

УДК 539.196:536.758

ВЕРОЯТНОСТЬ ФЛУКТУАЦИЙ ЧИСЛА БЛИЖАЙШИХ СОСЕДЕЙ В ЖИДКОСТИ ТВЕРДЫХ СФЕР: АСИМПТОТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ

© 2010 Ю.Т. Павлюхин*

*Учреждение Российской академии наук Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 28 ноября 2008 г.**С доработки — 23 февраля 2009 г.*

Анализируются флуктуации числа ближайших соседей M_λ , попавших внутрь координатной сферы заданного радиуса λ в жидкости твердых сфер (M_λ — суммарное число соседей для всех N частиц системы). Для распределения плотности вероятности этой случайной величины выведено точное асимптотическое разложение по числу частиц в системе N , и коэффициенты этого разложения выражены через семиинварианты случайной величины M_λ . Полученный результат полностью совпадает с асимптотическим разложением в центральной предельной теореме теории вероятностей. Это позволяет представить число ближайших соседей в жидкости из N твердых сфер как сумму N независимых и одинаково распределенных случайных величин. Методом Монте-Карло моделируется жидкость твердых сфер из N частиц в каноническом ансамбле Гиббса в широком интервале плотностей ($N = 864$, периодические граничные условия, коэффициент заполнения η от 0,005 до 0,500). Показано хорошее согласие теоретических формул с результатами моделирования.

Ключевые слова: асимптотические разложения в статистической механике, жидкость твердых сфер, простые жидкости, жидкость с SW-потенциалом взаимодействия.

ВВЕДЕНИЕ

Для равновесной системы классических частиц, когда заданы: N — число частиц, V — объем системы, T — температура термостата и $\rho = N/V$ — плотность частиц, основное свойство статистической суммы $Q(N, V, T)$ — существование термодинамического предела:

$$\frac{\beta F(N, V, T)}{N} = - \frac{\ln Q(N, V, T)}{N} \xrightarrow{N \rightarrow \infty, \rho = \text{const}} \beta f(\rho, T). \quad (1)$$

Здесь $F(N, V, T)$ — свободная энергия Гельмгольца системы; $f(\rho, T)$ — та же величина на одну частицу (для бесконечной системы) и $\beta = 1/T$ — обратная температура. Далее, будем говорить о каноническом NVT ансамбле Гиббса, состоящем из неограниченного числа таких систем, находящихся во всех возможных состояниях, удовлетворяющих указанным условиям. Для конечного числа частиц предел в (1) заменяется асимптотическим разложением по числу частиц N . В этом случае и другие физические величины так же выражаются через асимптотические разложения. Фундаментальное значение таких разложений особо подчеркивал Хинчин [1]: "Статистическая механика ставит перед математикой две основные задачи: 1) так называемую эргодическую проблему ... и 2) проблему создания аналитического аппарата для построения асимптотических формул". По мнению Хинчина [1], таким адекватным математическим аппаратом статистической механики должна быть теория вероятности и ее аналитический аппарат, свя-

* E-mail: pav@solid.nsc.ru

занный, в первую очередь, с предельными теоремами, которые формулируются на языке асимптотических разложений.

Поведение систем с конечным числом частиц рассматривается в важном для практики разделе статистической механики — теории флуктуаций [2—4]. Именно теория флуктуаций наиболее наглядно демонстрирует различие между статистическим и термодинамическим подходом. "В макроскопической системе только очень малые флуктуации обладают заметной вероятностью, однако в системе с небольшим числом степеней свободы возможны и флуктуации большого масштаба, в связи с чем применение термодинамических законов становится вообще некорректным" [4]. Отметим, что в общепринятых подходах [2—5] анализ флуктуационных процессов сводится к определению дисперсий физических величин, распределенных по Гауссу, но их асимптотические разложения не анализируются. В этом случае зависимость относительных флуктуаций от размеров системы определяется как обратно пропорциональная либо \sqrt{N} , либо \sqrt{V} [2]. Подчеркнем, что в теории флуктуаций анализируется поведение некоторой малой части тела. Однако, "Эта малая часть должна, разумеется, содержать еще достаточно много частиц." [2]. Таким образом, описание систем с предельно малым числом частиц, т.е. получение асимптотических разложений, остается открытой проблемой.

