

УДК 539.196:536.758

## ВЕРОЯТНОСТЬ ФЛУКТУАЦИЙ ЧИСЛА БЛИЖАЙШИХ СОСЕДЕЙ В ЖИДКОСТИ ТВЕРДЫХ СФЕР: ВЕРОЯТНОСТИ БОЛЬШИХ УКЛОНЕНИЙ

© 2010 Ю.Т. Павлюхин\*

*Учреждение Российской академии наук Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
Новосибирск*

*Статья поступила 28 ноября 2008 г.*

Анализируются физические следствия из полученного в работе [1] результата о том, что случайная величина — число ближайших соседей  $M_\lambda$  в жидкости, состоящей из  $N$  твердых сфер в каноническом ансамбле Гиббса — выражается как сумма  $N$  независимых и одинаково распределенных случайных величин. Среднее значение некоторого функционала от этой случайной величины определяет свободную энергию Гельмгольца жидкости с потенциалом взаимодействия SW (твердая сфера плюс прямоугольная яма). В работе показано, что указанное свойство случайной величины  $M_\lambda$  позволяет с помощью общих подходов теории вероятностей (теорема Крамера или метод вероятности больших отклонений) провести усреднение этого функционала без разложения в ряд теории возмущения. Все математические величины, которые вводятся при доказательстве теоремы Крамера, имеют простой физический смысл и определяются термодинамическими характеристиками SW жидкости. Показано, что условия теоремы Крамера выполняются во всей области существования жидкости, кроме области критической точки.

**Ключевые слова:** жидкость твердых сфер, жидкость с потенциалом взаимодействия SW, простые жидкости.

### ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа является продолжением [1], и ниже мы будем пользоваться введенными в этой работе обозначениями. Для расчета статистической суммы SW жидкости необходимо вычислить среднее значение в точном выражении, см. работы [1—7]:

$$Q_{\text{SW}} = Q_{\text{HS}} \langle \exp(-\varepsilon M_\lambda) \rangle. \quad (1)$$

В настоящее время единственным методом решения этой задачи является термодинамическая теория возмущений, т.е. разложение (1) в ряд по величине  $\varepsilon$  (см. формулы (8) и (9) в [1] и [2—7]). Общепринято считать, что условием такого разложения является "... требование малости отнесенной к одной частице энергии возмущения по сравнению с  $T$ " [8], т.е. величины  $\varepsilon \bar{M}_\lambda N^{-1}$ . Для SW жидкости интерес представляют существенно большие энергии возмущения [2—7], т.е. когда в системе становится возможным существование газообразной и жидкой фаз. Это ставит под сомнение справедливость разложений по  $\varepsilon$  в (1), так как в этом случае величина  $\varepsilon \bar{M}_\lambda N^{-1}$  может равняться 5. Однако общепринятое условие применения термодинамической теории возмущений [8] можно существенно скорректировать. В самом деле, простое преобразование выражения (1)

$$Q_{\text{SW}} = Q_{\text{HS}} \exp(-\varepsilon \bar{M}_\lambda) \langle \exp(-\varepsilon \Delta M_\lambda) \rangle \quad (2)$$

показывает, что средняя энергия возмущения  $\varepsilon \bar{M}_\lambda$  выделяется из выражения (1) до разложения

---

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

в ряд по  $\varepsilon$  и поэтому к теории возмущения не имеет прямого отношения. Для (2) и, соответственно, для (1) сходимость ряда теории возмущений связана с разложением последнего сомножителя в (2), который начинается с члена порядка  $\varepsilon^2$ , а этот ряд хорошо сходится (см. [9] и подробнее в [10]). Таким образом, метод теории возмущений можно корректно применять для (1) и (2). Численные результаты моделирования членов разложения в (2) до  $\varepsilon^3$  включительно гарантируют точность определения свободной энергии Гельмгольца на одну частицу не хуже  $\pm 0,001$  [7, 10], что вполне приемлемо для практики.

