

Наша цель – обсудить теоретические вопросы, выносящиеся на коллоквиум и экзамен по этой теме.

Статистическая сумма неидеального классического одноатомного газа. Конфигурационный интеграл.

Выразить внутреннюю энергию равновесной классической системы с парным короткодействующим взаимодействием через двухчастичную корреляционную функцию.

Выразить свободную энергию равновесной классической системы с парным короткодействующим взаимодействием через двухчастичную корреляционную функцию.

Вывести цепочку уравнений Боголюбова для равновесных корреляционных функций. Записать вириальное разложение для корреляционных функций систем с короткодействием.

Установить наличие экранировки зарядов в равновесной двухкомпонентной классической системе с кулоновским взаимодействием. Вывести выражение для характерного радиуса экранировки.

Вывести уравнения состояния двухкомпонентной классической системы частиц с кулоновским взаимодействием. Сначала мы обсудим всё без выводов, а в конце сделаем на выкладки. На мой взгляд, так лучше всего – сначала мы пытаемся понять, что происходит, сориентироваться в теме, а потом уже заниматься выкладками.

Замечание – теорвопрос

Статистическая сумма неидеального классического одноатомного газа. Конфигурационный интеграл.

хоть и идёт первым в списке квантстата, но мы его обсудим как раз ближе к концу. Так будет лучше. Никуда он от нас не убежит!



И вот мы подошли к заключительной, но вовсе не самой сложной части курса – **неидеальным классическим** системам.

Поясним оба прилагательных:

Неидеальный – между частицами появилось взаимодействие.

Классический – пренебрегаем квантовыми эффектами.

Простейший такой газ – Ван-дер-Ваальс.

Т.е. мы в одном усложнили (добавили взаимодействие между частицами), а в другом упростили (убрали кванты).

И если курс ставов до этого представлял синтез квантов и общефизной молекулы, то сейчас – молекулы и слупов-теорвера.

Как нам описать взаимодействие частиц? Первое, что приходит на ум: потенциальная энергия взаимодействия

$$W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|), \Phi(u) \rightarrow 0 \text{ при } u \rightarrow \infty$$

Да, замечание: мы (следуя Квасу) будем рассматривать только взаимодействия, зависящие ТОЛЬКО от расстояния между частицами.

Но такой способ оказывается неудобным с точки зрения теорвера.

Введём корреляционные функции:

$$F_1(\mathbf{r}_1)$$

Плотность вероятности найти частицу в точке \mathbf{r}_1 .

$$F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

Плотность вероятности найти две частицы: одну в точке \mathbf{r}_1 в точке \mathbf{r}_2 .

$$F_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$$

Плотность вероятности найти три частицы: одну в точке \mathbf{r}_1 в точке \mathbf{r}_2 , в точке \mathbf{r}_3 .

Пример 1: если частица всего одна, то первая корреляционная функция

$$F_1(\mathbf{r}_1) = 1/V$$

одинакова во всех точках объёма и равна $1/V$ просто из условия нормировки:

