac{\partial n}{\partial \rho}\right)_T \frac{\partial h_s}{\partial n} + \left[kT\left(\frac{\partial n}{\partial \rho}\right)_T - 1\right]sh_s, \qquad (6.10)$$

При отриманні (6.10) було використано рівняння (4.8). Зауважимо, також при s=1 із (6.10) витікає

$$n\int h(\vec{r})d\vec{r} = kT\left(\frac{\partial n}{\partial \rho}\right)_T - 1. \qquad (6.11)$$

Щоб отримати умови нормування для незводимих кореляційних функцій, введемо позначення

$$B_s = \frac{n^s}{z^s}\int ...\int h_s d\vec{r}_1 ... d\vec{r}_{s-1}, \quad s\geq 2 \qquad (6.12)$$

Помножимо рівняння (6.11) на n^s, а потім проінтегруємо за усіма змінним $\vec{r}_1,...,\vec{r}_{s-1}$. В результаті одержуємо

$$n^{s+1}\int h_{s+1}d\vec{r}_s = z\frac{\partial(n^s h_s)}{\partial z} - sn^s h_s, \qquad (6.13)$$

$$z^{s+1}B_{s+1} = z\frac{\partial(z^s B_s)}{\partial z} - sz^s B_s, \qquad (6.14)$$

Таким чином, отримуємо

$$B_{s+1} = \frac{\partial B_s}{\partial z}. \qquad (6.15)$$

З (6.12), (6.14) витікає

$$B_2 = \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{z}{n}\right)^{-1}, \qquad (6.16)$$

Таким чином, констатуємо що

$$B_{s+1} = \frac{\partial^s}{\partial z^s}\left(\frac{n}{z}\right). \qquad (6.17)$$

З (6.12) та (6.17) у термінах інтегралів нормування отримуємо

$$n^{s+1}\int\ldots\int h_{s+1}d\vec{r}_1\ldots d\vec{r}_s = z^{s+1}\frac{\partial^s}{\partial z^s}\left(\frac{n}{z}\right). \qquad (6.18)$$

При віднесенні до канонічного ансамблю умов нормування для довільного індексу s стають більш громіздкими. Наприклад, для h_s, у доповнення до (6.10), з (6.11) можна отримати

$$n^2\int h_3 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = kT\left(\frac{\partial n}{\partial \rho}\right)_T\left[nkT\frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{\partial n}{\partial \rho}\right)_T + kT\left(\frac{\partial n}{\partial \rho}\right)_T - 2\right]. \qquad (6.19)$$

До отриманих вище інтегральних оцінок для кореляційних функцій необхідно зробити суттєві зауваження. Всі вони діють доки залишаються обмеженими вирази у правих частинах рівнянь (6.10), (6.11), (6.19). Однак, скажімо, у критичній точці рідини маємо $\left(\frac{\partial \rho}{\partial n}\right)_T = \left(\frac{\partial z}{\partial n}\right)_T = 0$, та правих частин перелічених рівнянь у коректній постановці задачі не існує, тобто, відповідні інтеграли є такими, що розходяться. Це означає уповільнення швидкості зменшення кореляцій у будь-якої групі з $s \geq 2$ часток при їх рознесенні одна від одної. Ця умова виступає, між іншим, у якості визначення самого критичного стану. У інших висловлюваннях, поблизу критичного стану кореляції становляться далекодіючими. Проте, умови нормування, залишаються справедливими і в самій критичній точці. Суто питання про критичні кореляції ми не будемо тут обговорювати, а надаючи змогу читачу самостійно ознайомитися з цим колом питань за допомогою існуючої на цю тему чисельної літератури [26,27].

З другого боку, поза межами деякої наближеності до критичної точки одержані співвідношення гарантують достатню швидкість спадання кореляційних функцій з зростом відстані між частинками вибраної групи, зокрема, таку, що перевищує r^{-3} (де r відносна відстань).

Зауважимо, що одержані результати можуть бути використані для дослідження важливого питання про швидкість збігання функцій розподілу груп частинок F_s^N та $F_s^{\langle N\rangle}$ до їх граничних значень F_s, при N або $\langle N\rangle \to \infty$. Це питання, у загальному випадку, фактично є питанням про адекватність самих граничних функцій розподілу.

Розглянемо, наприклад, видові функції розподілу груп частинок F_s^N для великої, але обмеженої системи, які віднесені до канонічного

ансамблю. асимптотичні властивості системи ми оцінюємо за допомогою граничних функцій розподілу F_s. Обидві послідовності функцій у загальному випадку не співпадають. Покладемо

$$F_s^N(\vec{r}_1,...,\vec{r}_s) = F_s(\vec{r}_1,...,\vec{r}_s)\left[1 + E_s^N(\vec{r}_1,...,\vec{r}_s)\right], \tag{6.20}$$

де E_s^N - деякі додаткові функції, порядок величин яких, відносно числа N, ми бажаємо визначити. Підставляючи (6.20) до умови нормування (1.2) для функцій F_s^N, одержуємо

$$\frac{1}{V^s}\int ...\int F_s\left[1 + E_s^N\right]d\vec{r}_1...d\vec{r}_s = 1. \tag{6.21}$$

Найбільш суттєва залежність додаткових функцій E_s^N від координат має місце поблизу границі області V, оскільки реальні поверхневі ефекти зовсім не були враховані (навіть формально) у визначенні функцій F_s^N розподілу. Якщо знехтувати граничними ефектами, слід очікувати, що залежність функцій E_s^N від координат (на віддаленні від границь) буде достатньо слабкою. Тоді у (6.21) можна замінити функції E_s^N їх середнім за об'ємом V значеннями $\overline{E}_s^N$. У результаті отримуємо

$$\frac{1 + \overline{E}_s^N}{V^s}\int ...\int F_s d\vec{r}_1...d\vec{r}_s = 1. \tag{6.22}$$

У відсутності зовнішнього впливу на систему, граничні функції F_s можна виразити через функції $h_2, h_3, ..., h_s$:

$$F_s = 1 + \sum_{1\le i<j\le s}\sum h_2(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) + \sum_{1\le i<j<l\le s}\sum\sum h_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_l) + ..., \tag{6.23}$$

Підстановка (6.23) у (6.22) після використання (6.8) веде до

$$\left(1 + \overline{E}_s^N\right)\left[1 + \frac{s(s-1)}{2N}\cdot\frac{z^2}{n}\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{n}{z}\right) + \frac{s(s-1)(s-2)}{6N^2}\cdot\frac{z^3}{n}\frac{\partial^2}{\partial z^2}\left(\frac{n}{z}\right) + ...\right] = 1, \tag{6.24}$$

У (6.24) активність z можна виразити через щільність n, так як це було зроблено у (6.10), або у (6.19). Після перетворювань, знаходимо

$$\overline{E}_s^N = -\frac{s(s-1)}{2N}\left[kT\left(\frac{\partial n}{\partial \rho}\right)_T - 1\right] + 0\left(\frac{1}{N^2}\right), \tag{6.25}$$

Остаточно, маємо

$$F_s^N(\vec{r}_1,...,\vec{r}_s) \cong \vec{F}_s(\vec{r}_1,...,\vec{r}_s)\times$$
$$\times\left[1 - \frac{s(s-1)}{2}\cdot\frac{kT\left(\frac{\partial n}{\partial \rho}\right)_T - 1}{N} + 0\left(\frac{1}{N^2}\right)\right] \tag{6.26}$$

Таким чином, не віддаленні від критичної точки граничні функції розподілу F_s або g_s апроксимують об'ємні властивості макроскопічних систем з точністю до $\propto 1/N$, що є достатнім для більшості типових та коректно сформульованих задач статистичної фізики. При наближені до критичної точки $\left(\frac{\partial n}{\partial \rho}\right)_T \to \infty$, та отримані тут оцінки втрачають коректність. Зауважимо, що враховані поправки у (6.26) менші за координатно-залежні поправки, які виникають внаслідок поверхневих ефектів, якими ми знехтували. Останні, як можна очікувати, за порядком малості складають $\propto N^{-2/3}$.

Аналогічні оцінки можуть бути одержані також для рядових функцій розподілу $\widetilde{F}_s^N$ та функцій розподілу $F_s^{\langle N\rangle}$, $\widetilde{F}_s^{\langle N\rangle}$, віднесених до великого канонічного ансамблю. При цьому у формулі, аналогічній (6.26), треба поміняти N на $\langle N\rangle$, і крім того, внаслідок різниці між середніми $\langle N\rangle^s$ та $\langle N!/(N-s)!\rangle$ (див. (2.12)) змінити коефіцієнт у поправочному внеску. Неважко знайти, що оцінкою для функції $F_s^{\langle N\rangle}$, замість (6.26), у цьому випадку буде виступати співвідношення

$$F_s^{\langle N\rangle}(\vec{r}_1,...,\vec{r}_s) \cong F_s(\vec{r}_1,...,\vec{r}_s)\times$$
$$\times\left[1 - \frac{s(s-1)}{2}\frac{kT\left(\frac{\partial n}{\partial \rho}\right)_T}{\langle N\rangle} + 0\left(\frac{1}{\langle N\rangle^2}\right)\right]. \tag{6.27}$$

Зауважимо, що нехтування поправками за рахунок поверхневих ефектів було виправданим кроком, так як об'єм V великого канонічного ансамблю можна уявити як виділений всередині набагато більшої за розмірами системи, що й дозволяє поверхневі ефекти на його межах вважати практично відсутніми. Неважко бачити також, що у границі $\langle N\rangle \to \infty$ з (6.27) виникає

$$F_s^{\langle N\rangle}(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_s) = F_s(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_s) \tag{6.28}$$

7. Флуктуації числа частинок

Незводимі кореляційні функції H_s та h_s грають важливу роль у статистичній фізиці у зв'язку з проблемою оцінки флуктуацій чисел частинок у заданому об'ємі та кореляцій флуктуацій частинок у різних об'ємах усередині системи. Роздивимося на цьому шляху деяку довільну область G, повністю розташовану усередині системи об'єм якої дорівнює V_G. Покладемо далі, що $\Delta_G(\vec{r})$ є деяка характеристична функція області G

$$\Delta_G(\vec{r}) = \begin{cases} 1, & \vec{r} \in G, \\ 0, & \vec{r} \notin G. \end{cases} \tag{7.1}$$

Явно, що $[\Delta_G(\vec{r})]^2 = \Delta_G(\vec{r})$, та взагалі для будь-якого цілого m маємо

$$[\Delta_G(\vec{r})]^m = \Delta_G(\vec{r}).$$

Визначимо тепер імовірнісну змінну N_G для канонічного ансамблю за наступним правилом

$$N_G \equiv N_G(\vec{r}_1,...,\vec{r}_N) = \sum_{i=1}^{N} \Delta_G(\vec{r}_i). \tag{7.2}$$

Зауважимо, що змінна N_G - за визначенням, має приймати лише цілі чисельні значення. Зрозуміло, що N_G завдає миттєве значення кількості частинок (точніше - центрів мас частинок, що її складають) у області G. Для її середнього значення, за загальним правилами, будемо мати

$$\langle N_G \rangle = \frac{N}{V} \int_V \Delta_G(\vec{r}_1) F_1^N(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = n \int_G F_1^N(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 . \tag{7.3}$$

У однорідному випадку, при великих N, маємо $F_1^N = 1$. Тоді одержуємо

$$\langle N_G \rangle = nV_G = N\frac{V_G}{V}, \tag{7.4}$$

як і має бути для середнього числа частинок у об'ємі.

