

А. Е. ГЛАУБЕРМАН и И. Р. ЮХНОВСКИЙ

О „СУПЕРПОЗИЦИОННОЙ“ АППРОКСИМАЦИИ В ТЕОРИИ СИСТЕМ
ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ЧАСТИЦ

(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 24 X 1953)

Система взаимодействующих частиц в состоянии статистического равновесия может быть описана последовательностью функций распределения $F_{a_1 \dots a_s}(q_1 \dots q_s)$, удовлетворяющих уравнениям Боголюбова

$$\frac{\partial F_{a_1 \dots a_s}}{\partial q_{a_1}^\alpha} + \frac{1}{\Theta} \frac{\partial}{\partial q_{a_1}^\alpha} \left\{ \sum_{1 \leq i < j \leq s} \Phi_{a_i a_j} (|q_{a_i} - q_{a_j}|) + \sum_{1 \leq i \leq s} \Phi_{a_i}(q_{a_i}) \right\} F_{a_1 \dots a_s} + \\ + \frac{1}{\Theta \nu} \sum n_{a_{s+1}} \int F_{a_1 \dots a_{s+1}} \frac{\partial \Phi_{a_1 a_{s+1}}}{\partial q_{a_1}^\alpha} dq_{a_{s+1}}, \quad (1)$$

записанным для случая наличия внешнего поля. Индексы a_1, \dots, a_s указывают сорт частиц; q^α при $\alpha = 1, 2, 3$ обозначают соответствующие пространственные координаты частицы.

Строгое решение системы (1) для ряда случаев построено Н. Н. Боголюбовым при помощи разработанных им разложений по степеням малого параметра. Приближенный метод может быть основан также на так называемой „суперпозиционной“ аппроксимации, которая, например, для тернарной функции распределения F_{abc} означает

$$F_{abc} = F_{ab} F_{bc} F_{ca}. \quad (2)$$

В связи с этим возникает необходимость оценки границ применимости этой аппроксимации.

Будем рассматривать в дальнейшем системы заряженных частиц (ионов) при условии электрической нейтральности системы в целом. В (1) рассматривалась система заряженных частиц без учета короткодействующих сил и было получено нулевое приближение для $F_{a_1 \dots a_s}$. Учет короткодействующих сил в форме, рассмотренной в (2,3), позволяет построить более высокие приближения. Вывод общей формулы для определения любого приближения функции $F_{a_1 \dots a_s}$ позволяет, в частности, произвести оценку границ применимости аппроксимации.

§ 1. Рассмотрим систему при отсутствии внешних сил. Взаимодействие между ионами будем описывать взаимным потенциалом

$$\Phi = e_a e_b \varphi(r_{ab}), \quad (3)$$

где e_a и e_b — заряды частиц сортов a и b , а $\varphi(r)$ — функция, удовлетворяющая условиям (3)

$$\varphi(r) \rightarrow 0 \text{ как } \frac{1}{r} \text{ при } r \rightarrow \infty; \quad \varphi(r) \rightarrow \text{const} < +\infty \text{ при } r \rightarrow 0. \quad (4)$$

§ 2. Проведем теперь вычисление высших приближений для бинарной функции, используя (9) двумя путями: методом точных разложений по Боголюбову и при помощи разложений с применением аппроксимации (2); сравнение результатов дает возможность оценки границ применимости аппроксимации (2).

В методе точных разложений задача отыскания приближения заданного порядка для функции распределения комплекса фиксированного числа молекул связана с определением приближения на единицу низшего порядка для функций комплексов, число частиц в которых больше на единицу. Таким образом, для определения g_{ab}^1 нужно найти g_{abc}^0 и т. д.*. Выполнение соответствующих вычислений является скорее кропотливым, чем сложным. Решения имеют вид:

$$g_{abc}^0 = g_{ab}^0 g_{ac}^0 + g_{bc}^0 g_{ac}^0 + \sum_c n_c \int g_{da}^0 g_{db}^0 g_{dc}^0 dq_d, \quad (13)$$

$$g_{ab}^1 = \frac{1}{2!} g_{ab}^{02} + \frac{1}{2!} \sum_c n_c \int g_{ac}^{02} g_{cb}^0 dq_c + \frac{1}{2!} \sum_c n_c \int g_{ac}^0 g_{cb}^{02} dq_c + \\ + \frac{1}{2!} \sum_{c,d} n_c n_d \int g_{ad}^0 g_{dc}^{02} g_{cb}^0 dq_c dq_d; \quad (14)$$

первое слагаемое в (14) представляет собой соответствующий член в разложении $e^{vg_{ab}^0}$ в ряд по степеням vg_{ab}^0 , а остальные три члена — это корреляционные интегралы, описывающие в соответствующем приближении влияние произвольной третьей частицы (первые два) на вероятность заданного расположения двух избранных частиц a и b , последний интеграл аналогично описывает влияние третьей и четвертой частиц. Назовем $\frac{1}{2!} \sum_c n_c \int g_{ac}^{02} g_{cb}^0 dq_c$ двойной корреляцией частиц a и b нулевого порядка (порядок корреляции будет определяться суммой всех верхних индексов в подинтегральном выражении);

$$\frac{1}{2!} \sum_{c,d} n_c n_d \int g_{ad}^0 g_{dc}^{02} g_{cb}^0 dq_c dq_d$$

— четверной корреляцией нулевого порядка частиц a и b и т. д.