$$\iiint_V F_1(\mathbf{r}_1) dV(\mathbf{r}_1) = 1.$$

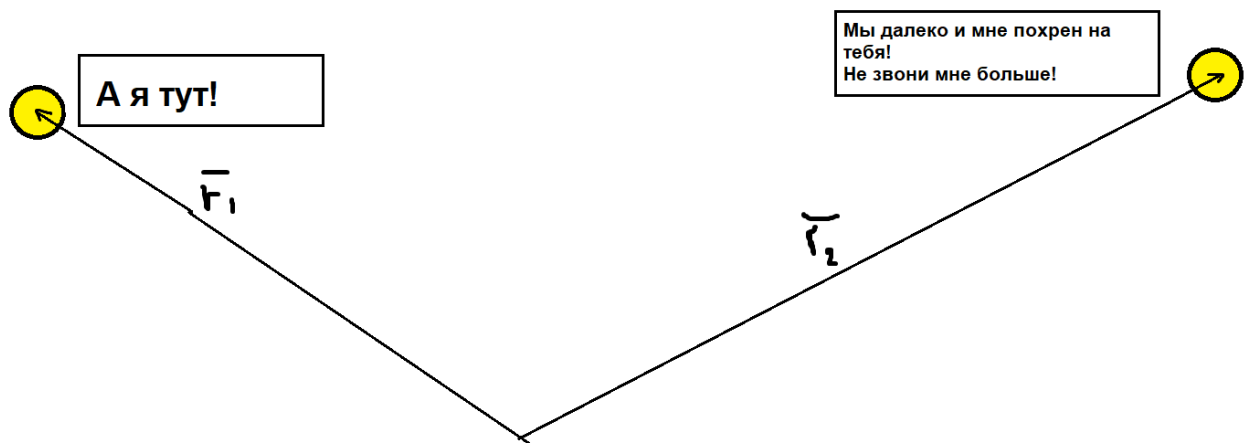
Если частицы НЕ взаимодействуют, то

$$F(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = F(\mathbf{r}_1)F(\mathbf{r}_2)$$

Потому что **СОБЫТИЯ** «найти частицу в \mathbf{r}_1 » и «найти частицу в \mathbf{r}_2 » независимы => вероятности можно перемножать.



Впрочем, если расстояние между частицами велико, то и в этом случае события будут независимы: $F(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = F(\mathbf{r}_1)F(\mathbf{r}_2)$



А вот если ближе, то начинается взаимодействие. В частности, если отталкивание, то $F(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) < F(\mathbf{r}_1)F(\mathbf{r}_2)$ (частицы не ходят быть близко к друг другу в точках \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2).

Через корреляционные функции можно выразить обычную энергию E и свободную F , чего от нас просят в теорвопросах:

Выразить внутреннюю энергию равновесной классической системы с парным короткодействующим взаимодействием через двухчастичную корреляционную функцию.

Выразить свободную энергию равновесной классической системы с парным короткодействующим взаимодействием через двухчастичную корреляционную функцию.

$$\epsilon = \frac{3}{2} \theta + \frac{1}{2v} \int_0^{\infty} \Phi(R) F_2(R) 4\pi R^2 dR.$$

$$\mathcal{F}(\theta, V, N) = \mathcal{F}_0(\theta, V, N) + \int_0^1 \frac{1}{g} dg \overline{(gH_1)}^{(g)}$$

Кстати, и pv/θ тоже выражается:

$$\frac{pv}{\theta} = 1 - \frac{2\pi}{3\theta v} \int_0^{\infty} F_2(R) \Phi'(R) R^3 dR$$

Вывод будет во второй половине.

Вывести цепочку уравнений Боголюбова для равновесных корреляционных функций. Записать вириальное разложение для корреляционных функций систем с короткодействием.

Что за уравнения и зачем они? А вот зачем. Мы до этого считали, что все корреляционные функции нам известны. А с чего бы? Вообще говоря, нет.

Вот первую корреляционную функцию $F_1(\mathbf{r}_1) = 1/V$ мы знаем. А вторую $F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, $F_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$ нам бы хотелось бы получить.

Так вот, Боголюбов Николай Николаич получил такую цепочку:

$$\frac{\partial F_2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)}{\partial r_1^\alpha} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)}{\partial r_1^\alpha} F_2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) + \frac{1}{\theta} \frac{1}{v} \int d\mathbf{r}_3 \frac{\partial \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3|)}{\partial r_1^\alpha} F_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = 0$$

$$\frac{\partial F_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{\partial r_i^\alpha} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial}{\partial r_i^\alpha} (\Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) + \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3|) + \Phi(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3|)) F_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) + \frac{1}{\theta} \frac{1}{v} \int d\mathbf{r}_4 \frac{\partial \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_4|)}{\partial r_i^\alpha} F_4(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4) = 0.$$

Где r_i^α – абсцисса, ордината или аппликата (на выбор) i -той частицы.

Первое уравнение связывает F_2 и F_3 , второе – F_3 и F_4 . Разумеется, эту цепочку можно продолжить.

В общем случае она, конечно, не решается, используются различные приближения. Рассмотрим два из них.

Первое приближение: короткодействующее, оно же вириальное:

Вывести цепочку уравнений Боголюбова для равновесных корреляционных функций. Записать вириальное разложение для корреляционных функций систем с короткодействием.