Исключение представляет область критической точки SW жидкости. Здесь поведение системы существенно сложнее простого разложения (2) в ряд теории возмущений. Например, теплоемкость при постоянном объеме (фактически вторая производная свободной энергии по  $\varepsilon$ ) расходится как  $|\varepsilon - \varepsilon_c|^{-\alpha}$ , где  $\alpha \approx 0,11$  [8, 11—13] ( $\varepsilon_c$  — критическая точка), что, в принципе, нельзя получить, если ограничиться любым конечным числом членов разложения в (1) или (2) по  $\varepsilon$ . Таким образом, высокая точность определения свободной энергии из рядов разложения в (1) и (2) не гарантирует правильного описания системы вблизи критической точки. Это объясняется тем, что использование термодинамической теории возмущений, в принципе, некорректно для описания критической точки [8, 11—13]. Иными словами, необходимо проводить усреднения в (1) и (2) прямым путем без разложения в ряды по  $\varepsilon$ .

Результаты работы [1], где получено точное асимптотическое разложение для вероятности флуктуаций случайной величины  $M_\lambda$  и сделан вывод, что  $M_\lambda$  может быть представлено в виде суммы независимых одинаково распределенных случайных величин, позволяет реализовать альтернативный метод усреднения в (1) и (2). Поэтому в настоящей работе мы ставим следующие цели:

- используя методы теории вероятностей, провести усреднения в (1) и (2) без использования термодинамической теории возмущения;
- дать заключение о корректности такого подхода;
- проанализировать поведение SW жидкости вблизи критической точки в таком подходе.

**ВЕРОЯТНОСТИ БОЛЬШИХ УКЛОНЕНИЙ В ФОРМЕ КРАМЕРА, ПЕТРОВА**

Далее для сокращения записи введем обозначения  $\gamma_1 = A_v(\eta, \lambda)$ ,  $\gamma_2 = \sigma^2$ . К сожалению, точное асимптотическое разложение (21, [1]) не позволяет прямым путем провести усреднение в (1) или (2). Дело в том, что для определения статистической суммы необходимо учесть весь бесконечный ряд в (21, [1]). В самом деле, имеем:

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

Здесь  $x = \Delta M_\lambda / \sqrt{N}\sigma$  и  $\theta = \varepsilon\sigma\sqrt{N}$ . Из (3) видно, что важным оказывается поведение суммы в подынтегральном выражении на асимптотически больших расстояниях

$$x \approx -\theta = -\varepsilon\sigma\sqrt{N}. \quad (4)$$

Для абсолютных значений  $M_\lambda$  это соответствует значениям

$$M_\lambda = \bar{M}_\lambda + \Delta M_\lambda \approx \bar{M}_\lambda - \varepsilon\sigma^2 N. \quad (5)$$

В этой области значений  $\Delta M_\lambda$  распределение вероятности существенно отличается от нормального закона. В теории вероятностей этот случай называется вероятностью больших отклонений [14—17].

Принципиальной основой последующего рассмотрения является сделанный в [1] вывод, что случайная величина  $M_\lambda$  может быть представлена как сумма одинаково распределенных независимых случайных величин  $X_i$  в соответствии с (22, [1]). Далее будем считать, что  $\langle X_i \rangle = 0$ , т.е. среднее значение  $\bar{M}_\lambda$  в (1) выделено согласно (2).

Воспользуемся теоремой Крамера [14] и ее уточнениями в работах Петрова [15, 16]. Так, если функция распределения случайной величины  $X_i$  равна  $V(x)$ , то можно определить новые

независимые случайные величины  $\tilde{X}_k(z)$  с функцией распределения:

$$\tilde{V}_z(x) = R^{-1}(z) \int_{-\infty}^x \exp(zy) dV(y), \quad \ln R(z) = \ln \int_{-\infty}^{\infty} \exp(zy) dV(y) = \sum_{v=2}^{\infty} \frac{\gamma_v}{v!} z^v, \quad (6)$$