У випадку великого канонічного ансамблю у (7.3) слід замінити $F_1^N \to F_1^{\langle N \rangle}$, а у (7.4) $N \to \langle N \rangle$.

Розглянемо тепер дві довільні області G_1 та G_2 усередині V. Покладемо, що G_{12} - позначає їх перетин. З (7.1) випливає, що $\Delta_{G_1}(\vec{r}) \cdot \Delta_{G_2}(\vec{r}) = \Delta_{G_{12}}(\vec{r})$. Відповідно добутку випадкових величин N_{G_1} у відповідності до N_{G_2} згідно (7.2) одержуємо

$$N_{G_1} N_{G_2} = \sum_{i=1}^{N} \Delta_{G_{12}}(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^{N} \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N} \Delta_{G_1}(\vec{r}_i) \Delta_{G_2}(\vec{r}_j) \tag{7.5}$$

Усереднення (7.5), за загальними правилами, дає нам для великих N

$$\left\langle N_{G_1} N_{G_2} \right\rangle = n \int_{G_{12}} F_1^N(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + n^2 \int_{G_1} \int_{G_2} F_2^N(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \,. \tag{7.6}$$

У однорідному випадку, після граничного переходу $N,V \to \infty$, маємо

$$\left\langle N_{G_1} N_{G_2} \right\rangle = \left\langle N_{G_{12}} \right\rangle + n^2 \int_{G_1} \int_{G_2} g(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \,, \tag{7.7}$$

де $g \equiv g_2$. Припустимо тепер, що ΔN_G - відхилення випадкової величини N_G від свого
середнього значення: $\Delta N_G = N_G - \langle N_G \rangle$. Тоді маємо

$$\left\langle \Delta N_{G_1} \cdot \Delta N_{G_2} \right\rangle = \left\langle N_{G_1} N_{G_2} \right\rangle - \left\langle N_{G_1} \right\rangle \left\langle N_{G_2} \right\rangle \tag{7.8}$$

Із (7.8) з урахуванням (7.3), (7.6), за великих N, знаходимо

$$\begin{aligned} \left\langle \Delta N_{G_1} \cdot \Delta N_{G_2} \right\rangle &= n \int_{G_{12}} F_1^N(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \\ &+ n^2 \int_{G_1} \int_{G_2} \left[F_2^N(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - F_1^N(\vec{r}_1) F_2^N(\vec{r}_2) \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \end{aligned} \tag{7.9}$$

Переходячи до границі $N,V \to \infty$, користуючись (6.2), можемо записати

$$\left\langle \Delta N_{G_1} \cdot \Delta N_{G_2} \right\rangle = n \int\limits_{G_{12}} H_1(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + n^2 \int\limits_{G_1} \int\limits_{G_2} H_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \ . \qquad (7.10)$$

У просторово-одномірному випадку, відповідно, отримуємо

$$\left\langle \Delta N_{G_1} \cdot \Delta N_{G_2} \right\rangle = \left\langle N_{G_{12}} \right\rangle + n^2 \int\limits_{G_1} \int\limits_{G_2} h(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \ . \qquad (7.11)$$

Особливий інтерес складають два граничних випадки областей G_1 та G_2, які не перетинаються, або повністю співпадають. У першому випадку користуючись (7.10) маємо

$$\left\langle \Delta N_{G_1} \cdot \Delta N_{G_2} \right\rangle = n^2 \int\limits_{G_1} \int\limits_{G_2} H_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \qquad (7.12)$$

Відповідний вираз у просторово-однорідному випадку, замінюючи $H_2 \to h$. Якщо $G_2 = G_1 = G$, отримуємо замість (7.10), (7.11) одержуємо

$$\left\langle (\Delta N_G)^2 \right\rangle = n \int\limits_{G} H_1(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + n^2 \int\limits_{G} \int\limits_{G} H_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \qquad (7.13)$$

$$\left\langle (\Delta N_G)^2 \right\rangle = \left\langle N_G \right\rangle + n^2 \int\limits_{G} \int\limits_{G} h\left(\left|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\right|\right) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \ . \qquad (7.14)$$

Для сферичної області G з радіусом R останній вираз, за допомогою простих перетворень, зводиться до простого однократного інтегралу, який має вигляд

$$\left\langle (\Delta N_G)^2 \right\rangle = \left\langle N_G \right\rangle \left\{ 1 + 4n\pi \int\limits_0^{2R} \left(1 - \frac{3r}{4R} + \frac{r^3}{16R^3} \right) h(r) r^2 dr \right\},$$

Усі наведені вище оцінки дійсні для довільних областей G (або G_1 та G_2) незалежно від їх розмірів та форми, оскільки ніякі обмеження на об'єм V_G (або V_{G_1} та V_{G_2}), крім вимог $V_G < V$, при їх отриманні не накладались. Якщо області G, G_1 та G_2 макроскопічно великі так, що $nV_G >> 1$ (аналогічно V_{G_1} та V_{G_2}), то, при достатньо швидко спадаючих, зі збільшенням відстані $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$, кореляційних функціях H_2 (або h), границі

інтегрування у виразах типу (7.10)-(7.14) можна віддаляти на нескінченність. Це приводить до асимптотичних оцінок у вигляді

$$\frac{\left\langle \Delta N_{G_1} \cdot \Delta N_{G_2} \right\rangle}{\left\langle N_{G_1} \right\rangle} = 0 \tag{7.15}$$

У випадку областей G_1 та G_2, які перетинаються

$$\left\langle (\Delta N_G)^2 \right\rangle = \left\langle N_G \right\rangle \left(1 + n\int h(\vec{r})d\vec{r}\right) \tag{7.16}$$

для повністю співпадаючих областей. Користуючись рівнянням (4.11), замість (7.16) можемо записати

$$\left\langle (\Delta N_G)^2 \right\rangle = \left\langle N_G \right\rangle kT\left(\frac{\partial n}{\partial \rho}\right)_T \tag{7.17}$$

Рівняння (7.4) та (7.15)-(7.17) таким чином, точно співпадають з відомими результатами (для квадратичних флуктуацій) відносно кореляції флуктуацій числа частинок в термодинаміці. Зауважимо, що рівняння (7.10)-(7.14) залишаються дійсними і для мікроскопічних областей G, G_1 та G_2.

Поблизу критичної точки системи функції H_2 та h повільно спадають із зростанням відстані $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$, а оцінки (7.15)-(7.17), відповідно виявляються недійсними.

Зауважимо, що всі часткові випадки квадратичних флуктуацій та кореляцій флуктуацій чисел частинок які були розглянуті вище можна записати у більш компактному вигляді, якщо ввести нові функції

$$\widetilde{H}_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{n} H_1(\vec{r}_1)\delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_1) + H_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \tag{7.18}$$

та

$$\begin{aligned} \widetilde{h}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \frac{1}{n}\delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_1) + h(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|) = \frac{1}{n}\delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_1) + \\ &+ \left(g(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|) - 1\right) \end{aligned} \tag{7.19}$$

де $\delta(\vec{r})$ - трьохмірна δ-функція Дірака. Будемо називати функції $\widetilde{H}_2(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$, або $\widetilde{h} \equiv \widetilde{h}_2(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$, повними двухчастковими кореляційними функціями. Неважко показати, що всі часткові випадки взаємного розташування областей G_1 та G_2 можуть бути завданні за допомогою компактної форми запису у вигляді співвідношення

$$\left\langle \Delta N_{G_1} \cdot \Delta N_{G_2} \right\rangle = n^2 \int\limits_{G_1} \int\limits_{G_2} \widetilde{H}_2(\vec{r}_1,\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \,, \tag{7.20}$$

(або аналогічного, записаного за допомогою $\widetilde{h}_2$, у просторово-однорідному випадку). Сингулярний член у (7.19) відповідає можливої належності одної виділеної частинки зони в якій обидві області перетинають одна одну.

Аналогічним чином можуть бути визначені кубічні флуктуації та відповідні тернарні кореляції флуктуацій чисел частинок. З (7.2), у випадку виділення трьох областей G_1, G_2 та G_3, в об'ємі V знаходимо

$$\begin{aligned} N_{G_1} N_{G_2} N_{G_3} = & \sum_{i=1}^{N} \Delta_{G_{123}}(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^{N} \sum_{\substack{j=1 \\ (j\neq i)}}^{N} \Delta_{G_{12}}(\vec{r}_i)\Delta_{G_3}(\vec{r}_j) + \\ & + \sum_{i=1}^{N} \sum_{\substack{j=1 \\ (j\neq i)}}^{N} \Delta_{G_{13}}(\vec{r}_i)\Delta_{G_2}(\vec{r}_j) + + \sum_{i=1}^{N} \sum_{\substack{j=1 \\ (j\neq i)}}^{N} \Delta_{G_{23}}(\vec{r}_i)\Delta_{G_1}(\vec{r}_j) + \\ & + \sum_{i=1}^{N} \sum_{\substack{j=1 \\ (i\neq j\neq l\neq i)}}^{N} \sum_{l=1}^{N} \Delta_{G_1}(\vec{r}_i)\Delta_{G_2}(\vec{r}_j)\Delta_{G_3}(\vec{r}_l) \end{aligned} \tag{7.21}$$

де G_{123} позначає перетин усіх трьох областей. Знову користуючись загальними правилами усереднення отримуємо

$$\begin{aligned} \left\langle N_{G_1} N_{G_2} N_{G_3} \right\rangle = & n \int\limits_{G_{123}} F_1^N(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + n^2 \int\limits_{G_{12}} \int\limits_{G_3} F_2^N(\vec{r}_1,\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \\ & + n^2 \int\limits_{G_{13}} \int\limits_{G_2} F_2^N(\vec{r}_1,\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + n^2 \int\limits_{G_{23}} \int\limits_{G_1} F_2^N(\vec{r}_1,\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \\ & + n^3 \int\limits_{G_1} \int\limits_{G_2} \int\limits_{G_3} F_3^N(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \end{aligned} \tag{7.22}$$

Для відхилень ΔN_{G_i} неважко отримати наступну тотожність

$$\left\langle \Delta N_{G_1} \cdot \Delta N_{G_2} \cdot \Delta N_{G3} \right\rangle = \left\langle N_{G_1} N_{G_2} N_{G_3} \right\rangle - \left\langle N_{G_1} N_{G_2} \right\rangle \left\langle N_{G_3} \right\rangle -$$
$$- \left\langle N_{G_1} N_{G_3} \right\rangle \left\langle N_{G_2} \right\rangle - \left\langle N_{G_2} N_{G_3} \right\rangle \left\langle N_{G_1} \right\rangle + \tag{7.23}$$
$$+ 2 \left\langle N_{G_1} \right\rangle \left\langle N_{G_2} \right\rangle \left\langle N_{G_3} \right\rangle$$