Приближение заключается в том, что для уравнения с F_2 мы выкидываем слагаемое с F_3 :

$$\frac{\partial F_2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)}{\partial r_1^\alpha} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)}{\partial r_1^\alpha} F_2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) + \frac{1}{\theta} \frac{1}{v} \int d\mathbf{r}_3 \frac{\partial \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3|)}{\partial r_1^\alpha} F_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = 0$$

Тогда это уравнение ТОЛЬКО на F_2 ! Аналогично получаем уравнение ТОЛЬКО на F_3 :

$$\frac{\partial F_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{\partial r_i^\alpha} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial}{\partial r_i^\alpha} (\Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) + \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3|) + \Phi(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3|)) F_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) + \frac{1}{\theta} \frac{1}{v} \int d\mathbf{r}_4 \frac{\partial \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_4|)}{\partial r_i^\alpha} F_4(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4) = 0.$$

Интегрируя, получаем

$$\begin{aligned} F_2^{(0)}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) &= C \exp \left\{ -\frac{\Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)}{\theta} \right\} = \\ &= \exp \left\{ -\frac{\Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)}{\theta} \right\}, \\ F_3^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) &= \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} (\Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) + \right. \\ &\quad \left. + \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3|) + \Phi(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3|)) \right\}. \end{aligned}$$

Ну, хоть Квас и получает F_3 , она нам без надобности, если мы не будем считать следующую поправку (Квас будет, а я нет). Нам нужна F_2 , потому что именно через неё выражается энергия:

$$\varepsilon = \frac{3}{2} \theta + \frac{1}{2v} \int_0^\infty \Phi(R) F_2(R) 4\pi R^2 dR.$$

Подставляем: у нас исчезает $F_2(R)$, остаётся только $\Phi(R)$:

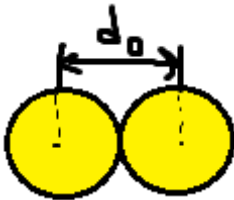
$$\varepsilon(\theta, v) = \frac{3}{2} \theta + \frac{1}{2v} \int_0^{\infty} \Phi(R) e^{-\Phi(R)/\theta} 4\pi R^2 dR + \frac{1}{v^2} .$$

$$c_V(\theta, v) = \frac{3}{2} + \frac{1}{2v\theta^2} \int_0^{\infty} \Phi^2(R) e^{-\Phi(R)/\theta} 4\pi R^2 dR + \frac{1}{v^2}$$

Оказывается, что это в точности Ван-дер-Ваальс, если положить

$$\Phi(R) = \begin{cases} +\infty, & R < d_0 \\ U(R), & R > d_0 \end{cases}$$

Где d_0 – удвоенный радиус молекул. Очевидно, что ближе, чем на это расстояние, им не подойти:



В этом случае константы a и b из ур-я Ван-дер-Ваальса оказываются равны

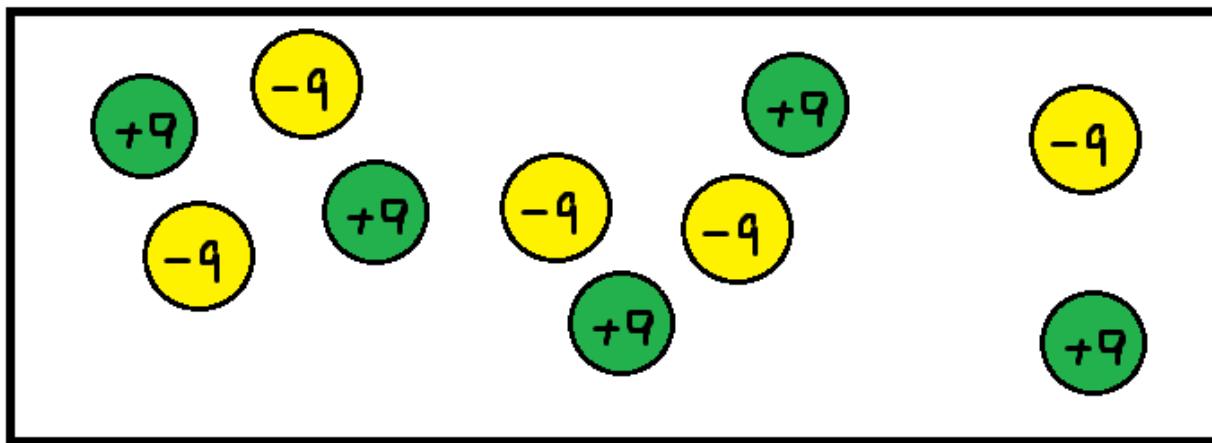
$$a = 2\pi \int_{d_0}^{\infty} U(R) R^2 dR, \quad b = \frac{2\pi d_0^3}{3}$$