Поясним сложившуюся ситуацию простым примером. В теории флуктуаций известна формула для вероятности обнаружить N частиц идеального газа в некотором объеме, содержащем в среднем \bar{N} частиц [2] (среднее число частиц \bar{N} велико):

$$w(N)dN = \frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{N}}} \exp\left[-\frac{(N - \bar{N})^2}{2\bar{N}}\right] \cdot dN. \quad (2)$$

То есть (2) — это распределение Гаусса; $w(N)$ — плотность вероятности. Вместе с тем, для этого случая известна точная формула Пуассона [2] (среднее число частиц \bar{N} любое):

$$w_N = \frac{\bar{N}^N \exp(-\bar{N})}{N!}, \quad (3)$$

где w_N — вероятность обнаружить N частиц в выбранном объеме. При среднем числе частиц $\bar{N} \rightarrow \infty$ формула (3) переходит в (2). Если в (3) воспользоваться асимптотической формулой Стирлинга для $N!$, то выражение (3) можно записать в виде асимптотического ряда по величине $1/\sqrt{\bar{N}}$, т.е. уточнить формулу (2). Точная формула (3) дает редкий пример, когда можно получить полный асимптотический ряд в статистической механике. В [1] проанализирована возможность получения таких рядов для других физических величин на примере идеального газа. Применение предельных теорем теории вероятности позволило оценить точность формул типа (2), т.е. порядок по величине N отбрасываемых членов, но полных асимптотических разложений получить не удастся. Для более сложных систем взаимодействующих частиц нам не известны примеры асимптотических разложений каких-либо физических величин, т.е. нет точных формул, подобных (3).

В последнее время значительно возрос интерес к системам, состоящим из наночастиц. Особые свойства этих частиц связывают с ярко выраженным дискретным поведением таких характеристик, как колебательные и энергетические спектры, и значительным вкладом в общие свойства состояния поверхности и т.п. Такие эффекты наиболее ярко должны проявляться для частиц, содержащих $N \approx 100 - 1000$ атомов или менее. Однако в этом случае необходимо учитывать и другой фактор — в таких наночастицах флуктуации полной энергии могут быть значительны. Если для оценок положить типичную зависимость дисперсии энергии, отнесенной к одному атому в наночастице, порядка $1/\sqrt{N}$, то для ансамблей из достаточно малых наночастиц будет наблюдаться значительная доля "перегретых" и "переохлажденных" наночастиц. Поэтому возможно заметное изменение физико-химических свойств таких систем. В этом случае использование стандартных результатов теории флуктуаций типа (2) оказывается недостаточным, так как необходим учет следующих членов асимптотического разложения. Поэтому

задача получения асимптотических разложений термодинамических величин, подобных (1), кроме фундаментального интереса [1] приобретает и важное прикладное значение.

Для усреднения по каноническому NVT ансамблю Гиббса предложен эффективный метод "дискретного представления" (Баркер, Хендерсон, [6—9]). Используя этот метод, вопрос о вероятности флуктуаций физических величин в малых системах, определяющих свободную энергию, впервые поставлен в [8]. Были получены следующие интересные результаты:

1. Распределение вероятности, как это и следует из теории флуктуаций, близко к распределению Гаусса (анализировались системы с числом частиц $N = 108$ и 500).

2. Отношение четных моментов полученного распределения (четвертого, шестого и восьмого) ко второму моменту совпадает с теоретическим значением для распределения Гаусса с точностью $\sim 1—2$ %, что близко к ошибке математического эксперимента.

3. Вместе с тем оказалось, что это распределение имеет отличный от нуля третий момент, чего не может быть, в принципе, для распределения Гаусса.

Причины этого в работе [8] не обсуждаются. Вероятно, в этом случае необходимо использовать асимптотические ряды, а не ограничиваться, как в теории флуктуаций, только распределением Гаусса. Поэтому настоящая работа имеет целью:

— провести численное моделирование флуктуаций подобно [8], но повысить точность и расширить область изменения параметров задачи (плотность системы и вид потенциала);

— получить асимптотическое разложение вероятности флуктуаций числа ближайших соседей для относительно простой системы — жидкости твердых сфер, т.е. продвинуться в решении некоторых проблем, поставленных в [1];

— сравнить полученные разложения с данными моделирования.

ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И ПОНЯТИЯ

Математическое моделирование в настоящей работе проводилось для следующего конкретного случая. Рассмотрим парный потенциал взаимодействия между частицами $U_{SW}(r)$, т.е. твердая сфера плюс прямоугольная яма (Square-Well или SW-потенциал):

$$U_{SW}(r) = U_{HS}(r) + U_S(r). \quad (4)$$

Здесь U_{HS} — потенциал твердых сфер (HS); $U_S(r)$ — потенциал прямоугольной ямы:

$$\begin{aligned} U_S(r) &= U_0 = \text{const}, & r \in (d_{HS}, \lambda d_{HS}], \\ U_S(r) &= 0, & r \notin (d_{HS}, \lambda d_{HS}]. \end{aligned} \quad (5)$$

Значение $U_0 < 0$ соответствует притяжению; d_{HS} — диаметр твердой сферы. Введем величину ε и коэффициент заполнения η :

$$\varepsilon = U_0 / T \equiv \beta U_0, \quad \eta = \pi r d_{HS}^3 / 6. \quad (6)$$

Далее положим $d_{HS} = 1$. Для статистической суммы SW жидкости (Q_{SW}) имеем точное выражение [5—10]:

$$Q_{SW} = Q_{HS} \langle \exp(-\varepsilon M_\lambda) \rangle. \quad (7)$$

Здесь Q_{HS} — статистическая сумма жидкости HS; M_λ — число различных пар частиц, расстояние между которыми лежит в интервале $1 < r \leq \lambda$ в системе HS из N частиц. Символ $\langle \dots \rangle$ — усреднение по каноническому NVT ансамблю Гиббса жидкости твердых сфер.

