

УДК 536.75

О НОВОМ МЕТОДЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ*

И. П. Базаров, П. Н. Николаев

(кафедра квантовой статистики и теории поля)

При исследовании статистических систем мы будем исходить из канонического распределения Гиббса [1]

$$D(q_1, q_2, \dots, q_N) = \exp(-U_N/\Theta)/Q_N,$$

$$Q_N = \int \dots \int \exp(-U_N/\Theta) dq_1 \dots dq_N,$$

где U_N — потенциальная энергия системы N частиц, $\Theta = kT$ (T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана), Q_N — конфигурационный интеграл, $q_i = (q_i^1, q_i^2, q_i^3)$, q_i^j — декартовы координаты частиц. Термодинамические свойства системы определяются на основе свободной энергии

$$F_N = -\Theta \ln Z(V, \Theta, N), \quad Z(V, \Theta, N) = Q_N/N!$$

Для широкого класса потенциалов, которыми мы ограничим наше рассмотрение, было показано [2], что в статистическом пределе, когда

$$V \rightarrow \infty, N \rightarrow \infty, V/N = \text{const},$$

$$F_{N \rightarrow} \rightarrow -N(\Theta \varphi(\Theta, v) + O(N^\alpha)) = F - NO(N^\alpha), \quad (1)$$

где

$$\varphi(\Theta, v) = \lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ V \rightarrow \infty \\ V/N = \text{const}}} \frac{\ln [Z(v, \Theta, N)]}{N} = \ln q(\Theta, v), \quad \alpha > 0,$$

причем в качестве V можно взять шар радиусом R и условие $V \rightarrow \infty$ понимать как $R \rightarrow \infty$ [3]. С другой стороны, соотношение (1) является условием, которому должны удовлетворять термодинамические системы, поэтому если мы рассматриваем реальную систему, то она должна обладать свободной энергией, являющейся экстенсивной функцией. Конфигурационный интеграл обладает свойством, определяемым U_N :

$$Q_N > 0, \quad \rho = 1/v < \rho_0, \quad Q_N = 0, \quad \rho \geq \rho_0,$$

где ρ_0 — максимально возможная плотность системы (для системы твердых сфер $\rho_0 = 1/v_0$, где v_0 — объем, приходящийся на одну частицу при плотной упаковке). Так как мы рассматриваем физические свойства системы для $\rho \leq \rho_0$, то удобно представить искомое решение в виде

$$F = -\Theta N \ln q(\Theta, v), \quad (2)$$

$$q(\Theta, v) = \lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ R \rightarrow \infty \\ V/N = \text{const}}} \left[\frac{Q_N(V, N, \Theta)}{N!} \right]^{1/N} \quad (3)$$

* Доложено на Ломоносовских чтениях 15 апреля 1983 г.

В общем случае определение точных значений $q(\Theta, \nu)$ и $Q_N(V, \Theta, N)$ представляет собой чрезвычайно сложную задачу. Поэтому для их нахождения используют различные приближенные методы. Пусть $q_0(\Theta, \nu)$ соответствует основному приближению. Тогда представим (2) в форме

$$F = -\Theta N \ln \frac{q(\Theta, \nu)}{q_0(\Theta, \nu)} + F_0, \quad (4)$$

где

$$F_0 = -\Theta N \ln q_0(\Theta, \nu).$$

Рассмотрим случай систем, для которых функция $\psi = q/q_0$ является аналитической относительно ρ для $\rho < \rho_0$ и в точке ρ_0 имеет нуль порядка α ($\alpha > 0$). То есть при $\rho \rightarrow \rho_0$

$$\Psi = \frac{q(\Theta, \nu)}{q_0(\Theta, \nu)} \rightarrow A(\Theta) (\rho_0 - \rho)^\alpha.$$

Очевидно, что если представить (4) в виде

$$F = -\Theta N \alpha \ln \chi(\Theta, \nu) + F_0, \quad (5)$$

где $\chi(\Theta, \nu) = (q/q_0)^{1/\alpha}$, то под знаком логарифма будет стоять регулярная функция $\chi(\Theta, \nu)$ (для $\rho < \rho_0$), имеющая в точке ρ_0 нуль первого порядка. Несложно видеть, что для $\rho \rightarrow \rho_0$ ряд Тейлора для $\chi(\Theta, \nu)$ сходится быстрее, чем аналогичный ряд для F . Это следует из того, что в выражение для остаточного члена ряда, содержащего n членов для функции F , входит $(n+1)$ -я производная от F , которая имеет порядок $(\rho_0 - \rho)^{-(n+1)}$. В то же время разность точного и приближенного выражений для F при разложении Ψ в ряд Тейлора содержит под знаком логарифма выражение

$$1 + \frac{R_{n+1}(\chi)}{\chi(\Theta, \nu)} = 1 + \bar{R}_{n+1}(\chi), \quad (6)$$