Використовуючи (7.21)-(7.23), (6.2), після нескладних перетворень, у границі $N,V \to \infty$ одержуємо

$$\left\langle \Delta N_{G_1} \cdot \Delta N_{G_2} \cdot \Delta N_{G_3} \right\rangle = n \int\limits_{G_{123}} H_1(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 +$$
$$+ n^2 \int\limits_{G_{12}} \int\limits_{G_3} H_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + n^2 \int\limits_{G_{23}} \int\limits_{G_1} H_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \tag{7.24}$$
$$+ n^2 \int\limits_{G_{13}} \int\limits_{G_2} H_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + n^3 \int\limits_{G_1} \int\limits_{G_2} \int\limits_{G_3} H_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3$$

Рівняння (7.24) виступає тернарним аналогом квадратичного результату (7.9). В обох випадках кореляції флуктуацій числа частинок виражаються через незводимі кореляційні функції H_s. У просторово-однорідному випадку, у (7.24) слід покласти $H_1 = 1$ та зробити заміну $H_s \to h_s$. Зауважимо, що у граничному випадку трьох взаємно відокремлених областей, які не перетинають одна одну, будемо мати

$$\left\langle \Delta N_{G_1} \cdot \Delta N_{G_2} \cdot \Delta N_{G_3} \right\rangle = n^3 \int\limits_{G_1} \int\limits_{G_2} \int\limits_{G_3} H_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \,. \tag{7.25}$$

У протилежному випадку, коли області повністю співпадають, одержуємо

$$\left\langle (\Delta N_G)^3 \right\rangle = n \int\limits_G H_1(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + 3n^2 \int\limits_G \int\limits_G H_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 +$$
$$+ n^3 \int\limits_G \int\limits_G \int\limits_G H_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \tag{7.26}$$

Рівняння (7.24)-(7.26) виконуються при будь-яких об'ємах V_{G_i} областей G_i. Якщо розглянути макроскопічні області G_i , для яких $n V_{G_i} >> 1$, то за умов достатньо швидкого спаду функцій H_2 та H_3 з

рознесенням частинок одна відносно одної, для неперетинаючихся областей $\{G_i\}$, в асимптотичній границі, одержуємо

$$\frac{\left\langle \Delta N_{G_1} \cdot \Delta N_{G_2} \cdot \Delta N_{G_3} \right\rangle}{\left\langle N_{G_1} \right\rangle} = 0 \ , \tag{7.27}$$

У випадку областей, які не перекриваються, а простір є однорідний маємо

$$\left\langle (\Delta N_G)^3 \right\rangle = \langle N_G \rangle \left\{ 1 + 3n \int_G h(\vec{r}) d\vec{r} + n^2 \int_G \int_G h_3(\vec{r}, \vec{\rho}) d\vec{r} d\vec{\rho} \right\}. \tag{7.28}$$

На віддаленні від критичної точки вираз у фігурних дужках (7.28) не залежить від розмірів областей G $(nV_G >> 1)$. Тоді користуючись (7.18), одержуємо термодинамічну оцінку

$$\left\langle (\Delta N_G)^3 \right\rangle = \langle N_G \rangle \frac{z}{n} \frac{\partial}{\partial z} \left(z \frac{\partial n}{\partial z} \right)_T . \tag{7.29}$$

Результати, які наведені вище, дозволяють компактну форму запису за допомогою допоміжних функцій

$$\begin{aligned} \widetilde{H}_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) &= \frac{1}{n^2} H_1(\vec{r}_1) \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_1) \delta(\vec{r}_3 - \vec{r}_2) + \\ &+ \frac{1}{n} H_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \delta(\vec{r}_3 - \vec{r}_1) + \frac{1}{n} H_2(\vec{r}_1, \vec{r}_3) \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_1) + \\ &+ \frac{1}{n} H_2(\vec{r}_2, \vec{r}_3) \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_3) + H_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) \end{aligned} \tag{7.30}$$

При будь-яких можливих розташування трьох областей, з урахуванням (7.30), отримуємо

$$\left\langle \Delta N_{G_1} \cdot \Delta N_{G_2} \cdot \Delta N_{G_3} \right\rangle = n^3 \int_{G_1} \int_{G_2} \int_{G_3} \widetilde{H}_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \tag{7.31}$$

Будемо називати функцію $\widetilde{H}_3(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3)$ повною трьохчастинковою кореляційною функцією. Відповідно, у просторово-однорідному випадку одержуємо

$$\begin{aligned}\widetilde{H}_3(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3) = &\frac{1}{n^2}\delta(\vec{r}_2-\vec{r}_1)\delta(\vec{r}_3-\vec{r}_2)+\frac{1}{n}h(\vec{r}_2-\vec{r}_1)\delta(\vec{r}_3-\vec{r}_1)+\\ &+\frac{1}{n}h(\vec{r}_3-\vec{r}_1)\delta(\vec{r}_2-\vec{r}_1)++\frac{1}{n}h(\vec{r}_3-\vec{r}_2)\delta(\vec{r}_1-\vec{r}_3)+\\ &+h_3(\vec{r}_2-\vec{r}_1,\vec{r}_3-\vec{r}_1)\end{aligned} \tag{7.32}$$

Подальший перехід до опису флуктуацій та кореляцій флуктуацій чисел частинок більш високого порядку здійснюється за аналогічною схемою. При будь-якому $s \geq 2$ середнє значення типу

$$\left\langle \Delta N_{G_1}\cdot\Delta N_{G_2}\cdot\ldots\cdot\Delta N_{G_S}\right\rangle \text{ або } \left\langle (\Delta N_G)^S\right\rangle \tag{7.33}$$

може бути представлений у термінах функцій $H_1, H_2, \ldots, H_s$ аналогічно (7.11), (7.17), (7.24) та (7.29). У всіх випадках можна ввести повні кореляційні функції $\widetilde{H}_s$, які припускають компактну форму запис

$$\left\langle \Delta H_{G_1}\times\ldots\times\Delta H_{G_S}\right\rangle = n^s\int\limits_{G_1}\ldots\int\limits_{G_s}\widetilde{H}_s(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_s)d\vec{r}_1\ldots d\vec{r}_s. \tag{7.34}$$

8. Кореляційні потенціали та ентропія системи

Перейдемо тепер до розгляду найважливішої статистичної характеристики системи – ентропії, та спробуємо виразити її через функції розподілу груп частинок. Ми побачимо, що навіть у наближенні парної взаємодії між частинками ентропія залежить одразу від повного набору функцій F_s, s=1,2,3,..., причому цей результат на послідовному рівні не допускає ніякого суттєвого спрощення. Аналогічні висновки будуть зроблені відносно для вільної енергії, яка тісно пов'язана з ентропією.

Розглянемо попередньо деякі нові уявлення стосовно функцій розподілу груп частинок F_s. Функції F_s визначені згідно з (1.11) або (2.15), припускають форму зображення, яка зазвичай носить назву "больцмановської" -

$$F_s(\vec{r}_1,...,\vec{r}_s) = \exp\left[\frac{-W_s(\vec{r}_1,...,\vec{r}_s)}{kT}\right]. \tag{8.1}$$

Функції $W_s(\vec{r}_1,...\vec{r}_s)$, як і F_s, є симетричними функціями своїх аргументів та параметрично залежать від термодинамічних величин n, T або μ,T (z, T). Вони мають розмірність енергії і називаються потенціалами середньої сили для групи з s частинок. Можна показати, що вектор

$$-\frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} W_s(\vec{r}_1,...,\vec{r}_s), \quad i \le s \tag{8.2}$$

дійсно дорівнює середньому значенню сили, яка діє на i-у частинку з вибраної групи у s частинок, з боку усіх частинок системи, при зафіксованих положеннях s частинок групи та довільних положеннях решти N-s частинок. Так що $W_s(\vec{r}_1,...\vec{r}_s)$ містить усі потенціали прямої взаємодії $U_s(\vec{r}_1,...\vec{r}_s)$ між виділеними частинками, а також усі непрямі – які здійснюються за участю інших частинок групи.

Координатна залежність функції $W_s(\vec{r}_1,...\vec{r}_s)$, у загальному випадку, може бути вельми складною. Якщо навіть пряма взаємодія U_s була строго парною W_s не зводяться до суми ефективних парних взаємодій. Можна також ввести нові функції $\Psi_s(\vec{r}_1,...,\vec{r}_s)$ такі, що

$$W_s = \sum_{m=1}^{s} W_s^m, \; W_s^m(\vec{r}_1,...,\vec{r}_s) = \sum_{1\le i_1<...} ... \sum_{<i_m\le s} \Psi_m(\vec{r}_{i_1},...,\vec{r}_{i_m}), \tag{8.3}$$

аналогічно тому, як це було зроблено при описі колективних прямих взаємодій у (3.16). Перепишемо це представлення більш наочніше

$$W_s(\vec{r}_1,...,\vec{r}_s)=\sum_{i=1}^{s}\Psi_1(\vec{r}_i)+\sum_{1\le i}\sum_{<j\le s}\Psi_2(\vec{r}_1,\vec{r}_2)+ \\ +\sum_{1\le i}\sum_{<j<}\sum_{1\le s}\Psi_3(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3)+...+\Psi_s(\vec{r}_1,...,\vec{r}_s) \tag{8.4}$$

Послідовно при s=1,2,3,... одержуємо

$$\begin{gathered} W_1(\vec{r}_1)=\Psi_1(\vec{r}_1), \\ W_2(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=\Psi_1(\vec{r}_1)+\Psi_1(\vec{r}_2)+\Psi_2(\vec{r}_1,\vec{r}_2), \\ W_3(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3)=\Psi_1(\vec{r}_1)+\Psi_1(\vec{r}_2)+\Psi_1(\vec{r}_3)+\Psi_2(\vec{r}_1,\vec{r}_2)+\Psi_2(\vec{r}_2,\vec{r}_3)+ \\ +\Psi_2(\vec{r}_1,\vec{r}_3)+\Psi_3(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3), \end{gathered} \tag{8.5}$$

Кожен наступний рядок у (8.5) визначає одну нову функцію Ψ_s, яка має враховувати колективні середні взаємодії все більш високого рангу. Очевидно, що функції $\Psi_s(\vec{r}_1,...,\vec{r}_s)$ при $s\ge 2$, як і функції F_s, а також W_s, є симетричними функціями своїх аргументів. Обертаючи (8.5) отримуємо

$$\begin{gathered} \Psi_1(\vec{r}_1)=W_1(\vec{r}_1), \\ \Psi_2(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=W_2(\vec{r}_1,\vec{r}_2)-W_1(\vec{r}_1)-W_1(\vec{r}_2), \\ \Psi_3(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3)=W_3(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3)-W_2(\vec{r}_1,\vec{r}_2)-W_2(\vec{r}_1,\vec{r}_3)-W_2(\vec{r}_2,\vec{r}_3)+ \\ +W_1(\vec{r}_1)+W_1(\vec{r}_2)+W_1(\vec{r}_3), \end{gathered} \tag{8.6}$$

