§10. Цепочка уравнений для равновесных функций распределения

Краткие теоретические сведения

Каноническое распределение Гиббса (7.5) для системы, состоящей из N одинаковых бесструктурных классических частиц, находящихся в сосуде объемом V при температуре T, можно представить в виде

$$w_N(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \ldots, \vec{p}_N, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N, T) = f_N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N) \prod_{i=1}^{N} w^{(3)}(\vec{p}_i), \qquad (10.1)$$

где $w^{(3)}(\vec{p}_i)$ — распределение Максвелла (8.1), а

$$f_N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N) = Q_N^{-1} \exp\left(-\frac{1}{kT}\left[\sum_{i=1}^{N} U_0(\vec{r}_i) + \sum_{1 \le i < j \le N} \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)\right]\right). \qquad (10.2)$$

Здесь k — постоянная Больцмана, U_0 — потенциальная энергия частицы во внешнем поле, $\Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$ — потенциальная энергия взаимодействия частиц с номерами i и j, положение которых задается векторами $\vec{r}_i$ и $\vec{r}_j$. В (10.2) входит также конфигурационный интеграл

$$Q_N = \int \exp\left(-\frac{1}{kT}\left[\sum_{i=1}^{N} U_0(\vec{r}_i) + \sum_{1 \le i < j \le N} \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)\right]\right) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \ldots d\vec{r}_N. \qquad (10.3)$$

Формулы (10.1) — (10.3) позволяют с помощью соотношений (7.10) и (7.11) вычислить свободную энергию F одноатомного газа:

$$\begin{aligned} F &= -kT \ln\{[(2\pi\hbar)^{3N} N!]^{-1} (2\pi mkT)^{3N/2} Q_N\} = \\ &= -kTN\{1 + \ln[V(2\pi mkT)^{3/2} / N(2\pi\hbar)^3]\} - kT \ln[Q_N / V^N]. \end{aligned} \qquad (10.4)$$

Слагаемое $-kT \ln[Q_N / V^N]$ в формуле (10.4) обусловлено взаимодействием частиц. В ряде случаев его удается легко найти, введя равновесные функции распределения f_S, связанные с f_N простыми соотношениями:

$$f_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_S) = V^S \int f_N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N) d\vec{r}_{S+1}, \vec{r}_{S+2}, \ldots, \vec{r}_N, \qquad (10.5)$$

где $S = 1, 2, 3, \ldots$, и удовлетворяющие условию нормировки:

$$V^{-S} \int f_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_S) d\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_S = 1. \qquad (10.6)$$

Эти функции являются решением бесконечной цепочки интегро-дифференциальных уравнений:

$$\frac{\partial f_1(\vec{r}_1)}{\partial \vec{r}_1} + \frac{1}{kT} \frac{\partial U_0(\vec{r}_1)}{\partial \vec{r}_1} f_1(\vec{r}_1) = -\frac{N}{VkT} \int \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_1} f_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2, \qquad (10.7)$$

$$\begin{aligned} &\frac{\partial f_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\partial \vec{r}_{1,2}} + \frac{1}{kT} \frac{\partial U_0(\vec{r}_{1,2})}{\partial \vec{r}_{1,2}} f_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \frac{1}{kT} \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_{1,2}} f_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \\ &= -\frac{N}{VkT} \int \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_{1,2} - \vec{r}_3|)}{\partial \vec{r}_{1,2}} f_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) d\vec{r}_3, \end{aligned} \qquad (10.8)$$

....

которую можно получить, пользуясь формулами (10.2) и (10.5) (см. пример 10.1). В правой части (10.7) находится слагаемое, содержащее $f_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, уравнение для $f_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, в свою очередь, содержит $f_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$, а уравнение для $f_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$ — $f_4(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \vec{r}_4)$ и т.д. При решении уравнений (10.7), (10.8) в качестве граничных условий используются условия нормировки (10.6), а также принимается во внимание, что при $|\vec{r}_i - \vec{r}_j| \to \infty$ частицы становятся независимыми. Преимущества бесконечной цепочки уравнений проявляются при применении приближенных методов решения.

