Доклады Академии Наук СССР
1954. Том XCV, № 4

ФИЗИКА

Д. Н. ЗУБАРЕВ

ВЫЧИСЛЕНИЕ КОНФИГУРАЦИОННЫХ ИНТЕГРАЛОВ ДЛЯ СИСТЕМЫ ЧАСТИЦ С КУЛОНОВСКИМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 19 I 1954)

Вычисление конфигурационного интеграла для системы частиц с кулоновским взаимодействием (электролиты, ионизованный газ, электронный газ в компенсирующем поле) сталкивается с известными трудностями. Метод разложения по степеням плотности Урселла — Майера здесь неприложим, так как соответствующие интегралы расходятся. Поэтому для вычисления свободной энергии системы с кулоновским взаимодействием привлекаются дополнительные физические соображения о взаимном экранировании полей ионов противоположного знака (теория Дебая). Эта теория приводит к разумным результатам, однако она является заведомо приближенной. Например, если учесть высшие члены в разложении распределения Больцмана, которое возникает в поле вокруг данного иона, то ионные атмосферы не будут аддитивны, и приближение Дебая теряет силу. По сравнению с дебаевским методом значительно более последователен метод вычисления термодинамических функций ионизованного газа, предложенный Н. Н. Боголюбовым в его монографии, основанной на специфических разложениях функции распределения [1].

Мы изложим метод вычисления конфигурационных интегралов для системы с кулоновским взаимодействием, основанный на введении «лишних», коллективных переменных. Идея этого метода принадлежит Н. Н. Боголюбову.

Зависящая от взаимодействия часть суммы состояния для реального газа с потенциалом взаимодействия между частицами $\Phi(|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|)$ имеет вид:

$$Q_N=\int\ldots\int\exp\left\{-\frac{1}{2\theta}\sum_{i\neq j}\Phi(|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|)\right\}d\mathbf{r}_1\ldots d\mathbf{r}_N\quad(\theta=kT),\tag{1}$$

где $d\mathbf{r}_i$ есть элемент объема $dx_i\,dy_i\,dz_i$.

Введем, наряду с координатами отдельных частиц $\mathbf{r}_j$, как бы «лишние» переменные $\rho_{\mathbf{k}}$ — фурье-компоненты оператора плотности

$$\rho_{\mathbf{k}}=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{j=1}^{N}e^{-i\,(\mathbf{k}\mathbf{r}_j)},\quad \rho_{\mathbf{k}}^{+}=\rho_{-\mathbf{k}}\tag{2}$$

($\mathbf{k}\neq0$, так как $\rho_0=\sqrt{N}=\mathrm{const}$).

Разложим потенциальную энергию взаимодействия между частицами в ряд Фурье

$$\Phi(r)=\sum_{k}\frac{\nu(k)}{v}\,e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r}_j)}.\tag{3}$$

Энергию взаимодействия между частицами выразим через переменные $\rho_{\mathbf{k}}$:

$$\frac{1}{2}\sum_{j_1\neq j_2}\Phi(|\mathbf{r}_{j_1}-\mathbf{r}_{j_2}|)=\sum_{\mathbf{k}}\frac{N}{2v}\nu(k)\rho_{\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{k}}+\frac{N^2}{2v}\nu(0)-\sum_{\mathbf{k}}\frac{N}{2v}\nu(k) \qquad (4)$$

(для системы с кулоновским взаимодействием в поле с компенсирующим зарядом $\nu(0)=0$).

Выражение для энергии взаимодействия (4) удобно в том отношении, что оно позволяет факторизовать конфигурационный интеграл (1). Перейдем в конфигурационном интеграле от переменных $\mathbf{r}_1\ldots\mathbf{r}_N$ к переменным $\mathbf{r}_1\ldots\mathbf{r}_N\ldots\rho_{\mathbf{k}_i}$. Поскольку новые переменные не являются независимыми, а связаны между собой соотношениями (2), это нужно учесть, вводя в подинтегральное выражение произведение соответствующих дельта-функций.

