

УДК 539.196:536.758

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ ПРОСТЫХ ЖИДКОСТЕЙ.  
ЦЕПОЧКА УРАВНЕНИЙ ДЛЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАЗЛОЖЕНИЯ**

© 2011 Ю.Т. Павлюхин\*

*Учреждение Российской академии наук Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 3 ноября 2010 г.*

Анализируются свойства ряда разложения статистической суммы простой жидкости по потенциалу в термодинамической теории возмущений. Коэффициенты такого разложения определяются невозмущенным потенциалом, зависят от температуры, плотности и могут быть вычислены с помощью математического моделирования. В работе показано, что производные этих коэффициентов по температуре и плотности выражаются через старший коэффициент разложения (такие соотношения обычно называют цепочкой уравнений). Эти коэффициенты определяют разложение свободной энергии Гельмгольца и ФРП по потенциалу возмущения. Термодинамические характеристики системы (энтропия, внутренняя энергия, давление) выражаются как через дифференциальные соотношения для свободной энергии Гельмгольца, так и через интегральные выражения, содержащие ФРП. Установлено, что полученная в работе цепочка уравнений делает эквивалентными эти различные методы. Это является важным для приложений термодинамической теории возмущений, так как отпадает необходимость моделирования каких-либо других равновесных свойств системы, кроме коэффициентов разложения.

**Ключевые слова:** простые жидкости, термодинамическая теория возмущений, теория WCA простых жидкостей, жидкость твердых сфер.

**ВВЕДЕНИЕ**

Под простой жидкостью принято понимать систему одинаковых классических частиц с центрально-симметричным потенциалом взаимодействия [1]. Теория WCA (Weeks, Chandler, Andersen) простых жидкостей [2–4] предполагает, что из потенциала межчастичного взаимодействия можно выделить часть, близкую к потенциалу твердых сфер (HS). Применительно к реальным системам это предположение впервые было сформулировано Ван-дер-Ваальсом [1]. Использование этой теории [2–4] и ее последующие уточнения [5–8] продемонстрировали высокую точность проведенных термодинамических расчетов простых жидкостей. Самым удивительным для теории WCA является то, что общепринятое условие применимости теории возмущений как "...требование малости отнесенной к одной частице энергии возмущения по сравнению с  $T \dots$ " [9] в этом случае существенно нарушается. Для обоснования теории авторы [4] ограничились оценкой второго порядка теории возмущений, которая оказалась малой (1/200 от первого порядка). Причина этого оставалась неясной, хотя напрашивался вывод, что это может быть связано с особенностями невозмущенной системы — жидкости HS.

Термодинамическая теория возмущений простых жидкостей — это разложение статистической суммы по потенциалу возмущения, а теория WCA — это теория возмущения первого порядка. Ранее [10], анализируя свойства такого разложения, удалось показать, что условие применимости термодинамической теории возмущений [9] может быть существенно ослабле-

---

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

но. Было доказано, что энергия возмущения при усреднении по каноническому  $NVT$  ансамблю Гиббса выделяется из классической статистической суммы до разложения в ряд теории возмущений. Поэтому член, формально совпадающий с первым порядком теории возмущений, к теории возмущений не имеет прямого отношения. Тогда собственно ряд термодинамической теории возмущения всегда начинается со второго порядка малости. Таким образом, наиболее важным для применимости термодинамической теории возмущений является не малость потенциала возмущения (он может быть значительным), а величина многочастичных корреляций в невозмущенной системе [ 10 ]. Для плотных невозмущенных систем это является общим свойством [ 11 ], т.е. не только спецификой жидкости HS. Это обосновывает применение этой теории для значительных по величине потенциалов возмущения и фактически решает задачу описания широкого круга практически важных плотных жидкостей, основываясь на данных по единственной системе — жидкости HS.

В настоящей работе предпринят дальнейший анализ свойств рядов термодинамической теории возмущений, представляющих важный практический интерес. Основные термодинамические характеристики системы (энтропия, внутренняя энергия, давление) могут быть вычислены двояко. Во-первых, через дифференциальные (по плотности и температуре) соотношения для свободной энергии Гельмгольца; и, во-вторых, через интегральные выражения с использованием ФРП. Но обе эти величины определяются рядом разложения статистической суммы по потенциалу возмущения. Тогда должны существовать определенные соотношения между производными коэффициентов разложения по температуре и плотности и остальными коэффициентами. Целью настоящей работы является установление этих соотношений.

**ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И СООТНОШЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ**

Рассмотрим парный потенциал межчастичного взаимодействия:

$$W(r) = U(r) + V(r). \tag{1}$$

Потенциал  $V(r)$  — возмущение потенциала  $U(r)$ . Для системы  $N$  частиц, находящихся в объеме  $V$ , определим их плотность  $\rho$  и коэффициент заполнения  $\eta$ :

$$\rho = N / V \quad \text{и} \quad \eta = \pi \rho d_{\text{HS}}^3 / 6. \tag{2}$$

Последнее соотношение будет использоваться для жидкости твердых сфер с диаметром  $d_{\text{HS}}$  и потенциалом взаимодействия  $U_{\text{HS}}(r)$ . Далее будем считать, что  $d_{\text{HS}} = 1$ . Введем набор межатомных расстояний  $R_i, \zeta_i$  для интервала  $[R_i, R_{i+1}]$  и параметр  $\Omega_i$  согласно:

$$R_i = \Delta R \cdot i; \quad \zeta_i = R_i + \Delta R / 2; \quad \Omega_i = \frac{4\pi\rho(R_{i+1}^3 - R_i^3)}{3}; \quad i = 0, 1, \dots \tag{3}$$

Будем также считать, что шаг  $\Delta R$  достаточно мал. Для конкретной реализации статистического ансамбля координаты частиц будут:  $\mathbf{r}_\alpha, \alpha = 1, 2, \dots, N$ . Для любой пары частиц с номерами  $\alpha, \beta$  определим функции  $N_i(\alpha, \beta)$  ( $i = 0, 1, 2, \dots$ ):

$$\begin{aligned} N_i(\alpha, \beta) &= 1, & |\mathbf{r}_\beta - \mathbf{r}_\alpha| &\in (R_i, R_{i+1}]; \\ N_i(\alpha, \beta) &= 0, & |\mathbf{r}_\beta - \mathbf{r}_\alpha| &\notin (R_i, R_{i+1}]. \end{aligned} \tag{4}$$