Второе приближение: а вот его нужно применять для дальнействующих взаимодействий. Например, для кулоновского

$$\Phi_{ab}(R) = \begin{cases} +\infty & \text{при } R < 2r_0, \\ \frac{q_a q_b}{R} = \pm \frac{e^2}{R} & \text{при } R > 2r_0 \end{cases}$$

Возможно, у вас возникает вопрос, почему оно дальнедействующее – оно же $\rightarrow 0$, если $R \rightarrow 0$. Ну так оно спадает **всего лишь** как $1/r$. Для сравнения – Ван-Дер-Ваальс спадает как $1/r^6$. Вопросы? ☺

Т.е. задача ставится так: есть газ в ящике из заряженных частиц $+q$ и $-q$,



подсчитать для него, например, среднюю энергию взаимодействия одной частицы с остальными.

Примером такого газа может служить плазма. (Правда, у реальной плазмы радиусы ионов различны, а ещё там зачастую есть ещё заряды $+q$, $-q$, но если мы начнём усложнять – сдохнем (Квас тоже так думает).

Всё! Часть, посвященная первому пониманию, завершена. Делаем второй круг по вопросам и занимаемся выкладками.

Выводы:

1) Энергию через $F2$:

Представим энергию как

$$E(N, V) = \frac{3}{2} N\theta + \text{поправка}$$

$\frac{3}{2} N\theta$ - просто поступательное движение в три направления, тут всё привычно.

Нас интересует поправка, связанная со взаимодействием.

Всего пар у нас $\frac{N(N-1)}{2}$, так что

$$\text{поправка} = \frac{N(N-1)}{2} \iiint_V \iiint_V dV_1 dV_2 p(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$$

Смысл прост: с вероятностью $p(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ они окажутся в точках \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 , энергия взаимодействия тогда будет $\Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$. Нужно проинтегрировать по всем возможным \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 .

Здесь нюанс: я изначально написал, что $F1=1/V$, и $F2=1/V^2$ при $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \rightarrow 0$. Плохо, что корреляционные функции зависят от V , поэтому мы, согласно Квасу, чуть меняем обозначения и нормируем их на объём. Так что теперь

все корреляционные функции для идеальных газов равны 0, а плотность вероятности $p(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{F(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{V^2}$. Тогда

$$\text{поправка} = \frac{N(N-1)}{2V} \iiint_V \iiint_V dV_1 dV_2 F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$$

Корреляционная ф-ция также $F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ зависит только от $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$, так что

$$\text{поправка} = \frac{N(N-1)}{2V} \iiint_V \iiint_V dV_1 dV_2 F_2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$$

Сделав замену $\mathbf{R} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$, уменьшим количество интегралов:

$$\text{поправка} = \frac{N(N-1)}{2} \iiint_V dV F_2(R) \Phi(R)$$

А в сферической СК получим и вовсе 1 интеграл:

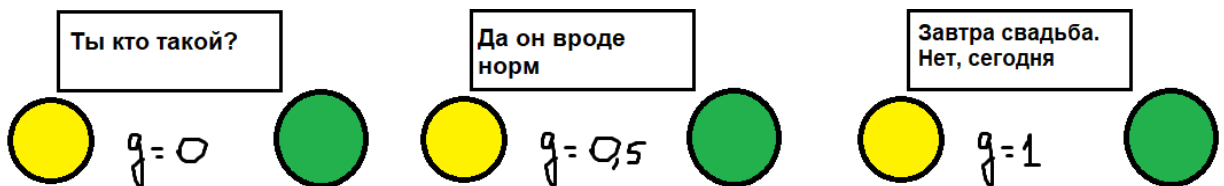
$$\text{поправка} = \frac{N(N-1)}{2} \int_0^\infty 4\pi R^2 \Phi(R) dR$$

Нормировав на объём и добавляя слагаемое с 3/2, окончательно получим

$$\epsilon = \frac{3}{2} \theta + \frac{1}{2v} \int_0^\infty \Phi(R) F_2(R) 4\pi R^2 dR.$$

А вот со свободной энергией всё иначе. (Вообще для задач она нам нафиг не нужна, но в теорвопросе её просят... как это типично для теоретиков – вывести то, не знаю что и не знаю зачем).

