Математика и ее приложения. 2004. № 1. С. 105 – 108

УДК 517.98+541.8

Е. А. Ноговицын[1]

МЕТОД ГАУССОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ИНТЕГРАЛОВ В ТЕОРИИ ЖИДКОСТИ

Ключевые слова: функциональные интегралы, Гауссова мера, статистическая сумма, функции распределения, потенциал Морзе.

Получены аналитические выражения для большой статистической суммы, конфигурационного интеграла и парной функции распределения в виде гауссовых функциональных интегралов для системы классических частиц с потенциалом Морзе.

We present the analitical expressions in the functional integrals forms for a Grand partition function, for the configuration integral, and for the twin distributuion function of the classical system with Morze potential. The functional integrals are calculated in the Gaussian equivalent representation.

Введение. Постановка задачи

Плотные газы и жидкости являются той областью применения статистической физики, для которой традиционные методы разложения в ряды не приносят успеха ввиду отсутствия малых параметров [1, 4]. Сегодня основными методами исследования таких систем являются методы компьютерного моделирования (метод Монте-Карло и метод молекулярной динамики) и метод интегральных уравнений для парных функций распределения. Методы компьютерного моделирования, по своей сути, являются компьютерным экспериментом и не позволяют получить аналитических соотношений, например, между параметрами потенциала межмолекулярного взаимодействия и физико-химическими свойствами системы. Число частиц в моделируемых системах является еще недостаточным для вычисления надежных термодинамических характеристик. Основные успехи метода интегральных уравнений для парных функций распределения связаны с решением уравнения Перкуса – Йевика. Но, как известно, его аналитическое решение возможно только для системы твердых сфер, а для систем с более реалистическими потенциалами

[1]Ивановский государственный университет, E-mail: nogovits@ivanovo.ac.ru

решения могут быть получены только численно. Поиск более обоснованных и точных приближений и процедур для нахождения функций распределения и по сей день представляет одну из центральных задач теории жидкости [1, 4]. В данной работе мы хотим обратить внимание на метод вычисления функций распределения, основанный на функциональном интегрировании в гауссовом эквивалентном представлении. Метод гауссова эквивалентного представления для вычисления большой статистической суммы, конфигурационного интеграла и частичных функций распределения в виде функциональных интегралов был разработан нами в 1995 году и применялся для описания систем с потенциалами в виде экспоненты, потенциалов Юкавы и Кулона [2, 3]. Наиболее распространенным потенциалом, который используют для описания межчастичного взаимодействия в жидких системах, является потенциал Леннарда – Джонса. Однако в силу того, что для этого потенциала невозможно записать аналитическое выражение для Фурье-образа, что является необходимым условием для получения аналитического вида парной функции в рамках нашего метода, мы рассмотрим другой потенциал с аналогичными свойствами, а именно потенциал Морзе:

$$V(R) = D[e^{-2\alpha(R-R_e)} - 2e^{-\alpha(R-R_e)}].$$

В отличие от потенциала Леннарда – Джонса, такой потенциал конечен в нуле и имеет свободный параметр α, который позволяет варьировать удельную энергию связи молекул и, соответственно, вид парной функции распределения. Для нас важно, что потенциал Морзе имеет хорошо определенный положительный Фурье-образ.

1. Конфигурационный интеграл и функции распределения в форме гауссовых функциональных интегралов

Рссмотрим систему классических частиц с парным потенциалом взаимодействий $V(r)$, удовлетворяющим условию:

$$\tilde{V}(p) = \int dx V(x) e^{ipx} > 0.$$

В работах [2, 3] нами было предложено представление для конфигурационного интеграла, большой статистической суммы и парной функции распределения в виде функциональных интегралов в гауссовом эквивалентном представлении.

В случае канонического ансамбля, для больших $N = \rho|\Lambda| \to \infty$, где численная плотность $\rho = \mathrm{const}$, мы получаем

$$Q(\beta, |\Lambda|, N) = e^{-N} I(\beta, \rho, \Lambda) \left[1 + O\left(\frac{1}{N}\right)\right].$$

Свободная энергия и давление могут быть записаны в виде:

$$A_c = \frac{N}{\beta} - \frac{1}{\beta}\ln I(\beta,\rho,\Lambda) = \frac{N}{\beta} + \frac{|\Lambda|}{\beta} f(\beta,\rho),$$

$$P(\beta,\rho) = \frac{1}{\beta}\left[\rho - f(\beta,\rho) + \rho\frac{\partial}{\partial\rho} f(\beta,\rho)\right].$$

Для статистической суммы большого канонического ансамбля аналогичным образом получается выражение:

$$\Xi(\beta,|\Lambda|,N) = \int d\mu_V[\phi]\exp\left\{z\int_\Lambda dx : e^{i\sqrt{\beta}\phi(x)} :_V\right\} = I(\beta,z,\Lambda),$$