В термінах функцій розподілу F_s (8.6) із визначення з (8.1), випливає

$$\begin{gathered} \Psi_1(\vec{r}_1)=-kT\ln F_1(\vec{r}_1), \\ \Psi_2(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=-kT\ln\left\{\frac{F_2(\vec{r}_1,\vec{r}_2)}{F_1(\vec{r}_1)F_1(\vec{r}_2)}\right\} \\ \Psi_3(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3)=-kT\ln\left\{\frac{F_3(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3)F_1(\vec{r}_1)F_1(\vec{r}_2)F_1(\vec{r}_3)}{F_2(\vec{r}_1,\vec{r}_2)F_2(\vec{r}_1,\vec{r}_3)F_2(\vec{r}_2,\vec{r}_3)}\right\} \end{gathered} \tag{8.7}$$

З (8.7) чи (8.6) витікає, що функції $\Psi_s(\vec{r}_1,...,\vec{r}_s)$ помітно відрізняються від нуля тільки у тому випадку, коли всі s частинки групи яка розглядається достатньо близько розташовані одна від одної. Дійсно, якщо одна з них, наприклад s-а, віддаляється настільки, що між нею і рештою s-1 частинками вже немає ні прямої, ні побічної взаємодії, то на підставі принципу послаблення кореляцій одержуємо, що

$$\begin{aligned} &F_s(\vec{r}_1,...,\vec{r}_s) \to F_{s-1}(\vec{r}_1,...,\vec{r}_{s-1})F_1(\vec{r}_s), \\ &F_{s-1}(\vec{r}_2,...,\vec{r}_s) \to F_{s-2}(\vec{r}_2,...,\vec{r}_{s-1})F_1(\vec{r}_s), \end{aligned} \tag{8.8}$$

та т.і. Тому при віддаленні хоча б однієї частинки з групи вираз у фігурних дужках відповідного рядка (8.7) обертається на одиницю. Тоді $\Psi_s \to 0$. Таким чином функції $\Psi_s(\vec{r}_1,...,\vec{r}_s)$ описують певні кореляційні зв'язки у вибраній групі частинок. Тому ми будемо називати їх кореляційними потенціалами.

У відсутності зовнішніх полів, у границі $N,V \to \infty$ (або $\langle N \rangle \to \infty$), одержуємо $F_1 \equiv 1$, та відповідно - $W_1 \equiv \Psi_1 \equiv 0$. Всі функції F_s , W_s та Ψ_s у цьому випадку трансляційно інваріантні. Аналогічно вже введеним позначенням $F_s \to g_s$ введемо також трансляційно-інваріантні функції w_s та ψ_s: $W_s \to w_s$, $\Psi_s \to \psi_s$, які залежать тільки від s-1 векторних аргументів, в термінах яких, тепер отримуємо

$$g_s(\vec{r}_1,...\vec{r}_s) = \exp\left[\frac{-w_s(\vec{r}_1,...,\vec{r}_{s-1})}{kT}\right], \quad s \geq 2 \ , \tag{8.9}$$

$$\begin{aligned} w_s(\vec{r}_1,...,\vec{r}_{s-1}) &= \sum_{1 \leq i} \sum_{<j \leq s-1} \psi_2(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|) + \\ &+ \sum_{1 \leq i} \sum_{<j<} \sum_{1 \leq s-1} \psi_3(\vec{r}_i - \vec{r}_1, \vec{r}_j - \vec{r}_1) + ... + \Psi_s(\vec{r}_1,...,\vec{r}_{s-1}) \end{aligned} \tag{8.10}$$

а також

$$\begin{aligned} &\Psi_2(r) = -kT \ln g(r), \\ &\Psi_3(\vec{r},\vec{\rho}) = -kT \ln\left[\frac{g_3(\vec{r},\vec{\rho})}{g(r)g(\rho)g(\vec{r}-\vec{\rho})}\right], \end{aligned} \tag{8.11}$$

і т.і. Як і раніше для g_2, ми не будемо явно удержувати індекс s=2 у функцій w_2 та ψ_s.

З приведених виразів витікають точні представлення для функцій g_s через g_{s-1} , g_{s-2} , ... та кореляційні потенціали:

$$
\begin{aligned}
&g_2(r) = e^{-\psi_2(r)/kT},\\
&g_3(\vec{r},\vec{\rho}) = g(r)g(\rho)g(|\vec{r}-\vec{\rho}|)e^{-\Psi_3(\vec{r},\vec{\rho})/kT}\\
&g_4(\vec{r},\vec{\rho},\vec{\sigma}) = \frac{g_3(\vec{\rho},\vec{r})g_3(\vec{\rho},\vec{\sigma})g_3(\vec{r}-\vec{\sigma},\vec{\rho}-\vec{\sigma})}{g(r)g(\rho)g(\sigma)g(|\vec{r}-\vec{\rho}|)g(|\vec{r}-\vec{\sigma}|)g(|\vec{\rho}-\vec{\sigma}|)}\times\\
&\qquad\times e^{-\psi_4(\vec{r},\vec{\rho},\vec{\sigma})/kT},
\end{aligned}
\tag{8.12}
$$

та т.і.. Аналогічні, але більш громіздкі вирази для F_s у загальному випадку, ми тут не будемо виписувати. Таким чином, кореляційні потенціали ψ_s (або Ψ_s) визначають коректуючи множники до простих "суперпозиційних" виразів старших функцій g_s (або F_s) з $s\geq 3$ через нижчих рангів функції g , g_3, ... , g_{s-1} (або F_1 , ... ,F_{s-1}), які слідують з (8.12) при $\psi_s=0$. На цій основі можуть бути побудовані різноманітні представлення для набору функцій g, g_3,...,g_s (або F_1,...,F_s) з фіксованим значенням s (якщо припустити для старшої функції цього набору $\psi_s=0$). Такі "суперпозиційні наближення" різноманітних рангів, обриваючи нескінченну послідовність функцій розподілу, зводять її до кінцевого набору функцій розподілу, можуть бути корисними у теорії рідин та густиних газів. Найпростіше суперпозиційне приближення, яке було введене Кірквудом, зв'язує дві функції g та g_3 (і відповідає умові $\psi_2=0$):

$$g_3(\vec{r},\vec{\rho}) \approx g(r)g(\rho)g(\vec{r}-\vec{\rho}). \tag{8.13}$$

З (8.13) з урахуванням (8.6), (8.11) випливає, у цьому випадку

$$w_3(\vec{r},\vec{\rho}) \approx w_2(r) + w_2(\rho) + w_2(|\vec{r}-\vec{\rho}|). \tag{8.14}$$

Таким чином (8.13) відповідає припущенню про парно-адитивний характер середніх сили для груп з трьох частинок. Пізніше ми ще звернемося до цих питань.

Звернемося тепер до ентропії системи. Будемо відносити функції розподілу конфігурацій груп частинок F_s (або g_s) до великого канонічного ансамблю систем об'єму V, покладаючи для скорочення $F_s \equiv F_s^{\langle N\rangle}$. При кожному фіксованому значенні $s\geq 1$ розподілу імовірностей рівноважних

конфігурацій центрів s частинок, визначеному функцією $F_s(\vec{r}_1,...,\vec{r}_s)$, можна поставити у відповідність функціонал від F_s - інформаційну ентропію цього розподілу $I_s = I_s[F_s]$, за звичайним правилом

$$I_s = -\langle \ln F_s \rangle \tag{8.15}$$

Тут усереднення здійснюється за розподілом імовірностей конфігурацій F_s, згідно із загальним правилам усереднення:

$$I_s = \frac{1}{kT} \cdot \frac{1}{V^s} \int_V ... \int_V W_s(\vec{r}_1,...,\vec{r}_s) F_s(\vec{r}_1,...,\vec{r}_s) d\vec{r}_1 ... d\vec{r}_s. \tag{8.16}$$

У великому канонічному ансамблі індекс s перебігає усі значення від s=1 до s=∞. Особливий інтерес має значення s, яке дорівнює середньому числу частинок, що містить V : $s=\langle N \rangle = nV$ (точніше - цілої частині числа $\langle N \rangle$). При цьому I_s визначає інформаційну ентропію рівноважної конфігурації макроскопічно великої групи частинок, яка має рівноважну густину $n=\langle N \rangle / V$. Тому ми можемо визначити рівноважне значення "фізичної" конфігураційної ентропії за допомогою співвідношення

$$S' = k_з [I_s]_{s=\langle N \rangle}, \tag{8.17}$$

де $k_Б$ - стала Больцмана. З урахуванням (8.16), отримуємо

$$TS' = \left[\frac{1}{V^s} \int_V ... \int_V W_s F_s d\vec{r}_1 ... d\vec{r}_s \right]_{s=\langle N \rangle}. \tag{8.18}$$

Величина S' містить лише частину повної конфігураційної ентропії системи, яка пов'язана з упорядкуванням конфігурацій внаслідок існування взаємодії між частинками та зовнішніми полями. Дійсно, для ідеального газу у відсутності зовнішніх полів $F_s=1$ при будь-яких значеннях індексу s. Тому усі $W_s=0$ та $S'=0$, та повну конфігураційну ентропію системи можна отримати, якщо додати до (8.18) конфігураційну ентропію, скажімо для моделі ідеального газу

$$\langle N\rangle k\ln\left(\frac{V\rho}{\langle N\rangle}\right). \tag{8.19}$$

Набагато простіший шлях полягає у тому, щоб додати до (8.17)-(8.18) повну ентропію S_0 ідеального газу (за тими ж значеннями $\langle N\rangle$, V та T, що і у (8.17),(8.18)), і записати остаточний вираз для повної ентропії системи у вигляді

$$TS = TS_0 + \left[\frac{1}{V^s}\int_V \ldots \int_V W_s F_s d\vec{r}_1 \ldots d\vec{r}_s\right]_{s=\langle N\rangle}. \tag{8.20}$$

Підставляючи тепер у (8.20) вираз потенціалу середньої сили W_s через кореляційні потенціали Ψ_s з (4.12), та, користуючись відповідними умовами узгодження імовірностей, одержуємо

$$\begin{aligned} TS = TS_0 + \Bigg[& \frac{s}{V}\int_V \Psi_1 F_1 d\vec{r}_1 + \frac{s(s-1)}{2V^2}\int_V\int_V \Psi_2 F_2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \\ & + \frac{s(s-1)(s-2)}{6V^3}\int_V\int_V\int_V \Psi_3 F_3 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 + \ldots + \frac{1}{V^s}\int_V \ldots \int_V \Psi_s F_s d\vec{r}_1 \ldots d\vec{r}_s \Bigg]_{s=\langle N\rangle}. \end{aligned} \tag{8.21}$$

Здійснюючи послідовну підстановку $s=\langle N\rangle$ та переходячи до границі $\langle N\rangle$, $V\to\infty$, при сталих значеннях n та T (точніше - μ та T), одержуємо остаточний вираз для ентропії системи

$$TS = TS_0 + \sum_{m=1}^{\infty}\frac{n^m}{m!}\int \ldots \int \Psi_m F_m d\vec{r}_1 \ldots d\vec{r}_m. \tag{8.22}$$

У просторово-однорідному випадку $\Psi_m \to \psi_m$, $F_m \to g_m$, $\psi_1 = 0$. Після простих перетворень, одержуємо асимптотичний вираз

$$TS = TS_0 + V\sum_{m=2}^{\infty}\frac{n^m}{m!}\int \ldots \int \psi_m g_m d\vec{r}_1 \ldots d\vec{r}_{m-1}, \tag{8.23}$$

Сума у (8.23) містить внески від взаємодії усіх частинок у об'ємну густину ентропії.