Семиинварианты случайной величины M_λ (обозначим их как $\Gamma_n(M_\lambda)$) определяют физическую величину — свободную энергию Гельмгольца: $\beta F_{SW} = -\ln Q_{SW}$. По определению семиинвариантов [11] имеем:

$$-(\beta F_{SW} - \beta F_{HS}) = \ln \langle \exp(-\varepsilon M_\lambda) \rangle = \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(-\varepsilon)^s}{s!} \Gamma_s(M_\lambda) = -\varepsilon \bar{M}_\lambda + \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(-\varepsilon)^{s+1}}{(s+1)!} \Gamma_{s+1}(\Delta M_\lambda). \quad (8)$$

Здесь \bar{M}_λ — среднее значение M_λ и $\Delta M_\lambda = M_\lambda - \bar{M}_\lambda$. Из существования термодинамического предела для свободной энергии (1) следует, что

$$N^{-1} \Gamma_n(\Delta M_\lambda) \xrightarrow{N \rightarrow \infty, \eta = \text{const}} \text{const} \equiv A_n(\eta, \lambda). \quad (9)$$

Наиболее точные численные значения величин $A_n(\eta, \lambda)$, $n = 1, \dots, 4$ приведены в [10].

АСИМПТОТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ВЕРОЯТНОСТИ ФЛУКТУАЦИЙ ВЕЛИЧИНЫ M_λ

Определим величину x — нормированное отклонение целого случайного числа M_λ от его среднего значения \bar{M}_λ согласно:

$$x = \frac{M_\lambda - \bar{M}_\lambda}{\sqrt{NA_2(\eta, \lambda)}} \equiv \frac{\Delta M_\lambda}{\sqrt{NA_2(\eta, \lambda)}}, \quad \varepsilon \Delta M_\lambda \equiv \theta x, \quad \theta = \varepsilon \sqrt{\Gamma_2(\Delta M_\lambda)} = \varepsilon \sqrt{NA_2(\eta, \lambda)}. \quad (10)$$

Так как система полиномов Чебышева—Эрмита $H_n(x)$ [12]:

$$H_n(x) = (-1)^n \exp(x^2/2) \frac{d^n}{dx^n} \exp(-x^2/2), \quad \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x^2/2) H_n(x) H_m(x) \frac{dx}{\sqrt{2\pi}} = \delta_{nm} n! \quad (11)$$

$$H_0(x) = 1, \quad H_1(x) = x, \quad H_{n+1}(x) = xH_n - nH_{n-1}(x), \quad \exp(-z^2/2 + zx) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{n!} H_n(x)$$

является полной, то плотность вероятности $P(x)$ можно разложить по этим полиномам:

$$P(x) = \Phi(x) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{C_n}{n!} H_n(x), \quad C_n = \int_{-\infty}^{\infty} P(x) H_n(x) dx, \quad \Phi(x) \equiv \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(-x^2/2). \quad (12)$$

Здесь $C_0 = 1$ и согласно определению переменных имеем: $C_1 = 0$, $C_2 = 0$, так как

$$\langle x \rangle = 0; \Rightarrow \langle x \rangle = \int xP(x) dx = \int H_1(x)P(x) dx = C_1 \equiv 0, \quad (13)$$

$$\langle x^2 \rangle = 1; \Rightarrow \langle x^2 - 1 \rangle = \int H_2(x)P(x) dx = C_2 \equiv 0. \quad (14)$$

Используя производящую функцию для полиномов Чебышева—Эрмита из (11), получаем:

$$\langle \exp(-\theta x) \rangle = \exp \frac{\theta^2}{2} \cdot \int \exp(\theta^2/2 - \theta x) P(x) dx = \exp \frac{\theta^2}{2} \cdot \left[1 + \sum_{n=3}^{\infty} \frac{C_n}{n!} (-\theta)^n \right]. \quad (15)$$