Если рассматриваемый газ разряжен, т.е. параметр плотности $\varepsilon = N r_0^3 / V << 1$, где r_0 — характерный масштаб, на котором происходит эффективное взаимодействие частиц, то слагаемые в правой части (10.7) и (10.8) имеют порядок ε и решение цепочки уравнений можно искать методом теории возмущений. Подставляя в (10.7), (10.8) f_S в виде ряда $f_S = f_S^{(0)} + \varepsilon f_S^{(1)} + \varepsilon^2 f_S^{(2)} + \ldots$ и приравнивая члены, имеющие одинаковый порядок по ε, получаем:

$$\partial f_1^{(0)}(\vec{r}_1) / \partial \vec{r}_1 + (\partial U_0(\vec{r}_1) / \partial \vec{r}_1) f_1^{(0)}(\vec{r}_1) / kT = 0,$$

$$\frac{\partial f_1^{(1),(2)}(\vec{r}_1)}{\partial \vec{r}_1} + \frac{1}{kT} \frac{\partial U_0(\vec{r}_1)}{\partial \vec{r}_1} f_1^{(1),(2)}(\vec{r}_1) = -\frac{N}{VkT} \int \frac{\partial \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}{\partial \vec{r}_1} f_2^{(0),(1)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2,$$

$$\frac{\partial f_2^{(0)}(\vec r_1,\vec r_2)}{\partial \vec r_{1,2}}+\frac{1}{kT}\frac{\partial U_0(\vec r_{1,2})}{\partial \vec r_{1,2}}f_2^{(0)}(\vec r_1,\vec r_2)+\frac{1}{kT}\frac{\partial \Phi(|\vec r_1-\vec r_2|)}{\partial \vec r_{1,2}}f_2^{(0)}(\vec r_1,\vec r_2)=0.$$

$$\frac{\partial f_2^{(1),(2)}(\vec r_1,\vec r_2)}{\partial \vec r_{1,2}}+\frac{1}{kT}\frac{\partial U_0(\vec r_{1,2})}{\partial \vec r_{1,2}}f_2^{(1),(2)}(\vec r_1,\vec r_2)+\frac{1}{kT}\frac{\partial \Phi(|\vec r_1-\vec r_2|)}{\partial \vec r_{1,2}}f_2^{(1),(2)}(\vec r_1,\vec r_2)=$$

$$=-\frac{N}{VkT}\int\frac{\partial \Phi(|\vec r_{1,2}-\vec r_3|)}{\partial \vec r_{1,2}}f_3^{(0),(1)}(\vec r_1,\vec r_2,\vec r_3)d\vec r_3.$$

....

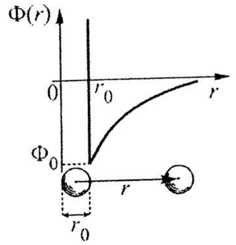

рис. 10.1

Решение этих уравнений не вызывает затруднений. Например, если $\Phi(|\vec r_1-\vec r_2|)\equiv\Phi(|\vec r|)$, а $\Phi(r)$ имеет вид, показанный на рис. 10.1, причем $\Phi_0 << kT$, то $f_1^{(0)}(\vec r_1)=1$, а $f_2^{(0)}(\vec r_1,\vec r_2)=\exp(-\Phi(|\vec r_1-\vec r_2|/kT)$ при $U_0(\vec r_i)\equiv 0$ (см. пример 10.2).

Примеры решения задач

Пример 10.1. Пользуясь формулами (10.2) и (10.5), получить цепочку уравнений для последовательности функций f_S.

Решение. Продифференцируем (10.2) по $\vec r_1$

$$\frac{\partial f_N}{\partial \vec r_1}=-\frac{1}{kT}\frac{\partial U_0(\vec r_1)}{\partial \vec r_1}f_N-\frac{1}{kT}\sum_{j=2}^{N}\frac{\partial \Phi(|\vec r_1-\vec r_j|)}{\partial \vec r_1}f_N, \qquad (10.9)$$

умножим полученную частную производную на V и проинтегрируем по $d\vec r_2 d\vec r_3\ldots d\vec r_N$. С учетом определений f_1 и f_2 в результате получим

$$\frac{\partial f_1(\vec r_1)}{\partial \vec r_1}+\frac{1}{kT}\frac{\partial U_0(\vec r_1)}{\partial \vec r_1}f_1(\vec r_1)=-\frac{1}{VkT}\int\sum_{j=2}^{N}\frac{\partial \Phi(|\vec r_1-\vec r_j|)}{\partial \vec r_1}f_2(\vec r_1,\vec r_j)d\vec r_j . \qquad (10.10)$$

