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]

$$D(q_1, q_2, ..., q_N) = \exp(-U_N/\Theta)/Q_N,$$
$$Q_N = \int \ldots \int \exp(-U_N/\Theta)\, dq_1 \ldots dq_N,$$

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

$$V \to \infty,\ N \to \infty,\ V/N = \text{const},$$
$$F_N \to -N(\Theta\varphi(\Theta, v) + O(N^{\alpha})) = F - NO(N^{-\alpha}), \tag{1}$$

где

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

причем в качестве V можно взять шар радиусом R и условие $V \to \infty$ понимать как $R \to \infty$ [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:

$$Q_N > 0,\ \rho = 1/v < \rho_0, \qquad Q_N = 0,\ \rho \geqslant \rho_0,$$

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 $\rho \leqslant \rho_0$, то удобно представить искомое решение в виде

$$F = -\Theta N \ln q(\Theta, v), \tag{2}$$

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

* Доложено на Ломоносовских чтениях 15 апреля 1983 г.

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

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

где

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

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 $\rho \to \rho_0$

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

Очевидно, что если представить (4) в виде

$$F = -\Theta N \alpha \ln \chi(\Theta, v) + F_0, \tag{5}$$

где $\chi(\Theta, v) = (q/q_0)^{1/\alpha}$, то под знаком логарифма будет стоять регулярная функция $\chi(\Theta, v)$ (для $\rho < \rho_0$), имеющая в точке ρ_0 ноль первого порядка. Несложно видеть, что для $\rho \to \rho_0$ ряд Тейлора для $\chi(\Theta, v)$ 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

$$1 + \frac{R_{n+1}(\chi)}{\chi(\Theta, v)} = 1 + \overline{R}_{n+1}(\chi), \tag{6}$$

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

$$|\overline{R}_m(\chi)| < \varepsilon,$$

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 $(\alpha \geqslant 2)$, то использование соотношения (4) более эффективно, чем разложение для F по степеням плотности, но менее эффективно, чем (5), где разлагается по степеням плотности функция $\chi(\Theta, v)$. Это следует из оценки типа (6) для функций $\chi(\Theta, v)$ и $\Psi(\Theta, v)$, 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 соответственно. 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., Хацет 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