С другой стороны, из (8) имеем:

$$\ln \langle \exp(-\theta x) \rangle = \frac{\theta^2}{2} + \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(-\theta)^{s+2}}{(s+2)!} \frac{\Gamma_{s+2}(\Delta M_\lambda)}{\sqrt{\Gamma_2^{s+2}(\Delta M_\lambda)}} = \frac{\theta^2}{2} + \sum_{s=1}^{\infty} \frac{\Lambda_{s+2}}{(s+2)!} \frac{(-\theta)^{s+2}}{\sqrt{N^s}}. \quad (16)$$

Здесь введены величины $\Lambda_\nu = A_\nu(\eta, \lambda) \sqrt{A_2^{-\nu}(\eta, \lambda)}$, $\Lambda_1 = 0$, $\Lambda_2 = 1$. Теперь воспользуемся полиномами $P_\nu(u)$ [12, стр. 168]:

$$\exp \left[\sum_{s=1}^{\infty} \frac{\lambda_{s+2}}{(s+2)!} u^{s+2} z^s \right] = 1 + \sum_{\nu=1}^{\infty} P_\nu(u) z^\nu, \quad P_\nu(u) = \sum_{m=1}^{\nu} \prod_{k=1}^m \frac{1}{k_m!} \left(\frac{\lambda_{m+2} u^{m+2}}{(m+2)!} \right)^{k_m}. \quad (17)$$

В формуле для полинома $P_\nu(u)$ суммирование производится по всем целым неотрицательным решениям (k_1, k_2, \dots, k_ν) уравнения

$$k_1 + 2k_2 + \dots + \nu k_\nu = \nu, \quad s = k_1 + k_2 + \dots + k_\nu. \quad (18)$$

Сравнивая разложения (15) и (16) и используя (17), можно получить равенство

$$\sum_{n=3}^{\infty} \frac{C_n}{n!} (-\theta)^n = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{N^\nu}} \sum_{m=1}^{\nu} \prod_{k=1}^m \frac{1}{k_m!} \left(\frac{\Lambda_{m+2} (-\theta)^{m+2}}{(m+2)!} \right)^{k_m}. \quad (19)$$

Для этого в (17) надо провести замены

$$\lambda_{s+2} \Rightarrow \Lambda_{s+2}, \quad u^{s+2} \Rightarrow (-\theta)^{s+2}, \quad z^s \Rightarrow \sqrt{N^{-s}}. \quad (20)$$

Окончательный результат получается, если сравнить члены при одинаковых степенях переменной θ в левой и правой частях равенства (19):

$$P(x) = \Phi(x) \cdot \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{N^\nu}} H_{\nu+2s}(x) \prod_{m=1}^{\nu} \left(\frac{\Lambda_{m+2}}{(m+2)!} \right)^{k_m} = \Phi(x) \left\{ 1 + \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\Lambda_3}{6} H_3(x) + \right.$$

$$+ \frac{1}{\sqrt{N^2}} \left[\frac{\Lambda_4}{24} H_4(x) + \frac{\Lambda_3^2}{72} H_6(x) \right] + \frac{1}{\sqrt{N^3}} \left[\frac{\Lambda_5}{120} H_5(x) + \frac{\Lambda_3 \Lambda_4}{144} H_7(x) + \frac{\Lambda_3^3}{1296} H_9(x) \right] + \dots \} \quad (21)$$

Правило суммирования в (21) прежнее — (18).

Ряд (21) совпадает с асимптотическим разложением в центральной предельной теореме теории вероятностей для суммы Z_N из N независимых одинаково распределенных случайных величин X_i [12]:

$$Z_N = \frac{1}{\sqrt{NA_2(\eta, \lambda)}} \sum_{i=1}^N X_i, \quad \langle X_i \rangle = 0, \quad (22)$$

имеющих семиинварианты $A_\nu(\eta, \lambda)$. Таким образом, случайную величину M_λ можно представить как сумму N независимых одинаково распределенных случайных величин.

Подчеркнем, что в теории вероятности основной целью является установление предельных свойств суммы случайных величин через вероятностные характеристики отдельных членов суммы. Мы же решали противоположную задачу, т.е. анализировали случайную величину M_λ , которая зависит от параметра N статистической суммы (1). Тогда оказалось, что при выполнении соотношения (9) ее распределение вероятности (12) в точности совпадает с асимптотическим разложением суммы независимых одинаково распределенных случайных величин, если считать, что параметр N имеет смысл числа членов в этой сумме.

Заметим, что случайную величину M_λ можно рассматривать как сумму по всем частицам случайных величин m_α , $\alpha = 1, \dots, N$ подобной природы, т.е. равных полусумме числа ближайших соседей у частицы с номером α на расстояниях, не превышающих λ . Эти случайные величины являются коррелированными, т.е. зависимыми. Корреляция величины m_α для частицы α с суммой по остальным частицам подобных величин $\sum_{\beta \neq \alpha} m_\beta$ зависит от числа частиц как $(N-1)^{-1} A_2(\eta, \lambda)$ (см. подробнее в [10]). В этом смысле их можно назвать слабо зависимыми. Поэтому полученный результат можно рассматривать как асимптотическое разложение для плотности вероятности суммы случайных слабо зависимых величин m_α .