Для конфигурационного интеграла получим выражение:

$$Q_N=\exp\left\{-\frac{N^2\nu(0)}{2v\theta}+\frac{1}{2\theta}\sum_k\frac{N}{v}\nu\ k)\right\}\times$$

$$\times\int\ldots\int\exp\left\{-\frac{1}{2\theta}\sum_k\frac{N}{v}\nu(k)\rho_{\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{k}}\right\}D(\ldots\rho_{\mathbf{k}}\ldots)\ldots(d\rho_{\mathbf{k}}^c\,d\rho_{\mathbf{k}}^s)'\ldots, \qquad (5)$$

где

$$D(\ldots\rho_{\mathbf{k}}\ldots)=\int\ldots\int\prod_{\mathbf{k}}{}'\delta\left(\rho_{\mathbf{k}}^c-\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_j\cos(\mathbf{k}\,\mathbf{r}_j)\right)\delta\left(\rho_{\mathbf{k}}^s-\right.$$

$$\left.-\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_j\sin(\mathbf{k}\mathbf{r}_j)\right)d\mathbf{r}_1\ldots d\mathbf{r}_N,$$

$$\rho_{\mathbf{k}}=\rho_{\mathbf{k}}^c+i\rho_{\mathbf{k}}^s,\qquad \rho_{\mathbf{k}}^c=\rho_{-\mathbf{k}}^c\qquad \rho_{\mathbf{k}}^s=-\rho_{-\mathbf{k}}^s; \qquad (6)$$

знак $'$ означает, что в суммах и произведениях нужно учитывать не все направления $\mathbf{k}$, а только лежащие в какой-нибудь одной полусфере, так как на $\rho^c_{\mathbf{k}}$, $\rho^s_{\mathbf{k}}$ наложены дополнительные условия. Функция $D(\ldots\rho_{\mathbf{k}}\ldots)$ играет роль якобиана для перехода от переменных $\mathbf{r}_j$ к $\rho_{\mathbf{k}}$. Воспользовавшись интегральным представлением дельта-функций

$$\delta(x)=\int_{-\infty}^{\infty}e^{2\pi ix\omega}\,d\omega, \qquad (7)$$

запишем интеграл (6) в виде

$$D(\ldots\rho_{\mathbf{k}}\ldots)=\int\ldots\int\exp\left[i\pi\sum_k\omega_{\mathbf{k}}\rho_{\mathbf{k}}\right]\left\{\int\exp\left[-\frac{i\pi}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{k}}\omega_{\mathbf{k}}e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r})}\right]d\mathbf{r}\right\}^N(d\omega), \qquad (8)$$

где

$$(d\omega)=\prod_{\mathbf{k}}{}'\left\{d\omega_{\mathbf{k}}^c\,d\omega_{\mathbf{k}}^s\right\},\ \omega_{-\mathbf{k}}^c=\omega_{\mathbf{k}}^c,\quad \omega_{-\mathbf{k}}^s=-\omega_{\mathbf{k}}^s,\ \omega_{\mathbf{k}}=\omega_{\mathbf{k}}^c-i\omega_{\mathbf{k}}^s.$$

Интегрирование по $d\mathbf{r}$ можно выполнить, если разложить экспоненту, стоящую под интегралом, в ряд по $1/\sqrt{N}$. Мы ограничимся тремя членами этого разложения:

$$\frac{1}{v}\int\exp\left\{-\frac{i\pi}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{k}}\omega_{\mathbf{k}}e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r})}\right\}dr=$$

$$=1-\frac{\pi^2}{2N}\sum_{\mathbf{k}}\omega_{\mathbf{k}}\omega_{-\mathbf{k}}+\frac{1}{3!}\left(\frac{i\pi}{\sqrt{N}}\right)^3\sum_{\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2+\mathbf{k}_3=0}\omega_{\mathbf{k}_1}\omega_{\mathbf{k}_2}\omega_{\mathbf{k}_3}.$$

Следовательно,

$$D(\ldots\rho_{\mathbf{k}}\ldots)=\left\{1-\frac{1}{3!\sqrt{N}}\sum_{\substack{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2\mathbf{k}_3\\ \mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2+\mathbf{k}_3=0}}\frac{\partial^3}{\partial\rho_{\mathbf{k}_1}\partial\rho_{\mathbf{k}_2}\partial\rho_{\mathbf{k}_3}}\right\}D_0(\ldots\rho_{\mathbf{k}}\ldots), \tag{9}$$

где

$$D_0(\ldots\rho_{\mathbf{k}}\ldots)=v^N\int\ldots\int\exp\left\{i\pi\sum_{\mathbf{k}}\omega_{\mathbf{k}}\rho_{\mathbf{k}}-\pi^2\sum_{\mathbf{k}}\omega_{\mathbf{k}}\,\omega_{-\mathbf{k}}\right\}(d\omega). \tag{10}$$

Выражение (10) распадается на произведение простых интегралов. Нетрудно убедиться, что

$$D_0(\ldots\rho_{\mathbf{k}}\ldots)=v^N\exp\left[-\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}}\left(\rho_{\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{k}}+\ln\pi\right)\right]. \tag{11}$$