Для частного случая бинарной системы (например для симметричных электролитов)

$$g_{ab}^1 = \frac{1}{2!} g_{ab}^{12}, \quad (15)$$

так как корреляционные интегралы исчезают в первом приближении вследствие условий нейтральности, они, однако, присутствуют во втором приближении g_{ab}^2 и т. д.

Для приближенных разложений на основе применения аппроксимации (2) получаются следующие решения:

$$F_{ab}^1 = \frac{1}{2!} F_{ab}^{02} + \frac{1}{2!} \sum_c n_c \int F_{ac}^0 F_{cb}^{02} dq_c - \sum_c n_c \int F_{bc}^0 \left\{ \int_{\infty}^r \frac{d\psi_{ac}}{dr} F_{ac}^0(r) dr \right\} dq_c - \\ - \sum_{c,d} n_c n_d \int F_{ad}^0 \left\{ \int_{\infty}^r \frac{d\psi_{ac}}{dr} F_{dc}^0(r) dr \right\} F_{cb}^0 dq_c dq_d, \quad (16)$$

причем, в отличие от точных разложений, для аппроксимированных формул мы употребляем обозначения, принятые в (3). Отметим, что

* В точных разложениях мы сохраним обозначения, принятые в (1).

$F_{ab}^0 = g_{ab}^0$, отличие начинается в общем случае с первого приближения* $F_{ab}^1 \neq g_{ab}^1$ (для симметричных электролитов $F_{ab}^1 = g_{ab}^1$, но $F_{ab}^2 \neq g_{ab}^2$).

§ 3. Из формул (14) и (16) следует, что

$$\Delta = g_{ab}^1 - F_{ab}^1 = \sum_c n_c \int g_{bc}^0 \left\{ \int_{\infty}^r \frac{d}{dr} (g_{ac}^0 - \psi_{ac}) g_{ac}^0 dr \right\} dq_c + \\ + \sum_{c,d} n_c n_d \int g_{ad} g_{cb}^0 \left\{ \int_{\infty}^r \frac{d}{dr} (g_{dc}^0 - \psi_{dc}) g_{dc}^0 dr \right\} dq_c dq_d; \quad (17)$$

таким образом, если**

$$\frac{d}{dr} (g_{ac}^0 + \psi_{ac}) = \frac{d}{dr} \sum_d n_d \int \psi_{ad} g_{dc}^0 dq_d \approx 0,$$

то $\Delta \approx 0$. Для малых концентраций это приближенное равенство выполняется и, следовательно, $\Delta \approx 0$. С возрастанием концентрации рассматриваемая производная растет, и когда $\frac{d}{dr} (g_{ac}^0 + \psi_{ac})$ становится порядка $\frac{d}{dr} g_{ac}^0$, то Δ становится равным сумме тройной и четверной корреляций.

Можно показать, что, начиная с некоторого значения концентрации, корреляционные интегралы третьего порядка приобретают порядок величины g_{ab}^2 . Если при этих концентрациях имеет место соотношение

$$\frac{d}{dr} (g_{ac}^0 + \psi_{ac}) \sim \frac{d}{dr} g_{ac}^0, \quad (18)$$

то пользоваться суперпозиционной аппроксимацией нельзя.

В действительности (18) имеет место задолго до того, как корреляционный интеграл становится значительным по величине.

Таким образом, аппроксимация (2) применима лишь для концентраций, при которых корреляционные интегралы малы, иначе говоря, до тех пор, пока можно ограничиться нулевым приближением к бинарной функции распределения.

В случае потенциала $\Phi(r) = \frac{e^2}{r} (1 - e^{-\alpha r})$, качественно учитывающего силы отталкивания, область применимости суперпозиционной аппроксимации ограничена концентрациями $< 0,01$ мол/л.

Очевидно, что в случае незаряженных частиц, взаимодействующих только по закону короткодействующих сил, суперпозиционная аппроксимация должна иметь сравнительно широкие пределы применимости, однако только исследование, подобное приведенному, может указать на применимость ее в теории жидкостей.

Поступило
7 IX 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, 1946. ² А. Д. Глауберман, ДАН, 78, № 5, 883 (1951). ³ А. Е. Глауберман, И. Р. Юхновский, ЖЭТФ, 22, в. 5, 562 (1952).

* Это обстоятельство отмечалось Н. Н. Боголюбовым (1).

** К формуле (17) можно притти, рассматривая правые части соответствующих уравнений в связи с формулой (9). При помощи формулы (9) разрешается уравнение для разности между «точной» и аппроксимированной функциями первого приближения Δ .