Вводят костыль – переменную g , обозначающую постепенное включение взаимодействия:



Ответ, кстати, очень легко запомнить:

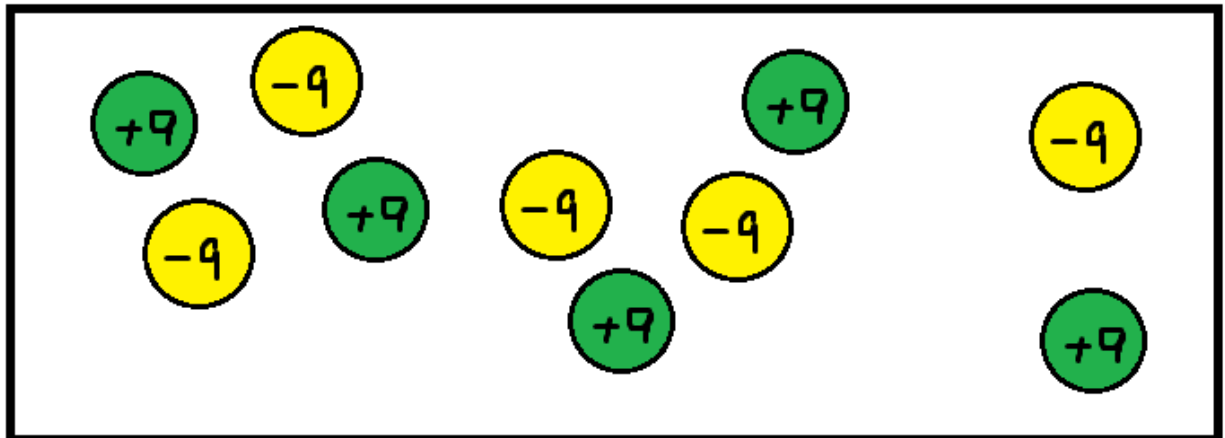
$$\mathcal{F}(\theta, V, N) = \mathcal{F}_0(\theta, V, N) + \int_0^1 \frac{1}{g} dg \overline{(gH_1)}^{(g)}$$

Где \mathcal{F}_0 – свободная энергия Гельмгольца при $g=0$, т.е. когда взаимодействия нет. А второе слагаемое – как раз из-за взаимодействия. Тут основная

проблема в загадочной черте с (g) . Это усреднение по какому-то там ансамблю, бла-бла-бла, ничего не понятно и не нужно. Проще его выучить:

$$\int_0^1 \frac{1}{g} dg \overline{(gH_1)^{(g)}}$$

2) Вывод цепочки Боголюбова



А заодно обсудим конфигурационный интеграл. Вот он:

Статистическая сумма неидеального классического одноатомного газа. Конфигурационный интеграл.

$$Q = \int \int \int_{\text{интеграл}}^{\text{3N-мерный}} \exp\left(-\frac{E(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, y_N, z_N)}{\theta}\right) dx_1 dy_1 dz_1 \dots dz_N$$

Обозначается как Q и является аналогом статсуммы. В неидеальных системах он нужен ровно в одном месте – при выводе цепочки Боголюбова. В n -мерной плотности вероятности он стоит в знаменателе, как и положено статсумме:

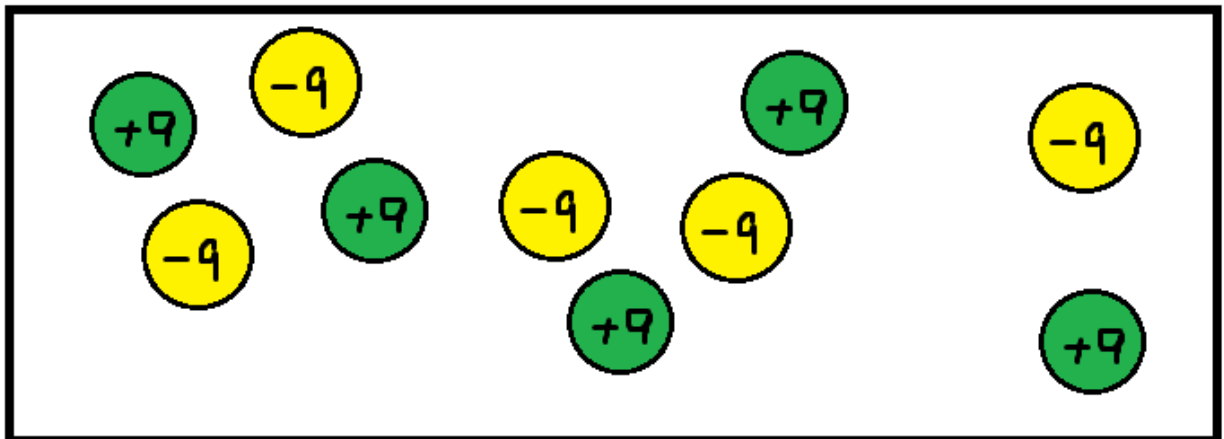
$$p(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{\exp\left(-\frac{E(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)}{\theta}\right)}{QV^N}$$