где  $\gamma_v$  — семиинварианты случайной величины  $X_i$ . Крамером доказано, что такие независимые случайные величины существуют. Определим [14—17]:

$$\begin{aligned} \tilde{m}(z) &= \langle \tilde{X}_k(z) \rangle = \frac{d \ln R(z)}{dz} = \frac{1}{R(z)} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(zy) y dV(y) = \sum_{v=2}^{\infty} \frac{\gamma_v}{(v-1)!} z^{v-1}, \\ \tilde{\sigma}^2(z) &= \langle (\tilde{X}_k(z) - \tilde{m}(z))^2 \rangle = \frac{d \tilde{m}(z)}{dz} = \frac{d^2 \ln R(z)}{dz^2} = \sum_{v=2}^{\infty} \frac{\gamma_v}{(v-2)!} z^{v-2}. \end{aligned} \quad (7)$$

Основная идея метода Крамера заключается в таком выборе величины  $z$  в (6), чтобы максимум распределения суммы величин  $\tilde{X}_k$  лежал в интересующей нас области отклонений для  $M_\lambda$ . С другой стороны, устанавливается связь между распределениями для сумм  $X_i$  и  $\tilde{X}_k$ . Но для распределения суммы  $\tilde{X}_k$  выполняются условия центральной предельной теоремы, т.е. в этой области она асимптотически стремится к нормальному закону, что и решает поставленную задачу.

Будем считать, что условия теорем для больших уклонений (Крамер [14], Петров [15—17]) в нашем случае выполняются, т.е. среднее значение в (2) существует при любых  $\varepsilon$  и  $\tilde{\sigma}^2(z) < \infty$  в (7). Тогда для величины  $x = \Delta M_\lambda / \sqrt{N \tilde{\sigma}^2}$  при  $N \rightarrow \infty$ ,  $1 < x < \tau \sqrt{N}$  имеет место локальная предельная теорема [18—20]:

$$P_N(x) = 1/\sqrt{2\pi} \exp[-x^2/2 + x^3/\sqrt{N} \lambda(x/\sqrt{N})] \cdot (1 + \text{const} \cdot \tau), \quad (8)$$

где  $\lambda(t)$  — степенной ряд Крамера [14, 16, 17]:

$$\lambda(t) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k t^k, \quad a_0 = \frac{\Lambda_3}{6}, \quad a_1 = \frac{\Lambda_4 - 3\Lambda_3^2}{24}, \quad a_2 = \frac{\Lambda_5 - 10\Lambda_4\Lambda_3 + 15\Lambda_3^3}{120}, \quad \dots, \quad (9)$$

где  $\Lambda_v = \gamma_v \sqrt{\gamma_2^{-v}}$ . Ряд Крамера определяется из соотношения [16]:

$$t^3 \lambda(t) - t^2 / 2 = \ln R(z) - z \tilde{m}(z), \quad (10)$$

если в правую часть (10) подставить  $z$  — решение уравнения  $\tilde{m}(z) = \sigma t$ , т.е. согласно (7):

$$\sum_{v=2}^{\infty} \frac{\gamma_v}{(v-1)!} z^{v-1} = \sigma t \Rightarrow t = \sum_{v=2}^{\infty} \frac{\Lambda_v}{(v-1)!} (\sigma z)^{v-1}. \quad (11)$$

Выражение (8) определяет вероятность больших уклонений для интересующих нас значений случайной величины  $\Delta M_\lambda$  и решает задачу усреднения в (2):

$$\langle \exp(-\varepsilon \Delta M_\lambda) \rangle = \sqrt{N/2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[N(-\varepsilon \sigma t - t^2/2 + t^3 \lambda(t))] dt. \quad (12)$$

Из литературы известна другая форма для (8). Так, если случайная величина  $M_\lambda$  принимает целочисленные значения, т.е. имеет решетчатое распределение, то при достаточно больших значениях  $N$  можно считать, что  $\Delta M_\lambda \equiv J$ , где  $J = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  и из теоремы 6 в [15] получаем:

$$P[\Delta M_\lambda = qN] = \frac{1}{\sqrt{2\pi N \tilde{\sigma}^2(z)}} \exp[N \ln R(z) - Nzq] [1 + O(N^{-1})], \quad (13)$$