где z — активность. В гауссовом эквивалентном представлении [2, 3] функциональный интеграл $I(\beta,c,\Lambda)$ имеет вид

$$I(\beta,c,\Lambda) = e^{-|\Lambda| f_0(\beta,c)}\int d\mu_D[\phi] e^{W[\phi]}.$$

Мера

$$d\mu_D[\phi] = \frac{\delta\phi}{\sqrt{\det D}}\exp\left\{-\frac{1}{2}(\phi D^{-1}\phi)\right\}$$

выбрана таким образом, что из показателя подинтегральной экспоненты

$$W[\phi] = \frac{c}{\beta\tilde{V}(0)}\int_\Lambda dx : e_2^{i\sqrt{\beta}\phi(x)} :_D,$$

$$: e_2^{i\sqrt{\beta}\phi(x)} :_D =: \left[e^{i\sqrt{\beta}\phi(x)} - 1 - i\sqrt{\beta}\phi(x) + \frac{\beta}{2}\phi^2(x)\right] :_D$$

$$= e^{i\sqrt{\beta}\phi(x) + \frac{\beta}{2}D(0)} - 1 - i\sqrt{\beta}\phi(x) + \frac{\beta}{2}[\phi^2(x) - D(0)]$$

исключены линейные и квадратичные члены по полю $\phi(x)$, и основной вклад в функциональный интеграл определяется нулевым приближением $W[\phi] = 0$,

$$f_0(\beta,c) = \frac{1}{2}\int\left(\frac{dp}{2\pi}\right)^d\left[\ln\frac{\tilde{D}(p)}{\tilde{V}(p)} - \frac{\tilde{D}(p)}{\tilde{V}(p)} + 1\right] - \frac{2c + c^2}{2\beta\tilde{V}(0)}, \qquad (1)$$

В этом случае функция $D(x-y)$ и параметр c определяются парой уравнений

$$\begin{aligned} c &= \beta\xi A \int_\Lambda dy V(x-y)e^{-c}, \\ D(x,x') &= V(x-x') - \beta\xi A \int_\Lambda dy V(x-y)e^{-c(y)}D(y,x') \end{aligned} \tag{2}$$

или

$$\tilde{D}(p) = \tilde{V}(0)\cdot\frac{v(p)}{1+cv(p)}, \quad v(p) = \frac{\tilde{V}(p)}{\tilde{V}(0)}.$$

Для парной функции получаем

$$g(r) = e^{-\beta D(r)}.$$

2. Система с потенциалом Морзе

Межчастичные взаимодействия в простых жидкостях могут быть достаточно успешно апроксимированны функцией Морзе [4]. Применим предложенный выше метод к вычислению радиальной функции распределения для системы частиц с таким потенциалом. В этом случае функция $D(r)$ имеет вид

$$\beta D(r) = A(r)B(r),$$

$$A(r) = \frac{2b\exp(2a)}{ar\sqrt{\xi c}}\sin\left[ar\sqrt{\frac{\xi c}{2(1+\sqrt{1+\xi c})}}\right],$$

$$B(r) = \exp\left[-ar\sqrt{0.5(1+\sqrt{1+\xi c})}\right],$$

$$b = \beta V_0, \quad r = R/R_e,$$

$$\xi = e^a/(e^a-16), \; a = \alpha R_e.$$

Параметр c определяется из уравнения (2).

Вид функции $g(r) = e^{-bD(r)}$ является типичным для простых жидкостей. С увеличением b, т. е. с понижением температуры происходит увеличение максимума и его смещение влево.

Зная функцию парного распределения, можно вычислить все термодинамические характеристики системы. Свободную энергию и давление так же можно вычислить через функцию f_0 из выражения (1).

Предложенный метод гауссовых функциональных интегралов не сводится к разложениям ни по плотности, ни по температуре [2, 3], и является удобной вычислительной процедурой, позволяющей получать структурные и термодинамические характеристики плотных газов и жидкостей.

Список использованной литературы

1. *Balescu R.* Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics. N. Y.: J. Wiley and Sons, 1975. 388 p.
2. *Efimov G. V., Nogovitsin E. A.* The Grand Partition Function of Classical Systems in the Gaussian Equivalent Representation of Functional Integrals. // Com. of JINR E17-95-217. Dubna, 1995. 18 p.
3. *Efimov G. V., Nogovitsin E. A.* The Partition Functions of Classical Systems in the Gaussian Equivalent Representation // Physica A. 1996. Vol. 234. P. 506–522.
4. *Hanson J. P., McDonald I. P.* Theory of Simple Liquids. N. Y.: Academic Press, 1986. 396 p.