Далее нужно:

- 1) Продифференцировать по r_1^α
- 2) Устремить $N \rightarrow \infty$.

Выкладки я так и не раскурил, но схема именно такая.

3) К задаче



Вводятся величины

$\tilde{\varphi}(R)$ - средний потенциал, вызванной самой частицей, на расстоянии R от любой частицы

$n_+(R)$ и $n_-(R)$ – среднее число зарядов на расстоянии R от любой частицы.

В итоге ответ получается:

$$\tilde{\varphi}(R) = \frac{q}{R} e^{-R/r_D}, \quad \frac{1}{r_D} = \sqrt{\frac{4\pi e^2}{\theta v}}$$

$$n_{\pm}(R) = \begin{cases} \frac{1}{2v} \exp\left\{\mp \frac{e\tilde{\varphi}(R)}{\theta}\right\} & \text{в случае } R > 2r_0, \\ 0 & \text{в случае } R < 2r_0. \end{cases}$$

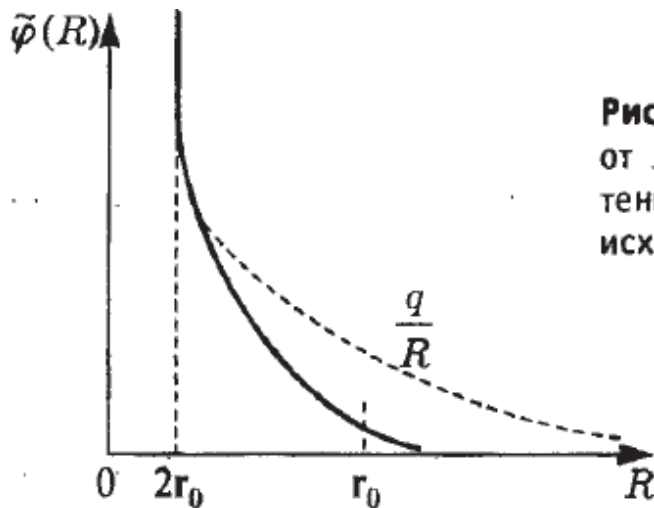
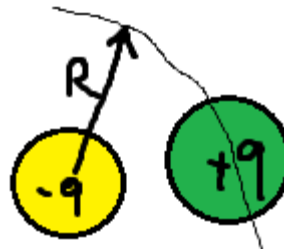


Рис. 137. Общий характер зависимости от R дебаевского экранированного потенциала $\tilde{\varphi}(R)$. Пунктиром обозначен исходный кулоновский потенциал

Обратите внимание на то, что $\tilde{\varphi}(R)$ лежит ниже q/R ! Это связано с «экранировкой»: при увеличении R в шар радиусом R попадает соседняя



частица противоположного заряда: , которая экранирует заряд исходной частицы.

Теперь, зная $n_+(R)$ и $n_-(R)$ можно и энергию подсчитать. Считая исходную частицу положительного заряженной, получим энергию взаимодействия с положительными зарядами:

$$U_+ = \iiint_V dV(\mathbf{R}) \frac{e^2}{R} n_+(R)$$

и с отрицательными

$$U_+ = - \iiint_V dV(\mathbf{R}) \frac{e^2}{R} n_-(R)$$

Переходя в сферические координаты, получим

$$\bar{H}_1 = \frac{N}{2} \int \frac{e^2(n_+(R) - n_-(R))}{R} dR$$

А далее подставляем с таким трудом найденные $n_+(R)$ и $n_-(R)$ и считаем интеграл.