Второй интеграл ($j=3$), третий ($j=4$) и последующие интегралы в правой части (10.10) легко сводятся к первому ($j=2$) после замены переменной $\vec r_j$ на $\vec r_2$. Всего таких слагаемых $N-1$, и поэтому (10.10) принимает вид:

$$\frac{\partial f_1}{\partial \vec r_1}+\frac{1}{kT}\frac{\partial U_0(\vec r_1)}{\partial \vec r_1}f_1=-\frac{(N-1)}{VkT}\int\frac{\partial \Phi(|\vec r_1-\vec r_2|)}{\partial \vec r_1}f_2(\vec r_1,\vec r_2)d\vec r_2 . \qquad (10.11)$$

Так как число частиц очень велико, то $N-1\approx N$ и (10.11) переходит в (10.7). Чтобы вывести первое уравнение (10.8), умножим (10.9) на V^2 и проинтегрируем по $d\vec r_3\ldots d\vec r_N$. С учетом определений f_2 и f_3 получим

$$\frac{\partial f_2(\vec r_1,\vec r_2)}{\partial \vec r_1}+\frac{1}{kT}\frac{\partial U_0(\vec r_1)}{\partial \vec r_1}f_2(\vec r_1,\vec r_2)=-\frac{1}{kT}\frac{\partial \Phi(|\vec r_1-\vec r_2|)}{\partial \vec r_1}f_2(\vec r_1,\vec r_2)-$$
$$-\frac{1}{VkT}\int\sum_{j=3}^{N}\frac{\partial \Phi(|\vec r_1-\vec r_j|)}{\partial \vec r_1}f_3(\vec r_1,\vec r_j)d\vec r_j . \qquad (10.12)$$

Аналогично второй ($j=4$), третий и последующие интегралы в правой части последней формулы легко сводятся к первому после замены переменной $\vec r_j$ на $\vec r_3$. Таких слагаемых $N-2$. В результате (10.12) принимает вид:

$$\frac{\partial f_2(\vec r_1,\vec r_2)}{\partial \vec r_1}+\frac{1}{kT}\frac{\partial U_0(\vec r_1)}{\partial \vec r_1}f_2(\vec r_1,\vec r_2)=-\frac{1}{kT}\frac{\partial \Phi(|\vec r_1-\vec r_2|)}{\partial \vec r_1}f_2(\vec r_1,\vec r_2)-$$
$$-\frac{N-2}{VkT}\int\frac{\partial \Phi(|\vec r_1-\vec r_3|)}{\partial \vec r_1}f_3(\vec r_1,\vec r_2,\vec r_3)d\vec r_3 . \qquad (10.13)$$

Считая $N-2\approx N$, получим из (10.13) первое из уравнений (10.8). Для нахождения второго уравнения необходимо продифференцировать (10.2) по $\vec r_2$ и выполнить аналогичные преобразования.

Пример 10.2. В приближении разреженного газа ($\varepsilon=Nr_0^3/V<<1$) найти двухчастичную функцию распределения в нулевом приближении по ε, если $\Phi(r)$ имеет вид, показанный на рис. 10.1, причем $\Phi_0<<kT$, а внешние поля отсутствуют.

Решение. При $U_0=0$ уравнение для $f_2^{(0)}$ принимает вид:

$$\frac{\partial f_2^{(0)}(\vec r_1,\vec r_2)}{\partial \vec r_{1,2}}+\frac{1}{kT}\frac{\partial \Phi(|\vec r_1-\vec r_2|)}{\partial \vec r_{1,2}}f_2^{(0)}(\vec r_1,\vec r_2)=0 . \qquad (10.14)$$

Интегрируя (10.14), получаем: $f_2^{(0)}(\vec r_1,\vec r_2)=C\exp[-\Phi(|\vec r_1-\vec r_2|)/kT]$, где константа C находится из условия нормировки

$$1 = CV^{-2} \iint \exp[-\Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)/kT] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 . \qquad (10.15)$$

Переходя в (10.15) к переменным $\vec{r}_1$, $r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$, φ, θ и осуществляя интегрирование по $\vec{r}_1$, а также по полярному и азимутальному углам φ и θ, получаем

$$1 = \frac{C}{V}\int_0^\infty \exp\left[-\frac{\Phi(r)}{kT}\right] 4\pi r^2 dr = \frac{C}{V}\int_0^\infty \left\{1 + \left[\exp\left[-\frac{\Phi(r)}{kT}\right] - 1\right]\right\} 4\pi r^2 dr = C +$$

$$+ \frac{4\pi C}{V}\int_0^\infty \left\{\exp\left[-\frac{\Phi(r)}{kT}\right] - 1\right\} r^2 dr = C + \frac{4\pi C}{V}\int_0^{r_0} \left\{\exp\left[-\frac{\Phi(r)}{kT}\right] - 1\right\} r^2 dr +$$

$$+ \frac{4\pi C}{V}\int_{r_0}^\infty \left\{\exp\left[-\frac{\Phi(r)}{kT}\right] - 1\right\} r^2 dr \approx C\left(1 - \frac{4\pi r_0^3}{3V} + \frac{4\pi}{V}\int_{r_0}^\infty \frac{|\Phi(r)|}{kT} r^2 dr\right).$$