Центральная предельная теорема в теории вероятностей имеет место и для слабо зависимых случайных величин [13], но асимптотическое разложение, подобное со случаем независимых случайных величин, нам не известно. При доказательстве этого утверждения в [13] предполагается, что в упорядоченной последовательности случайных величин $\dots, X_{i-1}, X_i, X_{i+1}, \dots$ корреляции между ними спадают по определенному закону в зависимости от их расстояния в этом ряду. Однако ясно, что произвольная перестановка членов этого ряда не нарушит доказанного утверждения, но приведенное в [13] доказательство этот факт не учитывает. Поэтому использованное выше условие, а именно существование предела (9), можно рассматривать как критерий слабой зависимости случайных величин. При использовании этого критерия порядок следования случайных величин в ряду $\dots, X_{i-1}, X_i, X_{i+1}, \dots$ не имеет значения.

СРАВНЕНИЕ С ДАННЫМИ МОДЕЛИРОВАНИЯ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

Разложение (21) допускает прямую численную проверку. Моделированием методом Монте-Карло мы получили плотности вероятностей $P_{\text{ex}}(x)$ распределения величин M_λ в зависимости от параметров η и λ . Детали моделирования приведены в работе [10]. Анализировался канонический NVT ансамбль Гиббса из $\sim 800 \cdot 10^6$ систем по $N = 864$ частицам HS в каждой (в [10] ансамбль содержал $\sim 60 \cdot 10^6$ систем). Граничные условия — периодические. На рис. 1 приведены полученные распределения $P_{\text{ex}}(x)$. Здесь же для сравнения построены распределения Гаусса (нормальный закон), т.е. первый член в асимптотическом разложении в (21). Из рис. 1 видно, что отклонение распределения $P_{\text{ex}}(x)$ от нормального закона незначительно. Эти отклонения определяются величиной коэффициентов в асимптотическом разложении (21):

$$K_3(\eta, \lambda) = \frac{\Lambda_3}{6\sqrt{N}}, \quad K_4(\eta, \lambda) = \frac{\Lambda_4}{24N}, \quad K_6(\eta, \lambda) = \frac{\Lambda_3^2}{72N}, \quad \dots \quad (23)$$

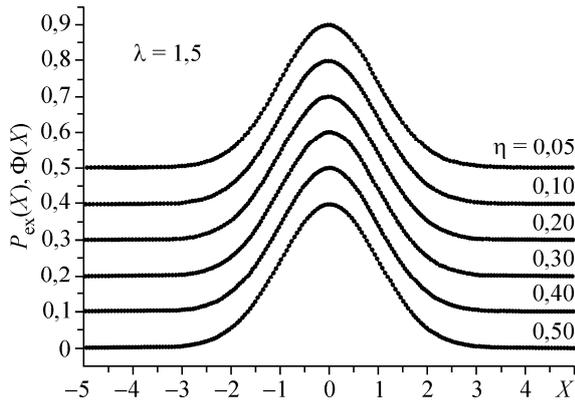


Рис. 1. Результаты моделирования методом Монте-Карло распределения вероятности числа ближайших соседей жидкости твердых сфер (точки).

Закон нормального распределения — непрерывная линия. Графики для $\eta = 0,50, 0,40, 0,30, \dots$ смещены вверх на $0, 0,1, 0,2, \dots$ единиц соответственно

Для малых значений η и λ величины коэффициентов (23) резко возрастают. Однако эта зависимость тривиальна. В этой области величина M_λ мала и ее распределение стремится к распределению Пуассона, так как система по свойствам приближается к идеальному газу. Поэтому

$\Lambda_3 \rightarrow 1$ и $\Lambda_4 \rightarrow 1$. Поэтому вклад высших членов в асимптотическом разложении (21) наиболее заметен при относительно малых значениях η и λ .

На рис. 2 построены отклонения экспериментальных распределений от нормального закона $\Delta_2 P_{\text{ex}}(x)$ и теоретическая оценка этого отклонения $\Delta_2 P_{\text{th}}(x)$ вторым членом разложения в (21) согласно:

$$\Delta_2 P_{\text{ex}}(x) = P_{\text{ex}}(x) - \Phi(x), \quad \Delta_2 P_{\text{th}}(x) = \frac{\Phi(x) \Lambda_3}{\sqrt{N}} \frac{H_3(x)}{6}. \quad (24)$$