Користуючись співвідношенням (8.11), можна отримати вираз для густини ентропії безпосередньо через функції розподілу:

$$\frac{S-S_0}{V}=-k\left\{\frac{n^2}{2}\int g(r)\ln g(r)d\vec{r}+\frac{n^3}{6}\iint g_3(\vec{r},\vec{\rho})\times\right.$$
$$\left.\times\ln\left(\frac{g_3(\vec{r},\vec{\rho})}{g(r)g(\rho)g(|\vec{r}-\vec{\rho}|)}\right)d\vec{r}d\vec{\rho}+\ldots\right\} \tag{8.24}$$

Аналогічний вираз у більш загальному випадку наявності зовнішніх полів має наступний вигляд

$$S-S_0=-k\left\{n\int_V F_1\ln F_1 d\vec{r}_1+\frac{n^2}{2}\int_V\int_V F_2\ln\left(\frac{F_2}{F_1\cdot F_1}\right)d\vec{r}_1 d\vec{r}_2+\right.$$
$$\left.+\frac{n^3}{6}\int_V\int_V\int_V F_3\ln\left(\frac{F_3\cdot F_1\cdot F_1\cdot F_1}{F_2\cdot F_2\cdot F_2}\right)d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3+\ldots\right\} \tag{8.25}$$

У якості F_s тут можна використовувати граничні функції розподілу, а для переходу до густини ентропії граничний перехід у вигляді

$$\lim_{V\to\infty}\left(\frac{S-S_0}{V}\right). \tag{8.26}$$

9. Підходи до визначення функцій розподілу

Головним інструментом визначення функцій розподілу, як вже було висловлено раніше, є апарат інтегральних рівнянь, який у формальній частині розвинуто та удосконалено на фундаментальному рівні багатьма авторами [25].

Необхідні для розв'язку таких рівнянь міжчасткові потенціали можуть бути завдані, наприклад, за допомогою моделі твердих сфер; або у вигляді ефективних молекулярних потенціалів типу Ленарда-Джонса; або ж визначаються за допомогою квантово-механічних розрахунків. У якості прикладу останніх вкажемо на існуючі розрахунки далекодіючих асимптотик незводимих трьохчастинкових внесків до потенціалу [25]. Уникаючи подальшого аналізу проблеми визначення потенціалів, які полягають головним чином у труднощах мікроскопічних квантових розрахунків (які дозволяють отримати, в загалі, лише їх далекодіючі фрагменти), та ефективному характеру більшості моделей, окремо вкажемо на проблему інтегрування нелінійних рівнянь для функцій розподілу. Так, цілий клас інтегруємих рівнянь для (($g_2(R)$ одержується за допомогою постульованого зв'язку між прямою кореляційною функцією, яку будемо позначати як $C_2(R)$) і незводимою парною $H_2(R)$ ($H_2(R) = g_2(R) - 1$):

$$C_2(R) = H_2(R) - n\int H(\vec{R} - \vec{R}')C(\vec{R})d\vec{R}' \tag{9.1}$$

Наприклад, відоме рівняння Перкуса-Йевика отримуємо з (9.1) при наступній додатковій умові:

$$C_2(R) = g_2(R)\left[1 - \exp\left(\frac{\Phi_2(R)}{k_з T}\right)\right], \tag{9.2}$$

Відоме рівняння зверхпереплетених ланцюжків, відповідає апроксимації виду

$$C_2(R) = g_2(R) - 1 - \ln g_2(R) - \frac{\Phi_2(R)}{k_Б T}. \tag{9.3}$$

Точність тих чи інших додаткових співвідношень можна встановити тільки після розв'язків отриманих на їх основі інтегральних рівнянь. Вцілому, такого

роду приблизні схеми інтегрування ведуть до правильного якісного опису властивостей реальних статистичних систем, однак, як правило, виявляють недостатню точність у чисельних оцінках ефектів. Зауважимо, що користуючись потенціалом твердих сфер Вертхеймом і Тьелем [18], були знайдені аналітичні розв'язки рівняння Перкуса-Йевика, у термінах деяких допоміжних функцій $F(p)$ і $G(p)$, які є Лаплас-образом від прямої $C_2(x)$ і парної $g_2(x)$ кореляційних функцій, а саме :

$$F(p) = -\int_0^1 xC_2(x)e^{-px}dx$$
$$G(p) = -\int_{-1}^{\infty} xg_2(x)e^{-px}dx \tag{9.4}$$

Ці функції зв'язані між собою, в свою чергу, за допомогою рівняння

$$pF(p) = \frac{\lambda_1}{p} + \frac{12\eta\lambda_2}{p^2} + \frac{12\eta\lambda_1}{p^4} + G(p)\left[12\eta F(p) - \frac{12\eta\lambda_1}{p^2} - p\right] \tag{9.5}$$

де $\lambda_{11} = 1 - 24\eta\left(\frac{dF}{dp}\right)_{p=0}$; $\lambda_2 = 4\eta\left(\frac{d^2F}{dp^2}\right)_{p=0} - 2F(0)$;

$\eta = \frac{1}{6}\pi R^3 n$; $x = \frac{r}{R}$.

Аналіз (9.4), (9.5) дозволяє отримати аналітичний вираз для $C_2(x)$. У найбільш простому вигляді, для $x < 1$, він має наступний вигляд

$$C(x) = -\lambda_1 + 6\eta\lambda_2 x + \frac{1}{2}\eta\lambda_1 x^3, \tag{9.6}$$
$$\lambda_1 = \frac{(1-\eta)^4}{(1+2\eta)^2}, \quad \lambda_2 = -\frac{1}{4}(1-\eta)^{-4}(\eta+2)^2$$

У випадку, коли $x > 1$ знайдено аналітичні розв'язки які мають досить громіздку форму [18] і тому не будуть нами наведені.

Нарешті зв'язок $C_2(x)$ з функцією $g_2(x)$ отримуємо за допомогою співвідношень

$$g_2(x) = \tau(x)e^{-\frac{\Phi_2(x)}{k_3 T}}; \quad C_2(x) = \begin{cases} -\tau(x); & x < 1 \\ 0; & x > 1 \end{cases}$$

$$g_2(x) = \begin{cases} 0; & x < 1 \\ \tau(x); & x > 1 \end{cases} \tag{9.7}$$

У випадку двокомпонентних сумішів твердих сфер з різними діаметрами були також отримані аналітичні розв'язки відповідного рівняння Перкуса-Йевика [18]. Достатньо повний перелік досягнень та деяких серйозних проблем теорії в цій галузі, які залишаються дотепер можна знайти у чисельних оглядах та монографіях (див., наприклад,[28]).

Перед тим, як перейти до розглядання експериментальних методів отримання інформації про статистичний розподіл частинок зауважимо, що безпосередньо у експерименті визначається не радіальна функція, а структурний фактор $S_2(\vec{q})$, зв'язаний з $g_2(R)$ співвідношенням

$$S_2(\vec{q}) = 1 + n\int [g_2(R) - 1]e^{-i\vec{q}\vec{R}} d\vec{R} \tag{9.8}$$

Саме двохчастинковий структурний фактор, (мова іде про статичний структурний фактор) може бути визначено, наприклад, за допомогою вимірювання диференціального ефективного перерізу рентгенівських промінів $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^x_{\vec{q}}$, користуючись співвідношенням

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^x_{\vec{q}} = \frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 k_0^4(1 + \cos^2\vartheta)\cdot|\rho^{(1)}(\vec{q})|^2 \, S_2(\vec{q}), \tag{9.9}$$

де: $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0$; $\vec{k}_0, \vec{k}$ - відповідно хвильові числа початкового і розсіяного випромінювання; ϑ - кут розсіяння; $\rho^{(1)}(\vec{q})$ - Фурьє-відбиття одночастинкової електронної густини мішені. Зауважимо, що співвідношення (9.9) не враховує можливих змін у розподілах електронної густини у флуктуаційних групах частинок мішені. При коректному врахуванні цих ефектів, які можуть бути суттєвими при ущільнені системи, зв'язок $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{x}_{\vec{q}}$ з $S_2(\vec{q})$ ускладнюється і набуває форму інтегрального перетворення.

У випадку розсіяння нейтронів, який відбувається головним чином на ядрах атомів, зв'язок структурного фактору $S_2(\vec{q})$ з відповідним диференціальним перерізом когерентного розсіювання, який припадає на один атом (без урахування спінів) дається простим співвідношенням,

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{n}_{\vec{q}} = \overline{\alpha}^2 S_2(\vec{q}), \tag{9.10}$$

де: $\overline{\alpha}$ - середня довжина когерентного розсіяння.

Співвідношення (9.10) безпосередньо не залежить від розподілу електронної густини в системі частинок. Тому, сумісне розглядання виразу (9.10) та співвідношення для перерізу рентгенівського розсіяння, яке має бути скоректоване при врахуванні неадитивності електронної густини породжує зв'язок (у загальному випадку інтегральне перетворення), перерізів нейтронного та рентгенівського розсіяння. Такі співвідношення корисні в плані розширення інформації про міжчасткові кореляції.