где  $z$  определяется из уравнения  $\tilde{m}(z) = q$  и  $q \equiv JN^{-1}$ . Используя (13), для среднего значения в (2) имеем:

$$\langle \exp(-\varepsilon \Delta M_\lambda) \rangle = \sum_J \exp(-\varepsilon N \cdot q) \frac{1}{\sqrt{2\pi N \tilde{\sigma}^2(z)}} \exp[N \ln R(z) - Nzq] \rightarrow$$

$$\rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} \sqrt{N / 2\pi\tilde{\sigma}^2(z)} \exp[N(\ln R(z) - (z + \varepsilon)q)] dq. \quad (14)$$

Сравнивая (8) и (13), заметим, что выражение (13) имеет более высокую степень точности, но (8) — общепринятая форма для вероятности больших уклонений. С учетом соотношений (10), (11) выражения (8) и (13) преобразуются друг в друга с указанной в формулах (8) и (13) точностью. В выражениях (12) и (14) интегралы вычисляются методом перевала. Если в точке перевала уравнение (11) имеет решение, то простыми преобразованиями можно показать, что (12) и (14) отличаются множителем, не зависящим от  $N$ , в полном соответствии с точностью (8).

Соотношения (8) и (13) справедливы для уклонений  $x < \tau\sqrt{N}$  [16, стр. 283]. Однако приведенные теоремы не дают оценок величин  $\tau$ . Поэтому в нашем случае необходима проверка применимости теорем для вероятности больших уклонений.

Для этого оценим интеграл в (14) методом перевала ( $N \rightarrow \infty$ ). Поступая обычным способом, получаем, что показатель в экспоненте в (14) имеет максимум в точке  $q_0$ , определяемой из уравнения  $z(q_0) = -\varepsilon$ . В результате интеграл в (14) оказывается равным:

$$\langle \exp(-\varepsilon \Delta M_\lambda) \rangle = \exp[N \ln R(-\varepsilon)] \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ -N \frac{\Delta q^2}{2\tilde{\sigma}_z^2(-\varepsilon)} \right] \frac{\sqrt{N} dq}{\tilde{\sigma}_z(-\varepsilon)\sqrt{2\pi}} = \exp[N \ln R(-\varepsilon)]. \quad (15)$$

Согласно определению величины  $R(z)$  из (6) и представления  $\Delta M_\lambda$  в виде суммы из  $N$  независимых одинаково распределенных случайных величин  $X_i$  имеем

$$\langle \exp(-\varepsilon \Delta M_\lambda) \rangle = \langle \exp(-\varepsilon X_i) \rangle^N = R^N(-\varepsilon). \quad (16)$$

Тогда выражение (15) является правильным, т.е. допущения, положенные при его выводе, справедливы. Поэтому можно сформулировать вывод: задача определения средней величины  $\langle \exp(-\varepsilon \Delta M_\lambda) \rangle$  может быть решена с помощью вероятности больших уклонений, т.е. для случайных величин  $X_i$  теорема (13) выполняется, и тогда в (4)  $-\theta = -\varepsilon\sqrt{N}\gamma_2 < \tau\sqrt{N}$ .

Подобные рассуждения можно провести и для случайной величины  $M$  (28, [1]) для случая потенциалов общего вида (27, [1]). То, что случайная величина  $M$  в этом случае становится не дискретной, не является существенным. В работе Петрова [15] доказывается аналогичная с (13) теорема и для таких случайных величин (т.е. не обязательно имеющих решетчатое распределение). Для дальнейших результатов это не является принципиальным. Единственное отличие в этом случае — в (13) оценку точности  $O(N^{-1})$  надо заменить на  $o(1)$ .

### ВЫРАЖЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЧЕРЕЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Фигурирующие в (7) величины  $\tilde{m}(z)$  и  $\tilde{\sigma}^2(z)$  имеют определенный физический смысл. Рассмотрим их в точке перевала в (14) для значения  $z = -\varepsilon = -\beta U_0$ . Тогда величина  $R^N(-\varepsilon)$  есть статистическая сумма нашей задачи, точнее, ее конфигурационная часть:

$$\beta F_{\text{SW}} - \beta F_{\text{HS}} = -N \ln R(-\varepsilon). \quad (17)$$

Здесь и далее предполагается, что величина  $\varepsilon \bar{M}_\lambda$  из свободной энергии  $\beta F_{\text{SW}}$  вычтена. Для величины  $\tilde{m}(-\varepsilon)$  имеем

$$\tilde{m}(-\varepsilon) = \frac{d}{dz} \ln R(z) \Big|_{z=-\varepsilon} = -\frac{T^2}{U_0} \frac{d}{dT} \left[ \frac{\beta F_{\text{SW}} - \beta F_{\text{HS}}}{N} \right] = \frac{E_{\text{SW}} - E_{\text{HS}}}{NU_0}. \quad (18)$$

Здесь использованы известные термодинамические соотношения [8], а  $E_{\text{SW}}, E_{\text{HS}}$  — внутренние энергии соответствующих систем. Аналогично для величины  $\tilde{\sigma}^2(z)$  получим:

$$\tilde{\sigma}^2(-\varepsilon) = \frac{d^2}{dz^2} \ln R(z) \Big|_{z=-\varepsilon} = \frac{T^2}{U_0} \frac{d}{dT} \left[ \frac{E_{\text{SW}} - E_{\text{HS}}}{NU_0} \right] = \frac{C_V}{\varepsilon^2}, \quad (19)$$

где  $C_V$  — конфигурационная часть теплоемкости SW системы на одну частицу (для HS эта величина равна нулю). Тогда для (13) имеем

$$N \ln R(-\varepsilon) + N\varepsilon \tilde{m}(-\varepsilon) = -(\beta F_{\text{SW}} - \beta F_{\text{HS}}) + (\beta E_{\text{SW}} - \beta E_{\text{HS}}) = S_{\text{SW}} - S_{\text{HS}}. \quad (20)$$

Для распределения вероятности величины  $M_\lambda$  получаем конечное выражение:

$$P(\Delta M_\lambda = Nq_0) = \frac{\exp[S_{\text{SW}} - S_{\text{HS}}]}{|\varepsilon| \sqrt{2\pi N C_V}} = \frac{\exp[\Delta S_{\text{SW}}]}{|\varepsilon| \sqrt{2\pi N C_V}}. \quad (21)$$

Здесь  $S_{\text{SW}}$  и  $S_{\text{HS}}$  — энтропии соответствующих систем, а  $\Delta S_{\text{SW}}$  — изменение энтропии при включении взаимодействия в жидкости HS и переходе к SW системе. Величина  $q_0$  определяется из условия  $q_0 = \tilde{m}(-\varepsilon)$ , как это полагается в выражениях (13), (14) или

$$q_0 = \frac{\beta E_{\text{SW}} - \beta E_{\text{HS}}}{N\varepsilon} = \frac{\Delta \beta E_{\text{SW}}}{N\varepsilon} > 0. \quad (22)$$

В равенстве (22)  $\Delta E_{\text{SW}}$  — конфигурационная часть внутренней энергии SW системы и учтено, что соответствующая величина для HS равна нулю. Тогда

$$q_0 = -\varepsilon \gamma_2 + \frac{\varepsilon^2}{2} \gamma_3 - \frac{\varepsilon^3}{6} \gamma_4 + \dots \quad (23)$$

Это значение согласуется с предварительной оценкой (5). Из (21) с учетом (8) и (9) из [1] и общих термодинамических соотношений [8] получаем:

$$P(\Delta M_\lambda = Nq_0) = \frac{1}{|\varepsilon| \sqrt{2\pi N C_V}} \exp \left[ -\frac{\varepsilon^2}{2} N \gamma_2 + \frac{\varepsilon^3}{3} N \gamma_3 - \frac{\varepsilon^4}{8} N \gamma_4 + \dots \right]. \quad (24)$$