Введем число различных пар частиц  $N_i$  в системе из  $N$  частиц, межатомные расстояния которых удовлетворяют условию  $R_i < r \leq R_{i+1}$ :

$$N_i = \sum_{\alpha < \beta}^N N_i(\alpha, \beta), \tag{5}$$

тогда для ФРП  $g(W, \zeta_i)$  имеем соотношение, которое переходит в точное при  $\Delta R \rightarrow 0$ :

$$\frac{4\pi}{3} \rho N (R_{i+1}^3 - R_i^3) g(W; \zeta_i) \approx 2 \langle N_i \rangle_W, \quad g(W; \zeta_i) \approx \frac{2}{N \Omega_i} \langle N_i \rangle_W. \tag{6}$$

Здесь  $\langle \dots \rangle_W$  означает среднее по системе частиц, взаимодействующих с парным потенциалом  $W(r)$ . При  $\Delta R \rightarrow 0$  правило перехода от суммирования к интегрированию функций, зависящих

только от взаимного расстояния  $f(\mathbf{r}) = f(|\mathbf{r}|) \equiv f(r)$ , имеет вид:

$$\rho \int d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) = 4\pi\rho \sum_i \zeta_i^2 f(\zeta_i) \Delta R = \sum_i \Omega_i f(\zeta_i). \quad (7)$$

Целые числа  $N_i$  (5) для различных статистических реализаций системы  $N$  частиц будут различны. Для этих случайных чисел должен существовать свой закон распределения, а конечные результаты теории возмущений можно выразить через корреляционные функции этих случайных величин. Это было реализовано в методе дискретного представления (discrete representation) Баркера и Хендерсона [13, 11]. Для этого заменим исходный потенциал  $V(r)$  в (1) ступенчатым, т.е. равным  $V(\zeta_i)$  на каждом интервале  $R_i < r \leq R_{i+1}$  и введем величины

$$\varepsilon_i = \beta V(\zeta_i); \quad \tau_i = \exp(-\varepsilon_i) - 1; \quad (8)$$

$\beta$  — обычное обозначение обратной температуры  $T$ . Эти величины связаны между собой очевидными соотношениями (с точностью до четвертого порядка):

$$\begin{aligned} \varepsilon_i &= -\ln(1 + \tau_i) \approx -\tau_i + \frac{\tau_i^2}{2} - \frac{\tau_i^3}{3} + \frac{\tau_i^4}{4}; & \varepsilon_i^2 &\approx \tau_i^2 - \tau_i^3 + \frac{11}{12}\tau_i^4; & \varepsilon_i^3 &\approx -\tau_i^3 + \frac{3}{2}\tau_i^4; & \varepsilon_i^4 &\approx \tau_i^4; \\ \tau_i &= \exp(-\varepsilon_i) - 1 \approx -\varepsilon_i + \frac{\varepsilon_i^2}{2} - \frac{\varepsilon_i^3}{6} + \frac{\varepsilon_i^4}{24}; & \tau_i^2 &\approx \varepsilon_i^2 - \varepsilon_i^3 + \frac{7}{12}\varepsilon_i^4; & \tau_i^3 &\approx -\varepsilon_i^3 + \frac{3}{2}\varepsilon_i^4; & \tau_i^4 &\approx \varepsilon_i^4. \end{aligned} \quad (9)$$

Приведенные ниже ряды теории возмущения для различных величин можно выразить как через величину  $\varepsilon_i$ , так и  $\tau_i$ . Переход от одних переменных к другим осуществляется их заменой согласно (9) и сохранением членов необходимой точности, т.е. соответствующих порядков величин  $\varepsilon_i$  или  $\tau_i$ . Полная потенциальная энергия системы  $N$  частиц, имеющих мгновенные координаты  $\mathbf{r}_\alpha$ ,  $\alpha = 1, 2, \dots, N$  и взаимодействующих с парным потенциалом  $W(r)$ , будет равна

$$\beta \sum_{i < j} W(i, j) = \beta \sum_{i < j} [U(i, j) + V(i, j)] = \beta \sum_{i < j} U(i, j) + \Sigma; \quad \Sigma \equiv \sum_i \varepsilon_i N_i; \quad (10)$$

здесь  $N_i$  — число пар частиц, согласно (5).

Рассмотрим систему частиц с потенциальной энергией парных взаимодействия  $U(r)$ . Статистическая сумма такой системы ( $Q_U$ ) задает плотность вероятности распределения различных мгновенных реализаций системы. Тогда среднее значение любой величины, зависящей только от координат частиц, равно

$$\langle \dots \rangle_U = Q_U^{-1} V^{-N} \int \prod_{i < j=1}^N \Phi_U(i, j) \cdot [\dots] \cdot d1 \dots dN; \quad \Phi_U(i, j) \equiv \exp[-\beta U(i, j)]. \quad (11)$$

Согласно (4), (5) и (10) величина  $\Sigma$  является функцией координат частиц. Тогда из (11) для статистической суммы  $Q_W$  с учетом (10) имеем

$$Q_W = V^{-N} \int \prod_{i < j=1}^N \Phi_U(i, j) [\exp(-\Sigma)] d1 \dots dN = Q_U \langle \exp(-\Sigma) \rangle_U; \quad \Sigma \equiv \sum_i \varepsilon_i N_i; \quad (12)$$

в квадратных скобках  $[\dots]$  выделен сомножитель, который усредняется по системе частиц с потенциалом взаимодействия  $U(r)$  согласно (11). В соответствии с эргодической гипотезой среднее  $\langle \dots \rangle_U$  по фазовому пространству в (12) можно заменить усреднением  $(\overline{\dots})_U$  по  $NTV$  каноническому ансамблю Гиббса, т.е.  $\langle (\dots) \rangle_U = (\overline{\dots})_U$  (далее для сокращения записи  $(\overline{\dots})_U \equiv (\overline{\dots})$ ). Так как экспонента является целой функцией (ее разложение в ряд существует во всей комплексной плоскости), то (12) при любых значениях  $\Sigma$  можно представить в виде

$$Q_W = Q_U \left( 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \overline{\Sigma^n} \right) = Q_U \left( 1 - \sum_i \frac{\varepsilon_i}{1!} \overline{N_i} + \sum_{i,j} \frac{\varepsilon_i \varepsilon_j}{2!} \overline{N_i N_j} - \sum_{i,j,k} \frac{\varepsilon_i \varepsilon_j \varepsilon_k}{3!} \overline{N_i N_j N_k} + \dots \right). \quad (13)$$