До числа нових перспективних джерел інформації про структуру конденсованих систем, в яких міжчасткові кореляції відіграють важливу роль (наприклад, кристалічних та аморфних твердих тіл, рідин, макромолекул та ін.), можна віднести метод, який базується на дослідженні тонкої структури дальнього крила ліній рентгенівського поглинання EXAFS [29-33]. Слабка тонка структура, яка розповсюджується на десятки і навіть сотні електрон-вольт прямуючи до границі континууму, в рамках уявлень про ближній порядок в розглядаємих середовищах, може виникати внаслідок інтерференції поблизу ядра збудженого атома хвиль, зв'язаних з частковим відбиттям фотоелектрона, який емітовано з основного енергетичного рівня, від сусідніх атомів з первісною хвилею. Відповідно, матричний елемент поглинення буде

виявляти осцилюючу поведінку, що як раз і веде до модуляції спектру поглинання. Достатньо високі характерні енергії вихідних рентгенівських квантів (~10^4 еВ) надають можливість застосування адіабатичного наближення при розв'язанні задачі розсіяння. Фурьє-обробка даних, отриманих методом EXAFS дає інформацію, наприклад, про "заморожену" структуру середовища-мішені в термінах функції розподілу $g_2(R)$, або, в рамках модельного розгляду, - про міжатомні відстані і геометричну структуру оточення іонізованого атома. Головним співвідношенням для інтерпретації даних вимірювань у термінах параметрів ближнього порядку виступає вираз для нормованого осцилюючого внеску в коефіцієнт поглинання $\chi(q)$:

$$\chi(q) = 4\pi n \frac{|f(q,\pi)|}{q} \int_0^\infty g_2(R) \exp[-R/(l(q))] \times \\ \times \sin(2qR + \psi(q)) dR \tag{9.11}$$

де: $f(q,\pi)$ і $\psi(q)$ амплітуда і фази розсіяння відбитої s - хвилі (фотоелектрона) відповідно; $\lambda(q)$ - довжина вільного пробігу фотоелектрона. Чисельна обробка (9.11) методом зворотного інтегрального перетворення у ході додаткових наближень дозволяє отримати інформацію про $g_2(R)$.

В зв'язку з нерівномірною збіжністю рядів Фур'є які складають основу такого аналізу, наведена вище схема може породжувати неточності у визначенні $g_2(R)$. Співвідношення між перерізами розсіяння різних типів випромінювань, дозволяють взаємно уточнювати отриману за їх допомогою інформацію про структурні фактори і функції розподілу. Зауважимо, що сучасний розвиток потужних джерел синхротронного випромінювання зробив доступним EXAFS високої точності, і обумовив інтенсивний розвиток цієї галузі [29-33].

Звернемо також увагу на принципову можливість визначення функцій розподілу в експериментах по вимірюванню спектрів характеристичних втрат енергії швидких заряджених частинок-електронів (СХПЕ, в іноземній абревіатурі - EELS) техніка яких, досягла порога високого спектрального розділення достатнього для детектування "тонкої" кореляційної структури форми окремих ліній [18].

Розглянемо тепер альтернативну (в деякому сенсі) до загальновизнаного підходу, схему опису системи частинок, яка виглядає як моделювання безпосередньо самої міри стану, тобто функції розподілу. Покладемо

наприклад, що радіальна функція розподілу, як узагальнена функція, може бути наближено описана наступним чином

$$g_2(r) = \theta(r - \sigma_0)\ \ [1 + A\delta(r - \sigma_1)] \tag{9.12}$$

де: $r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$; $\vec{r}_1$ і $\vec{r}_2$ координати виділеної пари частинок; $\theta(z)$ і $\delta(z)$ узагальнені функції Хевісайда та Дірака, відповідно; величини σ_0, σ_1 та A будуть визначені нижче. Функції типу (9.12) відповідають нульовій імовірності зближення будь-якої виділеної пари частинок на відносні відстані, менші за σ_0. Тому σ_0 може розглядатися в якості діаметра окремої частинки (наближення твердих сфер). Модельне співвідношення (9.12) описує ближній порядок в розташуванні частинок поблизу виділеної. Якщо σ_0 визначає "діаметр" частинки (визначений за допомогою квантово-механічних розрахунків, або у газокінетичних експериментах), тоді параметр σ_1 може бути інтерпретовано як відстань між найближчими сусідами в щільновпакованій гратці поблизу точки плавління. Параметр σ_0 може також розглядатися і як ефективний, який залежить від температури і густини числа частинок, а σ_1 може при цьому визначатися за допомогою масштабних параметрів ближнього порядку, наприклад, радіусів координаційних сфер. Коефіцієнт A може бути знайдено за допомогою відомого співвідношення, яке зв'язує між ізотермічну стисливість β_T та $S_2(\vec{q})$ при $\vec{q} = 0$, одержаного в термодинамічній теорії флуктуації і незалежного, у явній формі від потенціалу міжчасткової взаємодії

$$S_2(0) = nk_Б T\beta_T. \tag{9.13}$$

Користуючись (9.12), (9.13), (9.8) для A, одержуємо

$$A = \frac{\sigma_0^3}{3\sigma_1^2} + \frac{nk_з T\beta_T - 1}{4\pi n\sigma_1^2}. \tag{9.14}$$

У випадку ідеального газу $\beta_T = \beta_T^{(0)} = \frac{1}{nk_Б T}$. При цьому коефіцієнт $A = \sigma_0^3 / 3\sigma_1^2 > 0$. З ущільненням системи і зменшенням ізотермічної

стисливості по відношенню до ідеально-газової границі, в інтервалі значень β_T : $\beta_T^{(0)} - \frac{\Omega}{k_з T} < \beta_T < \beta_T^{(0)}$ $(\Omega = \frac{4\pi}{4}\sigma_0^3)$ коефіцієнт A приймає позитивні значення, а при $0 < \beta_T < \beta_T^0 - \frac{\Omega}{k_з T}$ - негативні. Тому, у рамках розглядаємої моделі (навіть у станах близьких до ідеально-газової границі) доданок $\sim A\delta(r - \sigma_1)$ грубо відбиває головний максимум радіальної функції розподілу, який відповідає найбільш ймовірному розподілу частинок з оточення виділеної (наприклад, в границях першої координатної сфери). При збільшенні ступеня "впакування" модельної системи (який, як неважко зрозуміти з наведених оцінок довжин інтервалів в яких знак A зберігається, досягається зменшенням температури і (або) збільшенням власних розмірів частинок), у випадку коли $A < 0$ доданок $\sim A\delta(r - \sigma_1)$ може бути інтерпретовано, відповідно, як мінімум $g_2(r)$, який відповідає масштабу міжчастинкових відстаней на яких частинки (тверді сфери) не накопичуються в заданому оточенні виділеної. Така ситуація має місце, наприклад, у просторі яких відокремлює першу та другу координатні сфери. Таким чином, фрагмент $\sim A\delta(r - \sigma_1)$ модельного виразу (9.12) для $g_2(r)$ описує ближній порядок в розташуванні частинок системи. Визначимо також, що поклавши за основу функцію $g_2(r)$ у вигляді одиничної функції Хевісайда $g_2(r) = \theta(r - \sigma_0)$, яка утворює як відомо з статистичної механіки [5] рівняння стану у вигляді Ван дер Ваальса, можна ввести формальну варіацію $|\varepsilon|$ діаметра $\sigma_0 : \sigma_0 \to \sigma_0 \pm \varepsilon$, і потім розкласти $g_2(r) = \theta(r - (\sigma_0 \pm \varepsilon))$ в степеневий ряд по ε. Якщо обмежитися скажімо, двома першими членами розкладу: $g_2(r) \cong \theta(r - \sigma_0) \pm \varepsilon\delta(r - \sigma_0)$, то отримуємо наближення, яке співпадає за формою з модельним виразом (9.12), при $\sigma_0 = \sigma_1$. При цьому розмірності варіації ε і коефіцієнта A співпадають (обидві величини мають розмірність довжини). Зауважимо, що позитивний знак фрагменту $\varepsilon\delta(r - \sigma_0)$ відповідає варіації ε, яка приводить до зменшення твердосферного діаметра σ_0 і навпаки, якщо ε збільшує σ_0, знак $\varepsilon\delta(r - \sigma_0)$ негативний. Відзначена властивість відповідає особливостям (9.12), які були виявлені раніше при збільшенні щільності впакування. Таким чином, вираз (9.12), незважаючи на обмежений характер покладених до основи його конструкцій уявлень, розширює можливості, наприклад, моделі вилученого об'єму за рахунок якісного опису ближнього порядку. Також зауважимо, що (9.12) припускає

явне уточнення за допомогою додавання до нього доданків у вигляді $A_j\delta(r-\sigma_j), j=2,3...,$ де σ_j можуть трактуватися як ефективні радіуси відповідної послідовності координаційних сфер. На основі міркувань, аналогічних тим, що було використано при введенні модельного виразу (9.12), для $g_2(r)$, можуть бути введені до розгляду модельні функції $g_3(\vec{r},\vec{r}')$, $g_4(\vec{r},\vec{r}',\vec{r}''),...,$ $g_s(\vec{r}_s,...,\vec{r}_{s-1})$. В термінах узагальнених функцій вони повинні мати наступний вигляд:

$$\begin{aligned} g_3(\vec{r},\vec{r}') &= \theta(\vec{r}-\sigma_0)\theta(\vec{r}'-\sigma_0)\theta(|\vec{r}-\vec{r}'|-\sigma_0)\cdot \\ &\cdot\left[1+A_1\left(\delta(r-\sigma_1)+\delta(R'-\sigma_1)+\delta(|\vec{R}-\vec{R}'|-\sigma_1)\right)\right] \end{aligned} \tag{9.15}$$

$$\begin{aligned} & g_4(\vec{R},\vec{R}',\vec{R}'') = \theta(R-\sigma_0)\ \ \theta(R'-\sigma_0)\ \ \theta(R''-\sigma_0)\cdot \\ & \cdot\theta(|\vec{R}-\vec{R}'|-\sigma_0)\ \ \theta(|\vec{R}'-\vec{R}''|-\sigma_0)\ \ \theta(|\vec{R}-\vec{R}''|-\sigma_0)\cdot \\ & \quad\cdot[1+A_2(\delta(R-\sigma_1)+\delta(R'-\sigma_1)+\delta(R''-\sigma_1)+ \\ & +\delta(|\vec{R}-\vec{R}'|-\sigma_1)+\delta(|\vec{R}-\vec{R}''|-\sigma_1)+\delta(|\vec{R}'-\vec{R}''|-\sigma_1))] \end{aligned} \tag{9.16}$$

...і т. д.,

$$\begin{aligned} g_2(\vec{R},...,\vec{R}_{s-1}) &= \prod_{(i=j)}\theta(|\vec{R}_i-\vec{R}_j|-\sigma_0)\prod_{(k)}\theta(\vec{R}_k-\sigma_0) \\ &\cdot\quad\left(1+A_{s-2}\sum_{(l\neq m)}\delta(|\vec{R}_1-\vec{R}_m|-\sigma_1)\right). \end{aligned} \tag{9.17}$$

Можна показати [28], що незвертаючи увагу на незвичайний характер модельних виразів (9.15)-(9.17), усі вони в термодинамічній границі задовольняють умовам нормування та рекурентним співвідношенням. Підстановка (9.12) у (9.8) призводить до наступного виразу надає для структурного фактору моделі $S_2=(\vec{q})$:

$$S_2(\vec{q}) = 1-3\frac{n\Omega}{q\sigma_0}j_1(q\sigma_0)+(n\Omega+nk_3T\beta_T-1)j_0(q\sigma_0) \tag{9.18}$$

де j_0 і j_1 - сферичні функції Бесселя.