Проведем некоторые оценки, используя данные моделирования методом Монте-Карло жидкости HS [7] ( $N = 864$ ). Критическая точка SW жидкости для  $\lambda = 1,50$  соответствует:  $\eta_c \approx 0,174$ ,  $\varepsilon_c \approx 0,794$  [5]. Из выражения (23) отклонение величины  $M_\lambda$  от равновесного значения равно  $\Delta M_\lambda = Nq_0 \approx N|\varepsilon_c| \gamma_2 \approx N \cdot 0,511 \approx 442$  при среднем значении  $\bar{M}_\lambda \approx N \cdot 2,048 \approx 1769$  и ширине равновесного распределения величины  $M_\lambda: \sqrt{N \gamma_2} \approx 24$ . Ограничиваясь первым членом разложения в (24), получаем оценку  $P(\Delta M_\lambda = Nq_0) \approx 10^{-76}$ . Это есть вероятность такой флуктуации частиц в жидкости HS, которая приводит к величине  $M_\lambda \approx \bar{M}_\lambda + \Delta M_\lambda$ . Для такой ситуации вполне можно говорить о гигантских флуктуациях в жидкости HS, которые необходимо учитывать при проведении усреднения в (1).

#### КРИТИЧЕСКАЯ ТОЧКА SW ЖИДКОСТИ ПО ДАННЫМ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Выражения (12) и (14) дают альтернативный способ усреднения для (2), который не использует термодинамическую теорию возмущений. Однако выражение (15) показывает, что результат усреднения совпадает с данными, полученными с помощью термодинамической теории возмущений. Для доказательства справедливости (15) необходимо проанализировать уравнение  $\tilde{m}(z) = q$  и убедиться, что его решение существует. Для этого мы использовали численный эксперимент.

Все необходимые данные были получены при моделировании жидкости HS методом Монте-Карло, как это описано в [1]. Выражение (8) в [1] определяет свободную энергию жидкости SW и коэффициенты рядов в (6) и (7) (далее используются ряды до члена  $\varepsilon^4$  включительно). На рис. 1 приведена функция  $t \equiv t(z)$  из (11), вид которой показывает, что она монотонно зависит от параметра  $z$ , и, следовательно, решение уравнения  $\tilde{m}(z) = q$  всегда существует и единственно. Моделирование обеспечивает абсолютную точность определения свободной энергии лучше чем  $\pm 0,001$  [7, 10], и в пределах этой точности определяются все термодинамические величины системы. Поэтому наиболее интересно рассмотреть область критической точки жидкости SW, где следует ожидать наибольших ошибок, и сравнить полученные результаты с данными молекулярной динамики.

Из выражения (8) в [1] можно получить все необходимые термодинамические величины, используя стандартные соотношения [8, 22]. Например, уравнение состояния

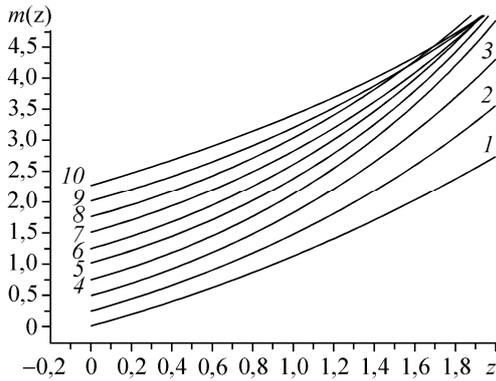


Рис. 1. Величина  $m(z)$  для различных коэффициентов заполнения  $\eta = 0,025, 0,050, \dots, 0,250$  (номера кривых — 1, 2, ..., 10). Зависимости 1, 2, ..., 10 смещены вверх на 0,00, 0,25, ..., 2,25 единиц соответственно ( $\lambda = 1,50$ )

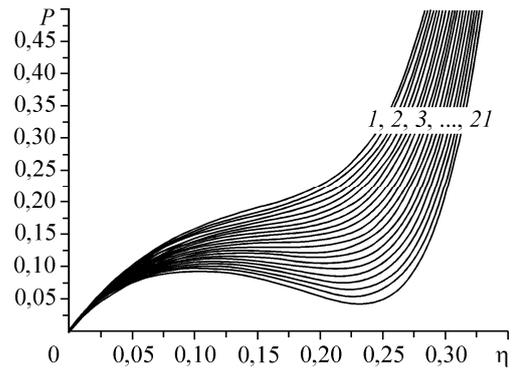


Рис. 2. Изотермы давления жидкости SW согласно (25). Кривым 1, 2, ..., 21 соответствуют приведенные температуры  $T^* = 1,40, 1,39, \dots, 1,20$  ( $\lambda = 1,50$ )

$$P = \rho T^* \left( 1 + \rho \frac{\partial \beta F_{SW}}{\partial \rho} \right), \tag{25}$$