Для упрощения записи определим составной индекс  $O(n) = i_1 i_2 \dots i_n$  и введем обозначения  $E_{O(n)} = \varepsilon_{i_1} \varepsilon_{i_2} \dots \varepsilon_{i_n}$ , а также  $N_{O(n)} \equiv N_{i_1} N_{i_2} \dots N_{i_n}$ . Суммы по индексам  $i_1, i_2, \dots, i_n$  в (13) можно сокращенно записать в виде произведения  $E_{O(n)} N_{O(n)}$ . Тогда (13) примет вид:

$$Q_W = Q_U \overline{\exp(-\Sigma)} = Q_U \left( 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n \overline{\Sigma^n}}{n!} \right) = Q_U \left( 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} E_{O(n)} N_{O(n)} \right). \quad (14)$$

Среднее по  $NTV$  каноническому ансамблю Гиббса в (14) можно трактовать как среднее значение случайной величины  $\Sigma$ , заданной на соответствующем пространстве событий. Свойства этой случайной величины были проанализированы в [14]. Отметим, что  $N_{O(n)}$  пропорциональны числу частиц в степени  $n$ , т.е.  $N^n$ . Чтобы получить избыточную свободную энергию системы, необходимо выражение (14) прологарифмировать. Далее эту величину надо представить в виде ряда по  $E_{O(n)}$ . В теории вероятностей подобная процедура для характеристической функции случайной величины  $x$  определяет ее семиинварианты  $\Gamma_n(x)$ :

$$\ln \overline{\exp(itx)} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(it)^n}{n!} \Gamma_n(x); \quad \Rightarrow \ln \overline{\exp(itx)} = \ln \exp(it\bar{x}) \cdot \overline{\exp(it\Delta x)} = it\bar{x} + \sum_{i=2}^{\infty} \frac{(it)^n}{n!} \Gamma_n(\Delta x), \quad (15)$$

где  $\bar{x}$  — среднее значение случайной величины  $x$  и  $\Delta x = x - \bar{x}$ . Таким образом, из определения семиинвариантов имеем  $\Gamma_n(x) = \Gamma_n(\Delta x)$ ,  $n \geq 2$ . Тогда из (14) и (15) получаем изменение избыточной свободной энергии системы  $\Delta f_W$  на одну частицу при включении возмущения:

$$\beta \Delta f_W \equiv \beta f_W - \beta f_U = -\frac{1}{N} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \Gamma_n(\Sigma) \equiv -\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} E_{O(n)} A_{O(n)}. \quad (16)$$

Здесь введены величины  $A_{O(n)}$  и  $K_{O(n)}$  в форме, подобной принятым выше сокращениям:

$$A_i = N^{-1} \overline{N_i}; \quad A_{ij} = N^{-1} \overline{K_{ij}}; \quad A_{ijk} = N^{-1} \overline{K_{ijk}}; \quad A_{ijkl} = N^{-1} \overline{(K_{ijkl} - K_{ij} K_{kl} - K_{ik} K_{jl} - K_{il} K_{jk})}; \quad (17)$$

$$K_i = \overline{\Delta N_i} = 0; \quad K_{ij} = \overline{\Delta N_i \Delta N_j}; \quad K_{ijk} = \overline{\Delta N_i \Delta N_j \Delta N_k}; \quad K_{ijkl} = \overline{\Delta N_i \Delta N_j \Delta N_k \Delta N_l}, \dots,$$

где  $\Delta N_i \equiv N_i - \overline{N_i}$ . Величины  $A_i, A_{ij}, A_{ijk}, \dots$  в термодинамическом пределе, т.е. при  $N \rightarrow \infty$  и  $\rho = \text{const}$ , стремятся к постоянным значениям, т.е. не зависят от  $N$ . В этом отношении ряд в (16) принципиально отличается от ряда в (14). Выражение (16) можно записать через величины  $\tau_i$  согласно (9):

$$\beta f_W - \beta f_U = -\sum_i \ln(1 + \tau_i) R_i - \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n!} T_{O(n)} R_{O(n)}; \quad T_{O(n)} \equiv \tau_{i_1} \tau_{i_2} \dots \tau_{i_n};$$

$$R_i = A_i; \quad R_{ij} = A_{ij}; \quad R_{ijk} = A_{ijk} - \frac{3}{2} A_{ij} (\delta_{ik} + \delta_{jk}); \quad (18)$$

$$R_{ijkl} = A_{ijkl} - 2A_{ijk} (\delta_{il} + \delta_{jl} + \delta_{kl}) + 3A_{ij} \delta_{ik} \delta_{jl} + 4A_{ij} (\delta_{ik} \delta_{il} + \delta_{jk} \delta_{jl}).$$

Форма первого члена в (18) выбрана для сокращения записи. Для теории возмущений необходимо  $\ln(1 + \tau_i)$  разложить в ряд по величине  $\tau_i$ . Связь между коэффициентами в разложении (16) и (18) дается соотношениями:

$$A_i = R_i; \quad A_{ij} = R_{ij}; \quad A_{ijk} = R_{ijk} + \frac{3}{2} R_{ij} (\delta_{ik} + \delta_{jk}); \quad (19)$$

$$A_{ijkl} = R_{ijkl} + 2R_{ijk} (\delta_{il} + \delta_{jl} + \delta_{kl}) + 3R_{ij} \delta_{ik} \delta_{jl} + 2R_{ij} (\delta_{ik} \delta_{il} + \delta_{jk} \delta_{jl}).$$

Если рассматривать свободную энергию в (16) и (18) как функцию переменных  $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$ , или  $\tau_0, \tau_1, \tau_2, \dots$ , то

$$g(W; \zeta_i) = \frac{2}{\Omega_i} \frac{\partial \beta f_W}{\partial \varepsilon_i}, \quad y(W; \zeta_i) = -\frac{2}{\Omega_i} \Phi_U^{-1}(\zeta_i) \frac{\partial \beta f_W}{\partial \tau_i}; \quad g(W; \zeta_i) = \Phi_W(\zeta_i) y(W; \zeta_i) \quad [15]. \quad (20)$$

Здесь введена функция  $y_2(W; 1, 2)$  (cavity distribution function) непрерывная во всем интервале  $0 \leq r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$  для любых потенциалов, в том числе и разрывных. Так, например, для жидкости твердых сфер запись  $y(\text{HS}; r) = \Phi_{\text{HS}}^{-1}(r) g(\text{HS}; r)$  означает непрерывное продолжение функции  $g(\text{HS}; 1, 2)$  в область  $r \leq d_{\text{HS}}$  [15, 19]. Далее условимся, что запись  $A_{iO(n)}$  означает, что к составному индексу  $O(n)$  добавляется  $(n+1)$ -й индекс  $i$ . Из (16) и (20) получаем

$$\Delta g(W; \zeta_i) \equiv g(W; \zeta_i) - g(U; \zeta_i) = \frac{2}{\Omega_i} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} E_{O(n)} A_{iO(n)}, \quad g(U; \zeta_i) = \frac{2}{\Omega_i} A_i. \quad (21)$$

Выражение (21) определяет ФРП в термодинамической теории возмущений.