где $R_{n+1}(\chi)$ — остаточный член разложения функции $\chi(\Theta, \nu)$, $\bar{R}_{n+1}(\chi) \sim (\rho_0 - \rho)^{-1}$, причем $R_{n+1}(\chi) \rightarrow 0$ в силу регулярности χ , так что для любого $\rho < \rho_0$ существует такое n , что для $m > n$

$$|\bar{R}_m(\chi)| < \epsilon,$$

где ϵ — сколь угодно малое наперед заданное число. В силу поведения $(n+1)$ -й производной для F аналогичную оценку ряда для этой функции можно сделать при значительно большем числе членов. Следует отметить, что $\rho = \rho_0$ является особой точкой ряда для F . Если α — целое положительное число ($\alpha \geq 2$), то использование соотношения (4) более эффективно, чем разложение для F по степеням плотности, но менее эффективно, чем (5), где разлагается по степеням плотности функция $\chi(\Theta, \nu)$. Это следует из оценки типа (6) для функций $\chi(\Theta, \nu)$ и $\Psi(\Theta, \nu)$, а также для F (при учете в разложении числа членов $m > \alpha$). В случае $\alpha = 1$ соотношения (4) и (5) эквивалентны. В качестве примера использования данного подхода в [4] рассмотрена система твердых стержней. В этом случае $\alpha = 1$ и мы получаем на основе (4) результат, совпадающий с точным значением. Для системы твердых сфер и дисков (трех- и двумерные системы) более эффективно использование (5). В этом случае $\alpha = 3$ и 2 соответ-

ственно. Хотя в двух- и трехмерной системах χ , вообще говоря, не является аналитической во всей области, но особенности появляются при высоких плотностях, так что в их окрестности $\rho - \rho_0$ мало и наше рассмотрение сохраняет силу и в этом случае.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982.
 [2] Рюэль Д. Статистическая механика. Строгие результаты. М.: Мир, 1971.
 [3] Боголюбов Н. Н., Петрина Д. Я., Хапет Б. И. ТМФ, 1969, 1, № 2, с. 251. [4] Базаров И. П., Николаев П. Н. ДАН СССР, 1982, 267, № 6, с. 1344.

Поступила в редакцию 12.05.83

CONTENTS

Galuzo E. V., Kanavets V. I. Experimental research of the wave and oscillation processes in the active resonance nets	3
Mel'nikova O. N., Pyrkin Yu. G., Khundzhua G. G. A note on the cross-section water circulation near a beach in the turbulent bed flow	8
Terentyev E. N. Problems of Mössbauer effect experiments interpretation	12
Ilyushin A. S., Kirilicheva L. A., Perov A. P., Teben'kov Yu. V. The displacement of terbium atoms in crystal lattice of magnetic ordering of intermetallic TbFe ₂	18
Belokurov V. V., Usyukina N. I. A recurrent equation for vertex function in the ladder approximation	23
Bužek V., Grigoriev V. I., Hronek Ya. «Liquidating theorem». Quantum approach	27
Zhitnikova M. N., Chernyshev K. V. On the calculation of nonhomogeneous selfconcording system for one mode guidewaves	33
Melikhova E. M., Kukushkin A. K. Theoretical calculation of photosynthetic energy transfer for different antenna models	38
Korenkova L. M., Letova T. N., Saraeva I. M. The investigation of bubble domain ferrite-garnet films by means of a torque magnetometer	44
Belov K. P., Goryaga A. N., Kokorev A. I. Magnetic transformation order-disorder in high diluted ferrites-spinells	48
Petrova G. P., Solomatin V. S., Shelkovnikov N. K. Stratific investigation of the water scattering properties in the sea active layer	53
Belov K. P., Goryaga A. N., Pronin V. N., Skipetrova L. A. On the paraprocess in the ferrite MnFe ₂ O ₄ at low temperatures	56
Popov A. D. Meson spectra in the five-dimentional theory of gravity, electromagnetism and scalar field	60
Dmitriev P. B. Existence and uniqueness of solution of Vlasov's set of equation in bounded region	66
Balakshy V. I., Nikanorova E. A., Parygin V. N. Phase relations for Bragg diffraction	70
Chuykova N. A. On the transformations of Laplace series under coordinate system rotation	75
Saletskii A. M., Yuzhakov V. I., Primak V. I. Generation properties of multicomponent solutions of dyes by lamp excitation	78
<i>Short communications</i>	
Kostruykova M. O. Specific heat of Fe _x Co _{1-x} Cl ₂ compounds at low temperatures	82
Zhukarev A. S., Matveev A. N. Orientational phase transition of the first kind in thin ferromagnetic films	85
Stankov P. R. The influence of the natural fluctuations of the parameters at the spectral characteristics of the nonlinear oscillators	87
Vorobyev P. A., Zvyagin I. P. Temperature dependence of the conductivity of two-dimensional systems in weak localization regime	90
Bogdanov E. V., Brandt N. B., Fleyshman L. S. Investigation of impact ionization rate in Hg _{0.80} Cd _{0.20} Te alloy	92
Loskutov Yu. M., Skobelev V. V. The one-logarithm field-theoretical asymptotic of the mass operator	95
Minakova I. I., Minina G. P., Sil'nov B. A. Frequency characteristics of the oscillator at the higher-harmonic resonance	97
Bazarov I. P., Nikolaev P. N. On the new method of colculation of free energy	101