где  $P$  — давление;  $\beta F_{SW}$  — конфигурационная часть свободной энергии Гельмгольца;  $\rho$  — плотность и  $T^* = |\varepsilon^{-1}|$  — приведенная температура. На рис. 2 даны соответствующие изотермы в области критической точки. Ниже критической точки равновесие газ—жидкость (индексы G, L) определяли из системы уравнений:  $P(\eta_G) = P(\eta_L)$ ,  $\mu(\eta_G) = \mu(\eta_L)$ , т.е. как равенство для двух фаз давления и химического потенциала. Полученная таким образом фазовая  $P - \eta$  диаграмма системы приведена на рис. 3. На рис. 4 приведена зависимость плотности жидкой и газообразной фаз, находящихся в равновесии, от температуры, а на рис. 5 — зависимость логарифма равновесного давления в системе газ—жидкость от обратной температуры  $|\varepsilon|$ . Приведенные на рис. 2—5 результаты являются типичными для простых жидкостей (в том числе жидкости Ван-дер-Ваальса [ 8, 22 ]). В монографии [ 23 ] приведены подобные зависимости для целого ряда модельных потенциалов межчастичного взаимодействия в подобных системах.

В работе [ 5 ] параметры критической точки, полученные методом молекулярной динамики для системы, содержащей  $N = 500$  частиц, равны:  $\eta_c = 0,174 \pm 0,010$ ,  $T_c^* = |\varepsilon_c^{-1}| = 1,260 \pm 0,005$ ,  $P_c |\varepsilon_c| / \rho_c = 0,287 \pm 0,006$ . Нами было получено:  $\eta_c = 0,167$ ,  $T_c^* = |\varepsilon_c^{-1}| = 1,294$ ,  $P_c |\varepsilon_c| / \rho_c = 0,322$ . Как видно, полученные значения критической точки незначительно отличаются от данных молеку-

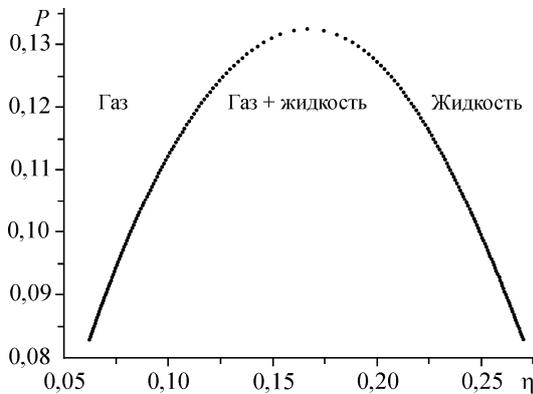


Рис. 3. Фазовая  $P - \eta$  диаграмма жидкости SW ( $\lambda = 1,50$ )

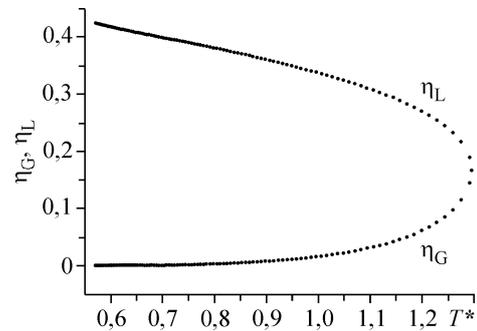


Рис. 4. Зависимость коэффициентов заполнения газовой ( $\eta_G$ ) и жидкой ( $\eta_L$ ) фаз, находящихся в равновесии, от температуры для  $\lambda = 1,50$