Термодинамическая теория возмущений для исходного потенциала  $U(r)$  в (1) полностью определяется величинами  $\beta f_U$  и  $A_{O(n)}$  в (16) (имея в виду происхождение величин  $A_{O(n)}$ , далее будем записывать их как  $A_{O(n)}^U$ ). Согласно (16) имеем

$$A_{O(m)}^U = -(-1)^m \left. \frac{\partial^m \beta f_W}{\partial E_{O(m)}} \right|_{\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots = 0}, \quad \partial E_{O(m)} \equiv \partial \varepsilon_{i_1} \partial \varepsilon_{i_2} \dots \partial \varepsilon_{i_m}. \quad (22)$$

Соответственно, термодинамическая теория возмущений для полного потенциала  $W(r)$  определяется величиной  $\beta f_W$  и  $A_{O(n)}^W$  подобно (16). Найдем выражение для  $A_{O(n)}^W$  в виде разложения по потенциалу возмущения  $V(r)$  исходного потенциала  $U(r)$ . Для этого рассмотрим еще одно дополнительное возмущение  $\delta V(r)$  и определим  $\tilde{W}(r) = U(r) + V(r) + \delta V(r)$  или  $\tilde{W}(r) = W(r) + \delta V(r)$ . Аналогично величинам  $\varepsilon_i$  в (9) для потенциала  $V(r)$  обозначим подобные величины для  $\delta V(r)$  как  $\delta_i$ . Определим  $\tilde{\varepsilon}_i = \varepsilon_i + \delta_i$  и, обозначая  $\tilde{E}_{O(n)} = \tilde{\varepsilon}_{i_1} \tilde{\varepsilon}_{i_2} \dots \tilde{\varepsilon}_{i_n}$  и  $\Delta_{O(n)} = \delta_{i_1} \delta_{i_2} \dots \delta_{i_n}$ , очевидно, получаем аналогичное с (16) выражение:

$$\beta f_{\tilde{W}} = \beta f_W - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \Delta_{O(n)} A_{O(n)}^W = \beta f_U - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \tilde{E}_{O(n)} A_{O(n)}^U. \quad (23)$$

Здесь первое равенство — теория возмущений для потенциала  $W(r)$  и возмущения  $\delta V(r)$ , а второе — для потенциала  $U(r)$  и возмущения  $V(r) + \delta V(r)$ . Аналогично с (22)

$$-(-1)^m \left. \frac{\partial^m \beta f_{\tilde{W}}}{\partial \Delta_{O(m)}} \right|_{\delta_1, \delta_2, \dots = 0} = A_{O(m)}^W = \sum_{n=m}^{\infty} \frac{(-1)^{n-m}}{(n-m)!} E_{O(n-m)} A_{O(n)}^U. \quad (24)$$

Последнее равенство в (24) определяет  $A_{O(n)}^W$  в термодинамической теории возмущений. Выражение (24) фактически есть обобщение формулы (21), которая выведена для случая  $m = 1$ . В развернутом виде (24) имеет вид

$$A_{O(m)}^W = A_{O(m)}^U - \sum_i \varepsilon_i A_{iO(m)}^U + \sum_{i,j} \frac{\varepsilon_i \varepsilon_j}{2!} A_{ijO(m)}^U - \dots \quad (25)$$

Таким образом, соотношение (24) или (25) полностью определяет все необходимые величины для построения теории возмущений с потенциалом  $W(r) = U(r) + V(r)$ .

С помощью метода дискретного представления можно относительно просто получить высшие порядки теории возмущений моделированием величин  $A_i, A_{ij}, \dots$  в (16) методом Монте-Карло. Это было продемонстрировано для четырех порядков теории возмущений SW жидкости (твердая сфера плюс прямоугольная яма) [11, 15—18].

#### ЦЕПОЧКА УРАВНЕНИЙ ДЛЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ РЯДА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ

Рассмотрим величины  $N_{O(n)}$  из (13) и (14). Для сокращения записи определим:

$$\overline{N_{O(n)}} \equiv \overline{N_O} = Q_U^{-1} V^{-N} G_O; \quad G_O = \int \prod_{i < j = 1}^N \Phi_U(i, j) N_O d1 \dots dN. \quad (26)$$

Моменты  $\overline{N_O}$  зависят от  $T$  и  $V$  — переменных энергии Гельмгольца. Запишем энергию взаимодействия частиц с невозмущенным потенциалом  $U(r)$  подобно (9):

$$\beta \sum_{i < j} U(i, j) = \sum_i \mu_i N_i; \quad \mu_i = \beta U(\zeta_i); \quad \mu'_i = \frac{d\beta U(\zeta_i)}{d\zeta_i}. \quad (27)$$

Дифференцирование соотношения (26) по температуре дает

$$\begin{aligned} \beta \frac{\partial \overline{N}_O}{\partial \beta} &= -\beta \frac{\partial \ln Q_U}{\partial \beta} \overline{N}_O - \sum_k \mu_k \overline{N}_k \overline{N}_O = \left[ \beta E_U - \sum_k \mu_k \overline{N}_k \right] \overline{N}_O + \overline{N}_O \tilde{U} - \sum_k \mu_k \overline{N}_{kO} = \\ &= N \left[ \frac{\beta E_U}{N} - \frac{\rho \beta}{2} \int_0^\infty U(r) g(U; r) dr \right] \overline{N}_O + \overline{N}_O \tilde{U} - \sum_k \mu_k \overline{N}_{kO} = \overline{N}_O \tilde{U} - \sum_k \mu_k \overline{N}_{kO}. \end{aligned} \quad (28)$$

Здесь  $\overline{N}_{kO} \equiv \overline{N}_k \overline{N}_O$  и введена величина  $\tilde{U} = \sum_k \mu_k \overline{N}_k$ . Переход к интегрированию в (28) осуще-

ствлен согласно правилу (7) и определению ФРП невозмущенной системы в (6). Выражение в квадратных скобках обращается в нуль в силу соотношения, связывающего конфигурационную внутреннюю энергию  $E_U$  и ФРП невозмущенной системы [12].