Рисунок 3 демонстрирует подобную оценку вклада третьего члена разложения в (21) согласно:

$$\Delta_3 P_{\text{ex}}(x) = P_{\text{ex}}(x) - \Phi(x) \left[1 + \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\Lambda_3}{6} H_3(x) \right], \quad \Delta_3 P_{\text{th}}(x) = \frac{\Phi(x)}{\sqrt{N^2}} \left[\frac{\Lambda_3^2}{72} H_6(x) + \frac{\Lambda_4}{24} H_4(x) \right]. \quad (25)$$

Хорошо видно, как этот вклад увеличивается при уменьшении плотности жидкости NS. В этом случае, как отмечалась выше, распределение вероятности приближается к закону Пуассона, что и приводит к большому отличию от нормального распределения. Для некоторых значений параметров η и λ удается оценить и четвертый член асимптотического разложения в (21) (см. рис. 4):

$$\Delta_4 P_{\text{ex}}(x) = P_{\text{ex}}(x) - \Phi(x) \left[1 + \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\Lambda_3}{6} H_3(x) + \frac{1}{\sqrt{N^2}} \left(\frac{\Lambda_3^2}{72} H_6(x) + \frac{\Lambda_4}{24} H_4(x) \right) \right], \quad (26)$$

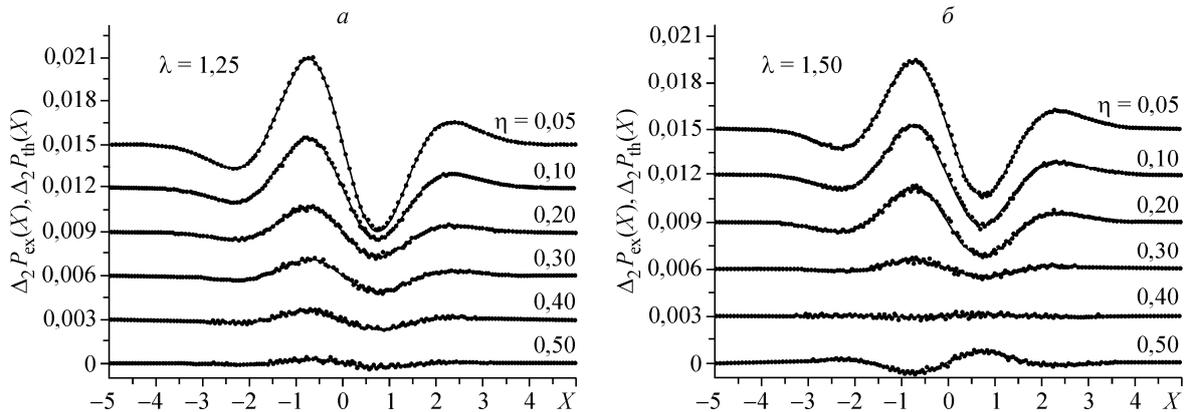


Рис. 2. Оценка вклада второго члена (24) в асимптотическое разложение распределения вероятности числа ближайших соседей в жидкости твердых сфер (21), $\lambda = 1,25$ (а) и $1,50$ (б).

Точки — результаты моделирования, непрерывная кривая — теоретическая оценка. Графики для $\eta = 0,50, 0,40, 0,30, \dots$ смещены вверх на $0, 0,003, 0,006, \dots$ единиц соответственно

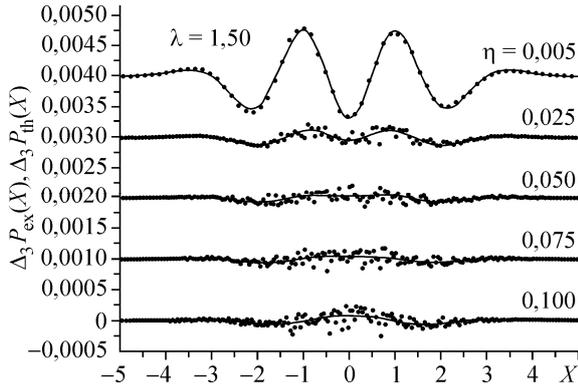


Рис. 3. Оценка вклада третьего члена (25) в асимптотическое разложение распределения вероятности числа ближайших соседей в жидкости твердых сфер (21), $\lambda = 1,50$.

Точки — результаты моделирования, непрерывная кривая — теоретическая оценка. Графики для $\eta = 0,100, 0,075, 0,050, \dots$ смещены вверх на $0, 0,001, 0,002, \dots$ единиц соответственно

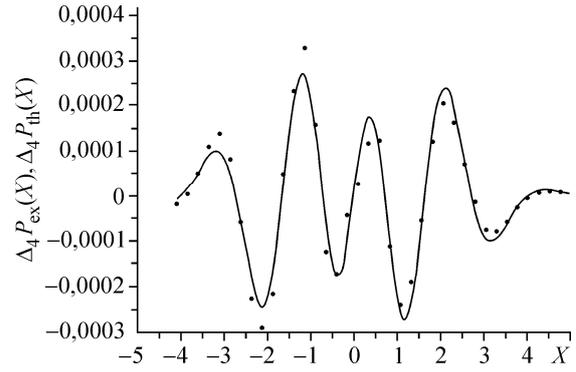


Рис. 4. Оценка вклада четвертого члена (26) в асимптотическое разложение распределения вероятности числа ближайших соседей в жидкости твердых сфер (21) с коэффициентом заполнения $\eta = 0,005$ и $\lambda = 1,25$.