При записи последней формулы учтено, что при $r < r_0$ $\exp[-\Phi(r)/kT] = 0$ (см. рис. 10.1), а в разложении экспоненты в ряд по малому параметру $|\Phi(r)|/kT$ при $r > r_0$ оставлено только линейное слагаемое. Также принято во внимание, что функция $\Phi(r)$ очень быстро стремится к нулю (может считаться равной нулю на расстояниях, больших, чем три-пять r_0). Так как $r_0^3/V << 1$, то второе и третье слагаемые в последней скобке последней формулы намного меньше единицы. Следовательно, $C = 1$ и $f_2^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \exp[-\Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)/kT]$.

Пример 10.3. Найти связанную с взаимодействием частиц поправку F_1 к выражению для свободной энергии газа, состоящего из N одинаковых бесструктурных классических частиц, находящихся в сосуде объемом V при температуре T в отсутствие внешних полей, если ее потенциальная энергия $\Phi(r)$ известна.

Решение. Введем функцию параметра λ

$$\widetilde{Q}_N(\lambda) = \int \exp[-\lambda \sum_{1 \le i < j \le N} \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)/kT] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \ldots d\vec{r}_N \qquad (10.16)$$

$(0 \le \lambda \le 1)$ и заметим, что при $U_0 \equiv 0$ ее значения при $\lambda = 1$ и $\lambda = 0$ соответственно равны: $\widetilde{Q}_N(\lambda = 1) = Q_N$ и $\widetilde{Q}_N(\lambda = 0) = V^N$.

Связанное с взаимодействием частиц слагаемое в формуле (10.4) можно записать в виде:

$$F_1 = -kT \ln[Q_N / V^N] = -kT \int_0^1 d\lambda \frac{\partial}{\partial\lambda} \ln \widetilde{Q}_N(\lambda) = -kT \int_0^1 \frac{d\lambda}{\widetilde{Q}_N(\lambda)} \frac{\partial \widetilde{Q}_N(\lambda)}{\partial\lambda} . \qquad (10.17)$$

Подставим (10.16) в (10.17)

$$F_1 = \int_0^1 \frac{d\lambda}{\widetilde{Q}_N(\lambda)} \int \sum_{1 \le i < j \le N} \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \exp\left[-\frac{\lambda}{kT} \sum_{1 \le i < j \le N} \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)\right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \ldots d\vec{r}_N ,$$

и поменяем в получившемся выражении местами суммирование и интегрирование по пространственным координатам. В итоге получим, что

$$F_1 = \sum_{1 \le i < j \le N} \int_0^1 \frac{d\lambda}{\widetilde{Q}_N(\lambda)} \int \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \exp\left[-\frac{\lambda}{kT} \sum_{1 \le i < j \le N} \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)\right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \ldots d\vec{r}_N .$$

Функция $\widetilde{Q}_N^{-1}(\lambda) \exp[-\lambda \sum_{1 \le i < j \le N} \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|/kT)]$ является N-частичной функцией распределения $f_N(\lambda, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots \vec{r}_N)$, в которой масштаб измерения потенциальной энергии взаимодействия изменен в λ раз (сравните с (10.2) при $U_0 \equiv 0$). Поэтому в выражении для F_1 каждое из $N(N-1)/2$ слагаемых легко преобразовать к виду $V^{-2} \int_0^1 d\lambda \int \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) f_2(\lambda, \vec{r}_i - \vec{r}_j) d\vec{r}_i \vec{r}_j$, где $f_2(\lambda, \vec{r}_1 - \vec{r}_2)$ — двухчастичная функция распределения, в которой $\Phi(r)$ заменена на $\lambda\Phi(r)$. В итоге формула (10.17) для F_1 принимает вид

$$F_1 = (N^2 / 2V^2) \int_0^1 d\lambda \int \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) f_2(\lambda, \vec{r}_1 - \vec{r}_2) d\vec{r}_1 \vec{r}_2 . \qquad (10.18)$$