Дифференцирование соотношения (26) по плотности дает ( $N = \text{const}$ )

$$\rho \frac{\partial \overline{N}_O}{\partial \rho} = -\rho \frac{\partial \ln Q_U}{\partial \rho} \overline{N}_O - Q_U^{-1} V \frac{\partial}{\partial V} V^{-N} G_O = \rho \frac{\partial \beta F_U}{\partial \rho} \overline{N}_O + N \cdot \overline{N}_O - Q_U^{-1} V^{-N} V \frac{\partial}{\partial V} G_O. \quad (29)$$

Производную в последнем выражении можно определить, используя метод Боголюбова для вывода уравнения состояния [12, стр. 259] (в наших обозначениях):

$$V \frac{\partial G_O}{\partial V} = N G_O - \frac{1}{3} \sum_k \zeta_k \mu'_k G_{kO}. \quad (30)$$

Подставляя это выражение в (29) и переходя от сумм к интегрированию, получаем

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial \overline{N}_O}{\partial \rho} &= \left[ \rho \frac{\partial \beta F_U}{\partial \rho} + \frac{1}{3} \sum_k \zeta_k \mu'_k \overline{N}_k \right] \overline{N}_O - \overline{N}_O \tilde{U}' + \frac{1}{3} \sum_k \zeta_k \mu'_k \overline{N}_{kO} = \\ &= N \left[ \left( \frac{P}{\rho T} - 1 \right) + \frac{\rho \beta}{6} \int_0^\infty \frac{dU(r)}{dr} g(U; r) r dr \right] \overline{N}_O - \overline{N}_O \tilde{U}' + \frac{1}{3} \sum_k \zeta_k \mu'_k \overline{N}_{kO} = \\ &= -\overline{N}_O \tilde{U}' + \frac{1}{3} \sum_k \zeta_k \mu'_k \overline{N}_{kO}. \end{aligned} \quad (31)$$

В (31) введена величина  $\tilde{U}' = \sum_k \zeta_k \mu'_k \overline{N}_k / 3$ . Выражение в квадратных скобках также обращает-

ся в нуль в силу соотношения, связывающего уравнение состояния (точнее его конфигурационную часть) с потенциалом взаимодействия и ФРП (формула Боголюбова) в невозмущенной системе [12]. Соотношения (28) и (31) представляют собой цепочку уравнений, в которых производные младших моментов  $\overline{N}_O$  выражаются через старшие члены.

В приложении доказывается, что если для моментов  $\overline{N}_O$  выполняются (28) и (31), то для семинвариантов  $A_O$  имеют место следующие цепочки уравнений:

$$T \frac{\partial A_O}{\partial T} = -\beta \frac{\partial A_O}{\partial \beta} = \sum_k \mu_k A_{kO}; \quad (32)$$

$$V \frac{\partial A_O}{\partial V} = -\rho \frac{\partial A_O}{\partial \rho} = -\frac{1}{3} \sum_k \zeta_k \mu'_k A_{kO}. \quad (33)$$

Зависимость величин  $\varepsilon_i$  от температуры очевидна. Производную этих параметров от объема можно вычислить с использованием приема однородного расширения системы в  $\xi$  раз:  $r \Rightarrow \xi r$ ,  $V \Rightarrow \xi^3 V$ , используемого при выводе формулы Боголюбова [12]:

$$V \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial V} = \frac{1}{3} \frac{\partial \beta V(\zeta_i)}{\partial \zeta_i} = \frac{1}{3} \zeta_i \varepsilon'_i. \quad (34)$$

Соотношения (32) и (33) позволяют сравнить известные формулы для энтропии, внутренней энергии и давления в термодинамике, определяемые производными по объему и температуре, и из статистической физики, выраженные через интегралы, содержащие ФРП. Для упро-

щения записи для любой дискретной функции  $f_i = f(\zeta_i)$  введем обозначение

$$E_{O(n)}(f) = \varepsilon_i \dots \varepsilon_{i_{n-1}} f_{i_n}. \quad (35)$$

Рассмотрим ряд термодинамических соотношений.

**А.** Изменение конфигурационной энтропии на одну частицу согласно (16) равно

$$\Delta s = -\frac{\partial \Delta f_W}{\partial T} = -\beta \Delta f_W + \beta \frac{\partial \beta \Delta f_W}{\partial \beta} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} [(1-n)E_{O(n)} A_{O(n)} + E(\mu)_{O(n+1)} A_{O(n+1)}]. \quad (36)$$

Такое же изменение энтропии можно получить через ФРП "включением" возмущения при изменении константы связи  $\lambda$  от нуля до единицы в потенциале взаимодействия  $W_\lambda(r) \Rightarrow U(r) + \lambda V(r)$ . В этом случае надо воспользоваться формулой (7.2.15) из [12] с заменой в ней  $\lambda V(r) \Rightarrow U(r) + \lambda V(r)$ . С учетом (18) получим (в этом случае  $\varepsilon_i \Rightarrow \lambda \varepsilon_i$ )

$$\begin{aligned} \Delta s &= \frac{1}{2} \rho \int_0^\infty dr \int_0^1 [\mu(r) + \lambda \varepsilon(r)] \frac{d}{d\lambda} g(r; W_\lambda) d\lambda = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \sum_{i=0}^1 \int_0^1 (\mu_i + \lambda \varepsilon_i) n \lambda^{n-1} E_{O(n)} A_{iO(n)} d\lambda = \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \left[ \frac{n}{n+1} E_{O(n+1)} A_{O(n+1)} + E(\mu)_{O(n+1)} A_{O(n+1)} \right]. \end{aligned} \quad (37)$$

После замены переменной суммирования в первом члене эти две формулы тождественны.

**В.** Изменение конфигурационной внутренней энергии на частицу из (16) равно

$$\frac{\beta \Delta E_W}{N} = \beta \frac{\partial \beta (f_W - f_U)}{\partial \beta} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} [-n E_{O(n)} A_{O(n)} + E_{O(n+1)}(\mu) A_{O(n+1)}]. \quad (38)$$

Та же величина, выраженная через ФРП (18), равна:

$$\begin{aligned} \frac{\beta \Delta E_W}{N} &= \frac{\rho \beta}{2} \int_0^\infty [W(r) g(W; r) - U(r) g(U; r)] dr = \frac{\rho \beta}{2} \int_0^\infty [W(r) \Delta g(W; r) + V(r) g(U; r)] dr = \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} [E_{O(n+1)} A_{O(n+1)} + E_{O(n+1)}(\mu) A_{O(n+1)}] + E_{O(1)} A_{O(1)}. \end{aligned} \quad (39)$$

После замены переменной суммирования в первом члене эти две формулы тождественны.