Точки — результат моделирования, непрерывная кривая — теоретическая оценка

$$\Delta_4 P_{th}(x) = \frac{\Phi(x)}{\sqrt{N^3}} \left[\frac{\Lambda_5}{120} H_5(x) + \frac{\Lambda_3 \Lambda_4}{144} H_7(x) + \frac{\Lambda_3^3}{1296} H_9(x) \right].$$

Таким образом, результаты моделирования (рис. 2—4) убедительно свидетельствуют, что асимптотическое разложение (21) действительно имеет место.

ОБОБЩЕНИЕ НА СЛУЧАЙ БОЛЕЕ СЛОЖНЫХ, ЧЕМ U_{sw} , ПОТЕНЦИАЛОВ

Особые свойства потенциалов U_{HS} и $U_S(r)$ в (4) необходимы для численного моделирования, но при выводе асимптотического разложения (21) они не важны. В самом деле, для парного потенциала взаимодействия $W(r)$ вместо (7) имеем

$$Q_W = Q_U \langle \exp(-\beta V) \rangle_U, \quad W(r) = U(r) + V(r), \quad (27)$$

где V — полная сумма межчастичных взаимодействий для парного потенциала $V(r)$ (предполагается, что он везде конечен по величине); $\langle \dots \rangle_U$ — усреднение по каноническому NVT ансамблю Гиббса систем (газ, жидкость, кристалл) с парным потенциалом взаимодействия $U(r)$. Потенциал $V(r)$ можно рассматривать как возмущение потенциала $U(r)$.

В этом случае метод дискретного представления формулируется следующим образом [6—10]. Введем дискретный набор расстояний $R_i = i\Delta R$, $\zeta_i = (i + 0,5)\Delta R$, $i = 0, 1, \dots$ (шаг ΔR мал). Далее заменим потенциал $V(r)$ ступенчатым, т.е. равным константе $V(\zeta_i)$ на интервале $R_i \leq r < R_{i+1}$, и определим случайное число N_i различных пар частиц в этом интервале в исходной системе частиц, взаимодействующих с потенциалом $U(r)$. Тогда, очевидно, имеем:

$$\langle \exp(-\beta V) \rangle_U \approx \langle \exp(-M) \rangle_U, \quad M = \sum_i \beta V(\zeta_i) N_i. \quad (28)$$

Точное равенство в (28) будет иметь место при $\Delta R \rightarrow 0$. Все выкладки при выводе (21) полностью сохраняются (просто надо заменить $M_\lambda \Rightarrow M$), так что конечный результат совпадает с (21). Отметим одно интересное свойство разложения (21). Конечный результат не зависит от масштабного множителя потенциала $V(r)$. В самом деле, асимптотическое разложение (21) зависит только от величин $\Lambda_\nu = A_\nu(\eta, \lambda) \sqrt{A_2^{-\nu}(\eta, \lambda)}$, для которых масштабный коэффициент потенциала $V(r)$ сокращается, например, параметр β в (28). Но результат будет зависеть от температуры через свойства невозмущенной системы.

Таким образом, можно говорить, что получено асимптотическое разложение для вероятности флуктуаций потенциальной энергии возмущения $V(r)$, определенное на невозмущенной системе с потенциалом взаимодействия $U(r)$. Интерес представляют также вероятности флуктуаций потенциала $V(r)$, определенные на системе с полным потенциалом взаимодействия $W(r)$. Естественно, эти два случая различаются. В этом смысле термин "вероятности флуктуаций потенциальной энергии возмущения $V(r)$ " требует доопределения. Поэтому для потенциала SW, в силу его особенностей, мы используем термин "вероятности флуктуаций числа ближайших соседей в жидкости HS", что исключает двоякое толкование.

ОБСУЖДЕНИЕ

Как отмечалось во введении, выражение (3) — редкий пример, позволяющий построить полное асимптотическое разложение в статистической механике для тривиальной системы идеального газа. Хинчиным в работе [1] анализировались "дисперсии и законы распределения сумматорных функций" ряда физических характеристик идеального газа, т.е. тех величин, которые записываются в виде суммы по частицам. Основная проблема получения полных асимптотических рядов в этом случае — "межмолекулярная корреляция" [1].