Для достатньо малих q (9.18) спрощується та задовольняє приблизним співвідношенням:

$$S_2(q) \cong nk_3T\beta_T + \\ + \frac{1}{2}\left[\frac{1}{5}n\Omega\left(\frac{\sigma_0}{\sigma_1}\right)^2 - \frac{1}{3}\left(n\Omega + nk_3T\beta_T - 1\right)\right]\sigma_1^2 q^2. \qquad (9.19)$$

Аналіз (9.18) показує, що в інтервалі значень ізотермічної стисливості $\beta_T^{(0)}$: $\frac{\Omega}{k_3T} < \beta_T < \beta_T^{(0)}$, тим більш вузькому, чим менше власні розміри частинок ($\Omega = \frac{4\pi}{3}\sigma_0^3$), поблизу нульових q, структурний фактор $S_2(q)$ з ростом q спадає. Виділена область значень β_T наближає систему до ідеально газової границі і таким чином відповідає розрядженим станам системи. У інтервалі $\beta_T < \beta_T^0 - \frac{\Omega}{k_3T}$, при малих q, $S_2(q)$ - зростаюча функція. Тут ми, умовно кажучи, маємо справу з більш густими модельними системами, які характеризуються великими значеннями величини ізотермічної стисливості β_T. Якщо взагалі знехтувати розмірами частинок, покласти $\sigma_0 = 0$, то $S_2(q)$ буде монотонно зростати від точки $q = 0$ до значень q, які відповідають першому структурному максимуму $S_2(q)$. На Рис. 1 приведені результати чисельних розрахунків за допомогою (9.18) (пунктир), а також експериментальні дані про $S_2(q)$ (суцільна), отримані методом розсіяння нейтронів у випадку рідкого Ar (n=0,035352 моль/см^3, T=85 К^0) [28]. У цьому випадку ізотермічна стисливість розраховувалась для моделі Ван дер Вальса, а параметри σ_0 і σ_1 витягувались з незалежних газокінетичних розрахунків (σ_0), та за допомогою параметрів щільновпакованої гратки, яка відповідає симетрії фази молекулярного кристалу Ar в точці плавлення (відстань між найближчими сусідами $\sigma_1 = \sqrt{2}\sigma_0$).

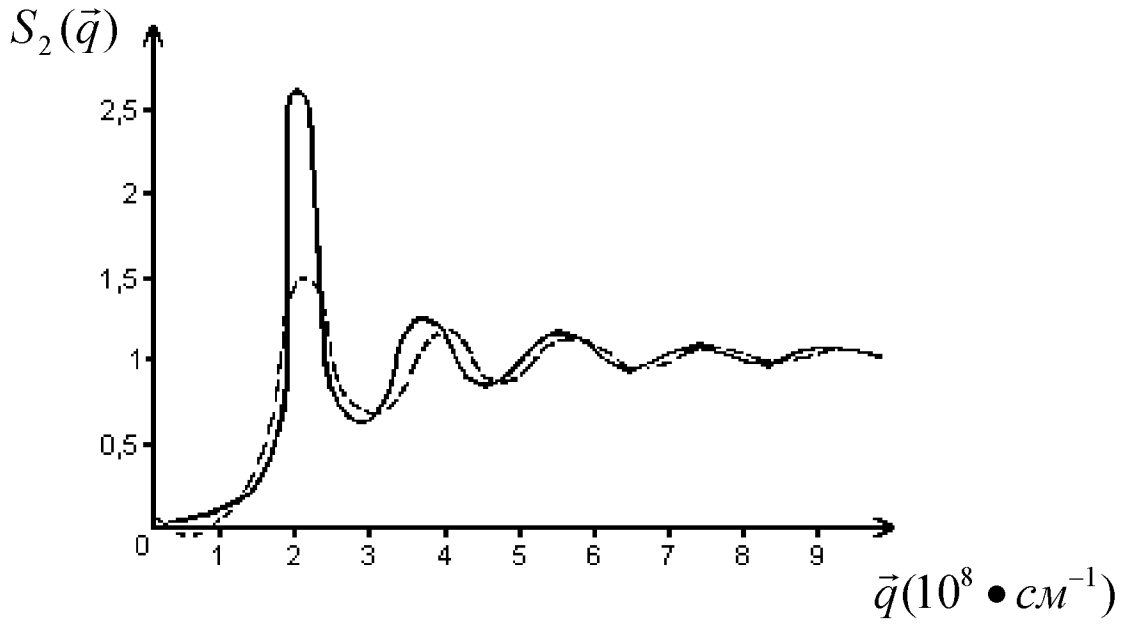


Рис. 1. Структурний фактор рідкого аргону при T=85 °K, n=0.035352 моль/см^3: визначений за допомогою даних вимірювання розсіяння нейтронів [28] (суцільна лінія); за результатами теоретичного розрахунку по формулі (9.18) (пунктир).

Незважаючи на явну обмеженість аналізуємої моделі, яка полягає наприклад в неврахуванні дальніх кореляцій та використанні неаналітичних узагальнених функцій позбавлених, взагалі, фізичного сенсу, дані які приведені на Рис. 1 демонструють якісну згоду результатів модельного теоретичного опису $S_2(q)$ і експериментальних вимірювань його величини. Відзначена обставина дозволяє запропонувати таку якісну модель для використання в оцінках ефектів від міжчастинкових кореляцій в макроскопічних властивостях, наприклад, конденсованих систем які не знаходяться поблизу від критичних станів. В таких оцінках функція розподілу виступає у якості статистичної ваги при виконані відповідного конфігураційного усереднення, що веде до згладжування окремих деталей її поведінки. З другого боку, за рахунок простоти моделі, можуть бути отримані явні аналітичні вирази для внесків від міжчасткових кореляцій у макроскопічні властивості середовища (див. у якості прикладу розрахунок функції Клаузіуса - Моссотті у [28]).

У випадку багатокомпонентних ідеальних сумішей отримані модельні вирази тривіально узагальнюються. Наприклад, парціальні двухчастинкові

структурні фактори $S_2^{ij}(q)$ (індекси i, j позначають сорт частинок) можуть бути запропоновані у наступному вигляді

$$S_2^{ij}(q) = 1 - 3\frac{n_{ij}\Omega_{ij}}{q\sigma_0^{ij}} j_1(q\sigma_0^{ij}) + \\ + \left(n_{ij}\Omega_{ij} + n_{ij}k_з T\beta_T^{ij} - 1\right) j_0\left(q\sigma_1^{ij}\right) \tag{9.20}$$

де: $$n_{ii} = n_i = \frac{N_i}{V}; \quad n_{ij} = \sqrt{n_i n_j} \qquad \text{при } i \neq j;$$

$$\sigma_0^{ij} = \sigma_0^i; \quad \sigma_0^{ij} = \frac{(\sigma_0^i + \sigma_0^j)}{2}; \quad \beta_T^{ii} = \beta_T^i;$$

$\beta_T^{ij}(i \neq j)$ визначаються за допомогою розвязків відповідних алгебраїчних рівнянь, які витікають із відомих співвідношень Кірквуда-Баффа [18], а саме

$$k_Б T\beta_T^{ij} = \frac{1 + n_i\sigma_i + n_j\sigma_j + n_i\sigma_j(\sigma_i\sigma_j - \sigma_{ij}^2)}{n_i + n_j + n_i n_j(\sigma_i + \sigma_j - 2\sigma_{ij})}, \tag{9.21}$$

$$\sigma_{ij} = \int [g_2^{ij}(r) - 1] d\vec{r}, \quad \sigma_{ii} = \sigma_i.$$

Тепер розглянемо питання про потенціал міжчастинкової взаємодії, який відповідає запропонованій моделі групових функцій розподілу. Для цього скористуємося ланцюжком рівнянь Боголюбова (1.20), який зв'язує між собою міжчасткові парні потенціали $\{\Phi_2(\vec{r})\}$ з набором функцій розподілу $\{F_s\}$. Обмежимося розгляданям однорідних систем, для яких, як було показано раніше:

$$F_1 = 1; \quad F_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = F_2(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \equiv g_2(r);$$
$$F_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = F_3(\vec{r}_1 - \vec{r}_2, \vec{r}_1 - \vec{r}_3, \vec{r}_2 - \vec{r}_3) \equiv g_2(\vec{r}, \vec{r}');$$

Випишемо перші два рівняння ланцюжка (1.20) у наступному вигляді

$$\int_0^\infty dr \quad r^2 g_2(r) \frac{d\Phi_2(r)}{dr} = 0, \tag{9.22}$$

$$\begin{aligned} -k_3 T \frac{dg_2(r)}{dr} &= \left(\frac{d\Phi_2(r)}{dr}\right) g_2(r) + \\ &+ n \int d\vec{r}(r') g_3(\vec{r}, \vec{r}') \frac{d\Phi_2(r')}{dr'} \end{aligned} \tag{9.23}$$

Підстановка модельних виразів (9.12) та (9.14) для $g_2(r)$ і $g_3(r,r')$ у (9.16) та (9.23) приводить до рівнянь, за допомогою яких може бути визначений парний потенціал $\Phi_2(r)$ що відповідає розглянутій моделі.

$$\int_{\sigma_0}^\infty y(r)dr + Ay(\sigma_1) = 0, \tag{9.24}$$

$$\begin{aligned} y(r) = -k_3 T r^2 \frac{\frac{d}{dR}\left[\theta(r-\sigma_0) + A\delta(r-\sigma_1)\right]}{\theta(r-\sigma_0) + A\delta(r-\sigma_1)} - \\ - nr^2 \frac{d}{dr}\left[\theta(r-\sigma_0) + A\delta(r-\sigma_1)\right] \int g_3(\vec{r}, \vec{r}(r') \frac{y(r')}{r(r')^2} d\vec{r}(r'), \end{aligned} \tag{9.25}$$

де: $y(r) = r^2 \frac{d\Phi_2(r)}{dr}$, а $g_3(\vec{r}, \vec{r}')$ визначається виразом (9.15). Зрозуміло, ми не можемо розраховувати, що якісні міркування, які покладені у основу моделі для $\{F_s\}$, та її обмеження пов'язані з неврахуванням внесків від далекодіючих кореляцій, дозволять отримати адекватний потенціал подібно до відповідних виразів мікроскопічного походження. Такий потенціал, з явних причин, буде ефективним, тобто буде містити параметри, які, в свою чергу, залежать від термодинамічного стану системи. Проте, питання про його явний вигляд безумовно заслуговує на розгляд. Тут необхідно нагадати про важку роль модельних ефективних потенціалів, серед яких особливе місце відводиться потенціалу Леннарда-Джонса в теорії конденсованих систем [25]. Останній обумовлює навіть постанову варіаційної задачі для вільної внутрішньої енергії статистичної системи, рішення якої мало б надаватися функцією

Леннарда-Джонса (ця задача у загальному випадку дотепер залишається нерозв'язаною).