**С.** Изменение конфигурационной части давления из (16) равно

$$\frac{\Delta P}{\rho T} = \rho \frac{\partial (\beta f_W - \beta f_U)}{\partial \rho} = \frac{1}{3} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} [n E_{O(n)}(\zeta \varepsilon') A_{O(n)} - E_{O(n+1)}(\zeta \mu') A_{O(n+1)}]. \quad (40)$$

Та же величина из формулы Боголюбова с учетом (18) равна

$$\begin{aligned} \frac{\Delta P}{\rho T} &= -\frac{\rho \beta}{6} \int_0^\infty \left[ \frac{dW(r)}{dr} g(W; r) - \frac{dU(r)}{dr} g(U; r) \right] r dr = \\ &= -\frac{1}{3} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} E_{O(n+1)}(\zeta(\mu' + \varepsilon')) A_{O(n+1)} - \frac{1}{3} E_{O(1)}(\zeta \varepsilon') A_{O(1)}. \end{aligned} \quad (41)$$

Учитывая, что  $E_{O(n)}(\zeta(\mu' + \varepsilon')) = E_{O(n)}(\zeta \varepsilon') + E_{O(n)}(\zeta \mu')$ , получаем эквивалентность выражений (40) и (41).

## ОБСУЖДЕНИЕ

В теории простых жидкостей предложен целый ряд феноменологических уравнений, связывающих многочастичные функции распределения с межчастичным потенциалом взаимодействия, плотностью и температурой [1, 12]. Это нелинейные интегральные или интегродифференциальные уравнения. Из наиболее известных следует отметить: Перкуса—Йефика, гиперцепное, Борна—Грина—Ивона (и его модификации Кирквудом—Боггсом, Рашбруком, Райсом—Лекнером, Коулом, Фишером, Ри-Ли-Ри, Эйблом и т.д.) [12]. Следует отметить, что предложены и более сложные "суперпозиции" различных приближений. Все эти теории имеют

феноменологический характер, т.е. они содержат некоторые трудно оцениваемые по точности приближения, но позволяющие получить замкнутые уравнения. Поэтому, как и любые феноменологические допущения, эти теории имеют ряд неустраняемых недостатков:

1. Отсутствует возможность оценки *ab initio* точности получаемых решений. Поэтому необходимо проводить проверку результатов методами молекулярной динамики (МД).

2. Расширение области использования таких приближений вне проверенных с помощью МД всегда сопряжено с опасностью получения больших ошибок. Особенно это характерно для больших плотностей жидкости.

3. Всегда возникают сомнения в надежности получаемых результатов при расчете других характеристик системы, которые не были проверены с помощью МД.

Таким образом, использование феноменологических подходов всегда требует привлечения методов МД для обоснования их применения и оценки точности, получаемых с их помощью результатов, что в значительной степени снижает ценность таких расчетов. В полной мере это относится и к WCA теории простых жидкостей, когда в качестве исходных данных предлагается использовать феноменологически модифицированное решение уравнения Перкуса—Йевики [2—8]. Эта теория по форме представляет собой термодинамическую теорию возмущений первого порядка. Однако, как отмечалось выше, условие применимости этой теории для конкретных приложений [2—8] существенно нарушается [9]. Поэтому эта теория применима в той мере, в какой она дает хорошие результаты. В этом смысле она тоже является феноменологической и поэтому оценка корректности использования WCA теории требует привлечения методов МД [2—8].

В противоположность этому, сделанный в [10] вывод, что собственно термодинамическая теория возмущений всегда начинается со второго порядка, т.е. первый член ряда разложения свободной энергии Гельмгольца по потенциалу возмущения к теории возмущения не имеет прямого отношения, позволяет заключить, что решение классической задачи Гиббса можно сформулировать без каких-либо феноменологических допущений. Для реальных потенциалов межчастичного взаимодействия, т.е. когда отталкивание резко возрастает при сближении частиц, универсальной системой нулевого приближения является жидкость HS [10]. В этом случае ряд теории возмущений (второй, третий и т.д. порядки теории возмущений по потенциалу) хорошо сходится [10] и реализуется принципиальное достоинство теории возмущения: стандартный анализ сходимости рядов дает оценку точности расчета и не требует привлечения дополнительных методов МД, т.е. метод "внутренне достаточный". Применение термодинамической теории возмущения в форме (16), (21):

1. Ставит задачу моделирования относительно простой системы HS для получения численных значений  $\beta f_{HS}$  и  $A_{O(n)}$  в (16), (21). Для последующего использования эти величины необходимо представить в удобном аналитическом виде. Это можно реализовать аппроксимацией полученных данных простыми математическими функциями, например, полиномами.

2. Требуется реализации при моделировании и последующей аппроксимации максимальной точности. Суммарная ошибка после проведения этих процедур должна быть меньше, чем получаемая при обрыве ряда теории возмущений. Отметим, что аппроксимация с помощью метода наименьших квадратов имеет точность выше, чем получается при моделировании (происходит эффективное "сглаживание" исходных данных). Сейчас для трех порядков теории возмущений реализована точность моделирования и аппроксимации  $\beta f_{HS}$  и  $A_{O(n)}$  в (16), (21) порядка  $\pm 0,001$  [15] во всей области изменения параметров системы (температура и плотность).

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теория возмущений фактически представляет собой разложение некоторой функции в ряд Тейлора. Поэтому такое разложение всегда допускает оценку точности при обрыве бесконечного ряда. В этом состоит важное преимущество теории возмущений по сравнению с феноменологическими приближениями.

В настоящей работе доказано, что коэффициенты ряда термодинамической теории возмущений определенным образом связаны между собой. Эти соотношения делают тождественным



расчет термодинамических характеристик системы через свободную энергию Гельмгольца и ФРР. Это означает, что термодинамическая теория возмущений внутренне не противоречива. В противоположность этому отметим, что в приближении Перкуса—Йефика уравнения состояния, полученные из соотношения Боголюбова и сжимаемости, не совпадают.

Таким образом, термодинамическая теория возмущений простых жидкостей, построенная на системе HS, позволяет описывать равновесные свойства широкого круга реальных жидкостей. Такой подход имеет следующие принципиальные преимущества: (а) дает обоснованные оценки точности расчетов и (б) не требует дополнительной проверки получаемых результатов методами МД.