В настоящей работе анализировалась существенно более сложная система — жидкость твердых сфер, т.е. система частиц с достаточно сильным межчастичным взаимодействием. Это практически важная система, так как для широкого круга реальных веществ подобное взаимодействие — главная часть межмолекулярных взаимодействий, что выражается в широко используемых кристаллохимических системах ионных, металлических и ковалентных радиусах атомов, ионов, молекул. Основным результатом, полученным в настоящей работе, — точное асимптотическое разложение (21), обусловлен двумя обстоятельствами:

1. Мы отказались от анализа "сумматорных функций", как предлагал Хинчин [1], хотя он и считал, что такая структура физических величин в статистической механике позволяет прямым путем использовать предельные теоремы теории вероятности. В настоящей работе анализировалась интегральная для системы случайная величина M_λ , семиинварианты которой являются физически важными для разложения (8). Величину M_λ также можно представить как "сумматорную функцию": $M_\lambda = \sum_{\alpha=1}^N m_\alpha$, но тогда ее моменты будут выражаться через многочастичные корреляции случайных величин m_α сложным образом. С подобной проблемой столкнулся и Хинчин в [1].

2. Существование термодинамического предела (условия (1) и (9)) — принципиальное свойство статистической суммы, и его оказалось достаточно для получения (21). Нам представляется важным сделанный вывод, что предельные теоремы для сумм слабо зависимых случайных величин можно пытаться формулировать как требования выполнения соотношений типа (9). В нашем случае свойства случайной величины M_λ относительно просты и (9) вполне достаточно.

Второй важный вывод работы — случайную величину M_λ в (7), равно как и M в (28), можно рассматривать как сумму независимых одинаково распределенных случайных величин. В работе Хинчина [1] использование предельных теорем теории вероятности позволило получить лишь оценки точности асимптотических разложений "сумматорных функций" для простейшей системы идеального газа. Поэтому, конечно, разложение (21) демонстрирует заметный прогресс в этом направлении и дает нетривиальный пример точного асимптотического разложения для существенно более сложной системы. Но, может быть, это и не самое главное. Обсуждаемый вывод дает возможность использовать мощный аналитический аппарат теории вероятности, который для этого случая наиболее разработан и позволяет предложить принципиально новые методы решения некоторых задач. Так, для практической реализации усреднений в (7) или (28) единственным на сегодня является использование рядов разложения подобных (8) [6—10]. Этот метод — термодинамическая теория возмущений. Однако если величину M_λ в (7) или M в (28) рассматривать как сумму независимых одинаково распределенных случайных ве-

личин, то задача усреднения в (7) или (28) может быть решена новым методом — с помощью вероятности больших уклонений [12, 14] без разложения в ряд. Возможность выхода за рамки теории возмущений для простых жидкостей важна при анализе критических явлений, так как теорию возмущений в этом случае принципиально нельзя использовать [15].

Корректность использования метода вероятности больших уклонений для проведения усреднений в точных выражениях (7) или (28) без разложения в ряд теории возмущения будет проанализирована в дальнейшем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хинчин А.Я. // Математические основания статистической механики. – М. – Л.: ГТТИ, 1943.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. // Статистическая физика. Изд. 3. – М.: Наука, 1976.
3. Хуанг К. // Статистическая механика. – М.: Мир, 1966.
4. Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш. // Термодинамика, статистическая физика и кинетика. – М.: Наука, 1977.
5. Балеску Р. // Равновесная и неравновесная статистическая механика. – М.: Наука, 1978. Т. 1.
6. Barker J.A., Henderson D. // J. Chem. Phys. – 1967. – **47**, N 8. – P. 2856 – 2861.
7. Smith W.R., Henderson D., Barker J.A. // Ibid. – 1971. – **55**, N 8. – P. 4027 – 4033.
8. Alder B.J., Young D.A., Mark M.A. // Ibid. – **56**, N 6. – P. 3013 – 3029.
9. Barker J.A., Henderson D. // Rev. Mod. Phys. – 1976. – **48**, N 4. – P. 587 – 673.
10. Павлюхин Ю.Т. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, Прилож. – С. S177 – S194.
11. Королюк В.С., Портенко Н.И., Скороход А.В., Турбин А.В. Справочник по теории вероятности и математической статистике. – М.: Наука, 1985.
12. Петров В.В. Суммы независимых случайных величин. – М.: Наука, 1972.
13. Биллингсли П. Сходимость вероятностных мер. – М.: Наука, 1977.
14. Крамер Г. // Успехи матем. наук. – 1944. – **X**. – С. 166 – 178.
15. Васильев А.Н. Квантовополевая ренормгруппа в теории критического поведения в стохастической динамике. – Санкт-Петербург: Изд-во ПИЯФ, 1998.