При записи (10.18) мы воспользовались тем, что $N >> 1$. Переходя в (10.18) к переменным $\vec{r}_1$, $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$, а затем к сферическим координатам r, φ, θ и осуществляя интегрирование по $\vec{r}_1$, φ и θ, окончательно получаем

$$F_1 = (2\pi N^2 / V)\int_0^1 d\lambda \int_0^\infty r^2 dr \Phi(r) f_2(\lambda, r) . \qquad (10.19)$$

Пример 10.4. В нулевом приближении по параметру плотности найти поправки к свободной энергии и энтропии, а также уравнение состояния для газа, состоящего из N одинаковых бесструктурных классических частиц, находящихся в сосуде объемом V при температуре T в отсутствие внешних полей. Потенциальная энергия взаимодействия частиц $\Phi(r)$ имеет вид, показанный на рис. 10.1, причем $\Phi_0 << kT$.

Решение. Подставляя двухчастичную функцию распределения $f_2^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \exp[-\Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)/kT)$ в (10.19) и проводя интегрирование по аналогии с примером 10.2, получаем

$$F_1 = \frac{2\pi N^2}{V}\int_0^1 d\lambda \int_0^\infty r^2 dr \Phi(r) \exp\left(-\frac{\lambda\Phi(r)}{kT}\right) = -\frac{2\pi kTN^2}{V}\int_0^\infty \left\{\exp\left[-\frac{\Phi(r)}{kT}\right] - 1\right\} r^2 dr =$$

$$-\frac{2\pi kTN^2}{V}\int_0^{r_0} \left\{\exp\left[-\frac{\Phi(r)}{kT}\right] - 1\right\} r^2 dr - \frac{2\pi kTN^2}{V}\int_{r_0}^\infty \left\{\exp\left[-\frac{\Phi(r)}{kT}\right] - 1\right\} r^2 dr = \qquad (10.20)$$

$$= \frac{2\pi kTN^2 r_0^3}{3V} - \frac{2\pi N^2}{V}\int_{r_0}^\infty r^2 |\Phi(r)|\, dr = (kTN^2/V)[\widetilde{b} - \widetilde{a}/kT],$$

где $\widetilde{b} = 2\pi r_0^3/3$, а $\widetilde{a} = 2\pi \int_{r_0}^\infty |\Phi(r)| r^2 dr$. С учетом (10.20) выражение для свободной энергии (10.4) принимает вид:

$$F = -kTN\{1 + \ln[V(2\pi mkT)^{3/2} / N(2\pi\hbar)^3]\} + (kTN^2/V)[\widetilde{b} - \widetilde{a}/kT] . \qquad (10.21)$$

Энтропия S и давление p находятся с помощью формул (3.6):

$$S = -(\partial F/\partial T)_V = kN\{5/2 + \ln[V(2\pi mkT)^{3/2} / N(2\pi\hbar)^3] - N\widetilde{b}/V\} ,$$

$$p = -(\partial F/\partial V)_T = (NkT/V)[1 + N(\widetilde{b} - \widetilde{a}/kT)/V] . \qquad (10.22)$$

Заметим, что энтропия рассмотренного газа меньше энтропии идеального газа для одних и тех же ν, V и T, так как его молекулы занимают некоторый объем и неопределенность в их расположении меньше,

чем у идеального газа. Интересно также сравнить (10.22) с уравнением Ван-дер-Ваальса (4.1), которое, если плотность газа мала ($b/V << 1$), можно представить в виде

$$p = \frac{\nu k N_A T}{V - \nu b} - \frac{\nu^2 a}{V^2} \approx \frac{kNT}{V}\left(1 + \frac{\nu b}{V}\right) - \frac{\nu^2 a}{V^2} . \qquad (10.23)$$

Видно, что в этом случае $a = N_A^2 \widetilde{a}$, а $b = N_A \widetilde{b}$, где N_A – число Авогадро.

Задание для самостоятельной работы

10.5. Для произвольного вида потенциальной энергии $\Phi(r)$ взаимодействия двух бесструктурных частиц (см. § 4) вычислить внутреннюю энергию и давление равновесного газа, находящегося в объеме V при температуре T. Полное число частиц N.

10.6. Найти решение уравнения для одночастичной функции распределения в нулевом приближении по параметру плотности. Потенциальная энергия частицы во внешнем поле $U_0(\vec{r})$.

10.7. Для разреженного газа вывести уравнения для трехчастичной функции $f_3^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$ в нулевом приближении по параметру плотности $\varepsilon = Nr_0^3/V << 1$ и найти их решение в отсутствие внешних полей.