#### ПРИЛОЖЕНИЕ

Рассмотрим  $n$  случайных величин  $X_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$ . Выберем из них некоторый набор из  $m$  индексов  $i_1, i_2, \dots, i_m$ , часть из которых или все могут быть одинаковыми. Определим для этого набора момент  $X_{O(m)}$  порядка  $m$  и введем его сокращенные обозначения согласно:

$$\langle X_{i_1} X_{i_2} \dots X_{i_m} \rangle \equiv X_{O(m)} \equiv \{1, 2, \dots, m\}. \quad (\text{П1})$$

Такие моменты получаются при вычислении свободной энергии, т.е. выражений типа

$$\ln \left\langle \exp \left( z \sum_{i=1}^n \varepsilon_i X_i \right) \right\rangle = \ln \left[ \sum_{m=0}^{\infty} \frac{z^m}{m!} E_{O(m)} X_{O(m)} \right] = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{z^m}{m!} E_{O(m)} A_{O(m)}. \quad (\text{П2})$$

Здесь введены обозначения согласно (16),  $z$  — параметр и  $A_{O(m)}$  — соответствующий семиинвариант, как и в (16). Далее следуем [20] и [21, стр. 211]. Разобьем набор индексов  $i_1, i_2, \dots, i_m$  на непересекающиеся множества индексов  $I(P_\alpha)$  из  $P_\alpha$  индексов ( $\alpha = 1, \dots, q$ ;  $\sum_{\alpha=1}^q P_\alpha = m$ ) и для ка-

ждого такого множества индексов определим момент подобно (П1):  $X_{I(P_\alpha)}$ . Тогда семиинварианты в (П2) определяются согласно [20, 21]:

$$A_{O(m)} = \sum C_q \prod_{\alpha=1}^q X_{I(P_\alpha)} = \sum C_q \cdot X_{I(P_1)} X_{I(P_2)} \dots X_{I(P_q)}, \quad C_q = (-1)^{q-1} (q-1)!, \quad \sum_{\alpha=1}^q P_\alpha = m. \quad (\text{П3})$$

В (П3) суммирование производится по всевозможным разбиениям множества индексов  $i_1, i_2, \dots, i_m$  на непересекающиеся подмножества  $I(P_\alpha)$ . Теперь получим рекуррентное соотношение, связывающие семиинварианты  $A_{O(m+1)}$  и  $A_{O(m)}$ . В этом случае множество индексов  $i_1, i_2, \dots, i_m$  переходит в  $i_1, i_2, \dots, i_m, i_{m+1}$ . Для каждого множителя  $X_{I(P_1)} X_{I(P_2)} \dots X_{I(P_q)}$  в (П3) определим оператор

$\hat{P}_{m+1}$  согласно:

$$\begin{aligned} \hat{P}_{m+1} X_{I(P_1)} X_{I(P_2)} \dots X_{I(P_q)} &= \\ &= X_{I(P_1)(m+1)} X_{I(P_2)} \dots X_{I(P_q)} + X_{I(P_1)} X_{I(P_2)(m+1)} \dots X_{I(P_q)} + \dots + X_{I(P_1)} X_{I(P_2)} \dots X_{I(P_q)(m+1)}. \end{aligned} \quad (\text{П4})$$

Запись  $X_{I(P_\alpha)(m+1)}$  означает, что к множеству индексов  $I(P_\alpha)$  добавляется индекс  $i_{m+1}$ . Введем еще один оператор  $\hat{S}_{m+1}$ , который определим следующим образом:

$$\hat{S}_{m+1} C_q X_{I(P_1)} X_{I(P_2)} \dots X_{I(P_q)} = C_{q+1} X_{(m+1)} X_{I(P_1)} X_{I(P_2)} \dots X_{I(P_q)}. \quad (\text{П5})$$

Согласно (П1)  $X_{(m+1)} \equiv \langle X_{i_{m+1}} \rangle \equiv \{m+1\}$  и множители  $C_q$  и  $C_{q+1}$  из (П3). Отметим, что в силу определения (П4) выражение  $\hat{P}_{m+1} A_{O(m)}$  не содержит членов с множителем  $\{m+1\}$ , т.е. индекс  $i_{m+1}$  входит только в множители типа  $\{*, (m+1)\}$ ,  $\{*, *, (m+1)\}$  и т.д. (здесь символ \* означает любое число меньше  $(m+1)$ ). Наоборот, в силу (П5) каждый член в выражении  $\hat{S}_{m+1} A_{O(m)}$  всегда содержит множитель  $\{m+1\}$ .

Поясним действие этих операторов на конкретном примере. Согласно (П3) семиинварианты  $A_{O(3)}$  и  $A_{O(4)}$  выражаются через моменты случайных величин  $X_i$  в обозначениях (П1) следующим образом:

$$\begin{aligned}
 A_{O(3)} &= \{1, 2, 3\} - \{1\}\{2, 3\} - \{2\}\{1, 3\} - \{3\}\{1, 2\} + 2\{1\}\{2\}\{3\}; \\
 A_{O(4)} &= \{1, 2, 3, 4\} - \{1\}\{2, 3, 4\} - \{2\}\{1, 3, 4\} - \{3\}\{1, 2, 4\} - \{4\}\{1, 2, 3\} - \{1, 2\}\{3, 4\} - \\
 &- \{1, 3\}\{2, 4\} - \{1, 4\}\{2, 3\} + 2\{1, 2\}\{3\}\{4\} + 2\{1, 3\}\{2\}\{4\} + 2\{1, 4\}\{2\}\{3\} + \\
 &+ 2\{2, 3\}\{1\}\{4\} + 2\{2, 4\}\{1\}\{3\} + 2\{3, 4\}\{1\}\{2\} - 6\{1\}\{2\}\{3\}\{4\},
 \end{aligned} \tag{П6}$$

тогда

$$\begin{aligned}
 \hat{P}_4 A_{O(3)} &= \{1, 2, 3, 4\} - \{1\}\{2, 3, 4\} - \{2\}\{1, 3, 4\} - \{3\}\{1, 2, 4\} - \{1, 4\}\{2, 3\} - \{2, 4\}\{1, 3\} - \\
 &- \{3, 4\}\{1, 2\} + 2\{1, 4\}\{2\}\{3\} + 2\{1\}\{2, 4\}\{3\} + 2\{1\}\{2\}\{3, 4\};
 \end{aligned} \tag{П7}$$

$$\hat{S}_4 A_{O(3)} = -\{4\}\{1, 2, 3\} + 2\{4\}\{1\}\{2, 3\} + 2\{4\}\{2\}\{1, 3\} + 2\{4\}\{3\}\{1, 2\} - 6\{4\}\{1\}\{2\}\{3\}. \tag{П8}$$