Перше рівняння ланцюжка (9.24) за допомогою заміни $y = \frac{d\varphi}{dR}$ приводиться до класу диференційних із зсувом і може бути проаналізовано лише чисельно. За допомогою введення апроксимації у вигляді $\frac{d\varphi}{dR} \approx \frac{\varphi(R+\Delta) - \varphi(R)}{\Delta}$, при штучному виборі $\Delta = \sigma_1 - \sigma_0$, розв'язок задачі може бути зведено до аналізу рівняння із зсувом у наступному вигляді

$$\varphi(\sigma_0 + 2\Delta) = \frac{\Delta}{A}\varphi(\sigma_0) + \varphi(\sigma_0 + \Delta) \qquad (9.26)$$

Аналіз (9.26) потребує завдання початкової інформації про поведінку потенціалу і його похідної поблизу точок σ_0 і $\sigma_0 + \Delta$. При цьому у результаті чисельного розв'язку (9.26), за допомогою рекурентної процедури, будуть отримані значення потенціалу в окремих точках, послідовно в інтервалах $\{\sigma_0 + s\Delta\}$, $s = 1,2,3,\ldots$. Приймаючи до уваги модельний характер розгляду, це безумовно надає неповну інформацію для загальної оцінки його поведінки. Нарешті, із рівняння (9.26) випливає ефективний характер потенціалу, який відповідає прийнятій моделі $\{g_s\}$. Останнє ствердження може бути зроблено на підставі наявності при функції $\varphi(\sigma_0)$ у структурі зсувного рівняння (9.26) множника $\frac{\Delta}{\Delta(n,T)}$, який надає хоча і слабку (в особливості, в границі $\sigma_0 \to \sigma_1$, $\Delta \to 0$), але все ж таки певну залежність відповідного рішення від густини і температури. Навідміну від (9.24), (9.26) рівняння (9.25), яке відноситься до класу інтегральних рівнянь Фредгольма другого роду, може бути проінтегровано з наперед завданою точністю за допомогою метода послідовних ітерацій. Так, нульова ітерація (9.25) - $y^{(0)}$ дає:

$$y^{(0)} = -k_3 T R^2 \frac{d}{dR} \ln\left\{\theta(R - \sigma_0)\ [1 + A\delta(R - \sigma_1)]\right\} \qquad (9.27)$$

звідки відповідно витікає наступне наближення для потенціалу:

$$\Phi^{(0)}(R) = -k_3 T \ln\left\{\theta(R-\sigma_0)\ \ [1 + A\delta(R-\sigma_1)]\right\} \tag{9.28}$$

Розв'язуючи (9.28) відносно $g_2(R) = \theta(R-\sigma_0)[1 + A\delta(R-\sigma_1)]$ ми приходимо до співвідношення $g_2(R) = \exp\left(-\frac{\Phi_2^{(0)}(R)}{k_3 T}\right)$, яке надає зв'язок між потенціалом середньої сили і функцією розподілу. Таким чином, нульове наближення для потенціалу $\Phi_2^{(0)}$, у випадку використання моделі кореляційних функцій (9.12), (9.15), має сенс потенціалу середньої сили. Послідовна перша ітерація рівняння (9.25) - $y^{(1)}(R)$ приводить до виразу:

$$\begin{aligned} y^{(1)}(r) = 2\pi k_3 T r^2 \frac{\theta(r-\sigma_0)}{\theta(r-\sigma_0) + A\delta(r-\sigma_1)} [(1 + \frac{r}{2\sigma_0}\theta(2\sigma_0 - r) + \\ + A\frac{\sigma_1}{r\sigma_0}\theta(\sigma_0 + \sigma_1 - r) + 2\theta(r-\sigma_0))] \end{aligned} \tag{9.29}$$

Відповідно для $\Phi_2^{(1)}$ (з точністю до константи інтегрування) отримуємо

$$\Phi_2^{(1)}(r) = 2\pi n k_3 T \sigma_0^2 \begin{cases} r + \dfrac{r^2}{2\sigma_0}\ \ , \ \ \sigma_0 < r < 2\sigma_0, \\ 2r + A\dfrac{\sigma_1}{\sigma_0}\ln\dfrac{r}{\sigma_0}\ \ , \ \ 2\sigma_0 < r < \sigma_0 + \sigma_1, \\ 2r\ \ , \ \ \sigma_0 + \sigma_1 < r \end{cases} \tag{9.30}$$

Як у нульовому, так і у першому порядках за ітераціями потенціал $\Phi_2(r)$ залишається ефективним і таким чином, строго кажучи, є неадекватним фізичному сенсу прямого міжчасткового потенціалу, який має задовільняти рівнянням Боголюбова. Проте, як і у випадку скажімо широко відомих ефективних міжчастинкових потенціалів (наприклад, потенціалу Леннарда-Джонса), такий потенціал цілком може бути застосований для якісних оцінок внесків від багаточастинкових кореляцій в різноманітні макроскопічні характеристики статистичних систем.

На цьому ми завершуємо наш вступ у поняття та ентимологію апарату функцій розподілу груп частинок. Елементи теорії функцій розподілу, також як і методи та результати фізичного та чисельного експериментів по їх вивченню будуть запропоновані читачеві у другій частині книги, яка готується.

Читач зможе задовільнити свій інтерес до запропонованої теми за допомогою рекомендованої літератури, яка вміщує (як правило), у елементи практичного використання функцій розподілу у великому переліку задач сучасної статистичної фізики які стосуються різних явищ та різноманітних середовищ. Автор пропонує читачеві вищенаведений матеріал у якості достатньо повного вступу на шляху оволодіння технікою одного з самих елегантних та наочних методів статистичної фізики, зазнавши в свій час певної незручності від відсутності такого компактного концентрованого видання в існуючих літературних джерелах.

Література

1. Боголюбов Н.Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. М. - Наука. -1946. - 119 с.
2. Боголюбов Н.Н. Избранные труды. т.2. - К. - 1970. - с. 99-196.
3. Kirkwood J.G., Boggs E.M. The radial distribution function in liquids. //Journ.Chem.Phys. - 1942. - 10. - ¹ 6. - p. 394-402.
4. Cole G.H.A. //Liquid pair distribution. - 1958. - 28. - ¹ 5. - p. 912-928.
5. Юхновский И.Р.,Головко М.Ф. Статистическая теория классических равновесных систем. К. - Наукова думка. -1980. - 372 с.
6. Фишер И.З. Статистическая теория жидкостей. Л. - 1961. - 280 с.
7. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л. - 1975. - 592 с.
8. Бэкстер Р. Точно решаемые модели в статистической механике. М. - Мир. - 1990. - 204 с.
9. Evans R. Microscopic theories of simple fluids and their interfaces in liquids at interfaces /Ed. by J. Sharvolin, J.F. Joanny/. North-Holland, Amsterdam. - 1990. - p. 4-97.
10. Балеску Р. //Равновесная и неравновесная статистическая механика. т.1. - М. - Мир. -1978. - 407 с.
11. Рюэль Д. Статистическая механика. Строгие результаты. М. - Мир. - 1971. - 368 с.
12. Крокстон К. Физика жидкого состояния. М. - Мир . -1978. - 400 с.
13. Майер Дж., Гепперт-Майер М. Статистическая механика. М. - Мир. 1980. - 544 с.
14. Фейнман Р. Статистическая механика. М. - Мир. -1978. - 408 с.
15. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М. - Мир. -1961. - 930 с.
16. Физика простых жидкостей. Статистическая теория (под ред. \ Г. Темперли и др.). М. - Мир. -1971. - 308 с.
17. Хилл Т. Статистическая механика. М. - Мир. -1960. - 485 с.
18. Backer J.A., Henderson D. What is “liquid”? Understanding the states of matter.//Rev.Mod.Phys. - 1976. - 48. - ¹ 4. - p. 584-671.
19. Марч Н., Тосси М. Движение атомов жидкости. М. - Мир.-1980. - 206 с.
20. Исихара А. Статистическая физика. М. - Мир. -1973. - 471 с.
21. Климонтович Ю.А. Статистическая физика. М. - Наука. -1973. - 471 с.
22. Леонтович М.А. Введение в термодинамику. Статистическая физика. М. - Наука. -1983.
23. Хуанг К. Статистическая механика. М. - Мир. - 1966.
24. Пригожин И.Р., Дефэй Р. Химическая термодинамика. – Новосибирск. - Наука. - 1966.

25. Hansen J.P., McDonald I.R. Theory of simple liquids. (Academic Press, London, 1981).
26. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. - ч.1,2. - М. - Наука. - 1976.
27. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Метод ренормализационногруппы в теории фазовых переходов. //УФН. - т.121. - в.1. - 1977.
28. Герасимов О.И. Рассеяние излучений в статистических системах. Решаемые модели.- Одесса.-Маяк.-1999.-284с.
29. Синхротронное излучение. Свойства и применение (под ред. К. Кунца).-М.: 1981.-526с.
30. Электронная и ионная спектроскопия твердых тел (под ред. Л.Фирмэнса и др.).- М.: 1981.-468с.
31. Вольф Е.Л. Принципы электронной туннельной спектроскопии.-К.: 1990.-454с.
32. Мазин И.И. и др.Микроскопический анализ спектров характеристических потерь энергии быстрых электронов в Ld металлах // ЖЭТФ.-1985.-90.-№3.-С.1092-1110.
33. Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А. и др. Электронная спектроскопия.- М.: 1971.- 493с.

Наукове видання

Герасимов Олег Іванович

Функції розподілу груп частинок у статистичній фізиці

Монографія

Надруковано з готового оригінал-макета

Підписано до друку 21.04.2008. Формат 60x84/16. Папір офсетний.
Друк офсетний. Ум. друк. арк. 4,88.
Тираж 100 прим. Вид. № 16. Зам. № 177.

Одеський державний екологічний університет
65016, м. Одеса, вул. Львівська, 15

Друкарня видавництва "Екологія"
65045, м. Одеса, вул. Базарна, 106.
Тел.: (0482) 33-07-17, 37-07-95, 37-14-25

Герасимов О. І.

Г 37 Функції розподілу груп частинок у статистичній фізиці : монографія / О. І. Герасимов. — Одеса : Екологія, 2008. — 84 с.

ISBN 978–966–8740–46–6

Запропонована монографія являє собою достатньо докладне введення в апарат функцій розподілу груп частинок, які відіграють важливу роль у сучасній статистичній теорії конденсованого стану речовини. Ступінь докладності у викладанні обраних матеріалів трохи перевищує ту, яка прийнята у багатьох підручниках та монографіях з статистичної теорії за вказаним розділом. Це зроблено свідомо з метою заповнити прогалини, які існують, на думку автора, у формуванні уявлень читача щодо сенсу, можливостей та значення поняття функцій розподілу як міри, придатної для опису складних систем. Для розуміння матеріалу необхідно володіти початковими уявленнями з теорії імовірності. Матеріал монографії призначений для студентів, аспірантів та викладачів фізичних та інженерних спеціальностей вищих навчальних закладів. Він може бути корисним для фахівців спеціальностей: фізика та техніка, хімія, математика, біологія, екологія, соціологія, економіка.

ББК 22.317
УДК 531.19