При вычислении конфигурационного интеграла в первом приближении можно заменить функцию $D(\ldots\rho_{\mathbf{k}}\ldots)$ приближенной функцией $D_0(\ldots\rho_{\mathbf{k}}\ldots)$. Тогда

$$Q_N=\exp\left\{-\frac{N^2}{2v\theta}\nu(0)+\frac{1}{2\theta}\sum_{\mathbf{k}}\frac{N}{v}\nu(k)\right\}\times$$

$$\times\int\ldots\int\exp\left\{-\frac{1}{2}\sum\left(\frac{N}{v\theta}\nu(k)+1\right)\rho_{\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{k}}+\ln\pi\right\}\ldots(d\rho_{\mathbf{k}})'\ldots \tag{12}$$

или

$$Q_N=\exp\left\{-\frac{N^2}{2v\theta}\nu(0)\sum_{k}{}'\frac{n\nu(k)}{\theta}\right\}\times$$

$$\times\prod_{k}{}'\int\ldots\int\exp-\left\{\left[\frac{n\nu(k)}{\theta}+1\right]\left[(\rho_{\mathbf{k}}^c)^2+(\rho_{\mathbf{k}}^s)^2\right]+\ln\pi\right\}\ldots d\rho_{\mathbf{k}}^c\,d\rho_{\mathbf{k}}^s.$$

Вычислив интеграл по $d\rho_{\mathbf{k}}^c d\rho_{\mathbf{k}}^s$, найдем

$$Q_N=\exp\left\{-\frac{N^2}{2v\theta}\nu(0)+\sum{}'\frac{n\nu(k)}{\theta}\right\}\prod_{\mathbf{k}}{}'\frac{1}{\frac{n\nu(k)}{\theta}+1}, \tag{13}$$

откуда для дополнительной части свободной энергии, связанной с взаимодействием между частицами, получим

$$F=-\theta\sum_{\mathbf{k}}{}'\left\{\frac{n\nu(k)}{\theta}-\ln\left(\frac{n\nu(k)}{\theta}+1\right)\right\}+\frac{N^2}{2v}\nu(0). \tag{14}$$

Переходя от суммирования по $\mathbf{k}$ к интегрированию заменой

$$\sum_{\mathbf{k}}{}'\to\int\frac{v\,2\pi k^2\,dk}{(2\pi)^3},$$

окончательно для свободной энергии неидеального газа получим

$$F=-\frac{v\theta}{4\pi^2}\int\left\{\frac{n\nu(k)}{\theta}-\ln\left(\frac{n\,\nu(k)}{\theta}+1\right)\right\}k^2\,dk+\frac{N^2}{2v}\nu(0). \tag{15}$$

Применим формулу (15) к электронному газу в компенсирующем поле. Для кулоновского взаимодействия

$$\nu(k)=\frac{4\,\pi e^2}{k^2}. \tag{16}$$

Из условия нейтральности имеем

$$\nu(0)=\int\Phi(r)\,d\mathbf{r}=0.$$

Для свободной энергии получим

$$F = -\frac{v\theta}{4\pi^2}\int\limits_0^\infty \left\{\frac{a^2}{k^2} - \ln\left(\frac{a^2}{k^2}+1\right)\right\} k^2\,dk = -\frac{v\theta}{4\pi^2}\frac{a^3\pi}{3}, \tag{17}$$

где $a^2 = \frac{1}{r_d^2} = \frac{4\pi e^2 n}{\theta}$ (r_d — дебаевский радиус), откуда

$$F = -\frac{2v}{3}\sqrt{\frac{\pi}{\theta}}\,e^3 n^{3/2}. \tag{18}$$

Формула (18) совпадает с добавочной свободной энергией электролита, связанной с кулоновским взаимодействием между ионами в дебаевской теории электролитов.

Таким образом, мы видим, что при помощи введения «лишних» переменных можно избежать расходимости в свободной энергии для системы с кулоновским взаимодействием. Заметим, что для этого не требуется каких-либо новых физических гипотез, подобных дебаевской теории электролитов, все сводится к более корректному вычислению конфигурационных интегралов. Проблема введения «лишних» переменных с математической стороны имеет значительную аналогию с неизмеримо более сложной проблемой элементарных возбуждений в квантово-механических системах из большого числа взаимодействующих частиц, для применения к которым, в сущности, предназначен развиваемый нами метод. «Лишние» переменные, вводимые в систему для упрощения задачи, оказываются коллективными переменными, с которыми связаны колебательные свойства систем из большого числа взаимодействующих частиц [2].

В заключение выражаю благодарность Н. Н. Боголюбову за интерес к работе и ценные дискуссии.

Поступило
19 I 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, М., 1946. [2] Д. Н. Зубарев, ЖЭТФ, 25, 148 (1953).