Из сравнения (П6) с (П7) и (П8) получаем, что  $A_{O(4)} = \hat{P}_4 A_{O(3)} + \hat{S}_4 A_{O(3)}$ . Нетрудно видеть, что для любого  $m$  имеем рекуррентное соотношение:

$$A_{O(m+1)} = \hat{P}_{m+1} A_{O(m)} + \hat{S}_{m+1} A_{O(m)} = (\hat{P}_{m+1} + \hat{S}_{m+1}) A_{O(m)}. \tag{П9}$$

Пусть теперь моменты  $X_{O(m)}$  зависят от некоторого параметра  $w$  и имеет место следующие равенство:

$$\frac{\partial}{\partial w} X_{O(m)} = -\tilde{H} X_{O(m)} + \sum_{i_{m+1}=1}^n H_{i_{m+1}} X_{i_{m+1}O(m)}, \quad \tilde{H} = \sum_{i_{m+1}=1}^n H_{i_{m+1}} X_{i_{m+1}}, \tag{П10}$$

где  $H_k$  и  $k = 1, 2, \dots, n$  — некоторые константы. Учитывая (П10), вычислим производную по параметру  $w$  некоторого члена в выражении для семиинварианта  $A_{O(m)}$  в (П3):

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial w} C_q X_{I(P_1)} X_{I(P_2)} \dots X_{I(P_q)} &= -q\tilde{H} \cdot C_q X_{I(P_1)} X_{I(P_2)} \dots X_{I(P_q)} + \\
 &+ \sum_{i_{m+1}} H_{i_{m+1}} C_q (X_{I(P_1)(m+1)} X_{I(P_2)} \dots X_{I(P_q)} + X_{I(P_1)} X_{I(P_2)(m+1)} \dots X_{I(P_q)} + \dots \\
 &\dots + X_{I(P_1)} X_{I(P_2)} \dots X_{I(P_q)(m+1)}).
 \end{aligned} \tag{П11}$$

Используя (П4) и (П5), два члена в правой части (П11) преобразуем к виду:

$$-q\tilde{H} \cdot C_q X_{I(P_1)} X_{I(P_2)} \dots X_{I(P_q)} = \sum_{i_{m+1}} H_{i_{m+1}} \hat{S}(m+1) C_q X_{I(P_1)} X_{I(P_2)} \dots X_{I(P_q)}, \tag{П12}$$

$$\begin{aligned}
 \sum_{i_{m+1}} H_{i_{m+1}} C_q (X_{I(P_1)(m+1)} X_{I(P_2)} \dots X_{I(P_q)} + X_{I(P_1)} X_{I(P_2)(m+1)} \dots X_{I(P_q)} + \dots \\
 \dots + X_{I(P_1)} X_{I(P_2)} \dots X_{I(P_q)(m+1)}) = \sum_{i_{m+1}} H_{i_{m+1}} \hat{P}(m+1) C_q X_{I(P_1)} X_{I(P_2)} \dots X_{I(P_q)},
 \end{aligned} \tag{П13}$$

тогда согласно (П3) и (П9) окончательно получаем:

$$\frac{\partial}{\partial w} A_{O(m)} = \sum_{i_{m+1}=1}^n H_{i_{m+1}} (\hat{P}_{m+1} + \hat{S}_{m+1}) A_{O(m)} = \sum_{i_{m+1}=1}^n H_{i_{m+1}} A_{(m+1)O(m)}. \tag{П14}$$

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Физика простых жидкостей. Статистическая теория* / Под ред. Г. Темперли, Дж. Роулинсона, Дж. Рашбука. — М.: Мир, 1971. — С. 81 — 135.
2. *Weeks J.D., Chandler D., Andersen H.C.* // J. Chem. Phys. — 1971. — **30**, N 12. — P. 5237 — 5247.
3. *Andersen H.C., Weeks J.D., Chandler D.* // Phys. Rev. A. — 1971. — **4**, N 4. — P. 1597 — 1607.
4. *Verlet L., Weis J.-J.* // Phys. Rev. A. — 1972. — **5**, N 2. — P. 939 — 952.
5. *Ree F.H.* // J. Chem. Phys. — 1976. — **64**, N 11. — P. 4601 — 4605.
6. *Ross M.* // J. Chem. Phys. — 1979. — **71**, N 4. — P. 1567 — 1571.
7. *Lado F.* // Mol. Phys. — 1984. — **52**, N 4. — P. 871 — 876.
8. *Kang H.S., Lee S.C., Ree T.* // J. Chem. Phys. — 1985. — **82**, N 1. — P. 415 — 423.
9. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Часть 1. Изд. 5. — М.: Физматлит, 2005.
10. *Павлюхин Ю.Т.* // Журн. структур. химии. — 2009. — **50**, № 3. — С. 468 — 477.

11. *Barker J.A., Henderson D.* // *Rev. Mod. Phys.* – 1976. – **48**, N 4. – P. 587 – 673.
12. *Балеску Р.* Равновесная и неравновесная статистическая механика. Т. 1. – М.: Мир, 1978.
13. *Barker J.A., Henderson D.* // *J. Chem. Phys.* – 1967. – **47**, N 8. – P. 2856 – 2861.
14. *Павлюхин Ю.Т.* // *Журн. структур. химии.* – 2010. – **51**, № 1. – С. 65 – 73.
15. *Павлюхин Ю.Т.* // *Журн. структур. химии.* – 2006. – **47**, Прилож. – С. S177 – S194.
16. *Alder B.J., Young D.A., Mark M.A.* // *J. Chem. Phys.* – 1971. – **56**, N 6. – P. 3013 – 3029.
17. *Smith W.R., Henderson D., Barker J.A.* // *J. Chem. Phys.* – 1971. – **55**, N 8. – P. 4027 – 4033.
18. *Павлюхин Ю.Т.* // *Журн. структур. химии.* – 2007. – **48**, № 1. – С. 64 – 70.
19. *Павлюхин Ю.Т.* // *Журн. структур. химии.* – 2007. – **48**, № 6. – С. 1139 – 1147.
20. *Леонов В.П., Ширяев А.Н.* // *Теория вероятн. и ее примен.* – 1959. – **4**, № 2. – С. 342 – 355.
21. *Прохоров Ю.В., Розанов Ю.А.* *Теория вероятностей. Основные понятия, предельные теоремы, случайные процессы.* – М.: Наука, 1967.