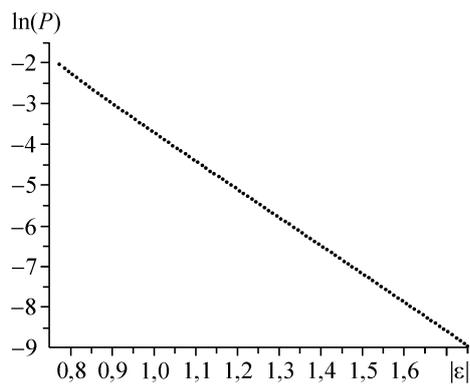


Рис. 5. Зависимость логарифма давления в равновесной системе газ—жидкость от обратной температуры, т.е. от величины  $\epsilon$  ( $\lambda = 1,50$ )

лярной динамики. Однако различие превышает приведенные в [5] ошибки. Это связано с тем, что наши данные, полученные из вероятности больших уклонений, совпадают с рассчитанными из разложения свободной энергии в ряд термодинамической теории возмущений. Но, как отмечалось во введении, такое разложение в области критической точки не является корректным.

### ОБСУЖДЕНИЕ

А.Я. Хинчиным в его монографии [21] неоднократно подчеркивается, что наиболее адекватным математическим аппаратом статистической механики является теория вероятностей и, в первую очередь, ее предельные теоремы. Тем не менее общеизвестные современные курсы статистической механики [8, 2, 22] эти методы не используют. Особо отмеченный А.Я. Хинчиным [21] метод Дарвина—Фаулера, как наиболее близкий "по духу к теории вероятности", лишь кратко упоминается только в известной монографии [24].

На наш взгляд, основной причиной этого явилось отсутствие фактического материала, к которому можно было бы применить методы теории вероятностей. Иными словами, в таком подходе просто не было необходимости. Ситуация изменилась, когда в статистическую физику вошли методы математического эксперимента, а развитие вычислительных средств привело к необходимости проанализировать полученные результаты. Мы столкнулись с такой ситуацией, когда начали применять метод "дискретного представления" Баркера и Хендерсона [3—6] для термодинамической теории возмущений. Фактически это эффективный алгоритм усреднения по каноническому ансамблю Гиббса, а фигурирующие в этом методе физические величины имеют простой вероятностный смысл. Удивительным оказалось, что задача сводится к известной проблеме предельных свойств суммы случайных независимых величин [1]. Отметим результаты, полученные в настоящей работе, вытекающие из этого факта.

(А). Вероятности больших уклонений позволяют прямым путем провести усреднение в (1) и (2) без разложения в ряд по  $\epsilon$ . Результат этого усреднения (соотношение (15)), с учетом определения  $\ln R(z)$  в (6), совпадает с термодинамической теорией возмущений.

(Б). Принято считать [8], что величина возмущения жидкости HS, которая переводит систему в жидкость SW, т.е. когда становится возможным существование двух фаз (жидкой и газообразной), столь велика, что использование термодинамической теории возмущений некорректно. Автор с этим не согласен (см. Введение). Поэтому соотношение (15), полученное совершенно другим путем, является дополнительным основанием для использования термодинамической теории возмущений.

(В). Метод доказательства теоремы Крамера, приведенный в [14], содержит в себе предпосылки для построения асимптотических разложений для вероятностей больших уклонений. Такие результаты были получены в [25] для функции распределения. Надо отметить, что эти выражения достаточно громоздки, но, что принципиально важно, имеется возможность получить асимптотическое разложение для свободной энергии.

(Г). Метод вероятности больших уклонений не позволяет провести анализ поведения жидкости вблизи критической точки. Дело в том, что в доказательстве теоремы Крамера [14, 15] используется предположение, что  $\tilde{\sigma}^2(z) < \infty$ . Но в критической точке это условие не выполняется, поскольку  $\tilde{\sigma}^2(z) \sim C_V$ , а в критической точке  $C_V \rightarrow \infty$ . Поэтому теорема Крамера не работает в области критической точки.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Павлюхин Ю.Т. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, N 1. – С. 65 – 73.
2. Балеску Р. // Равновесная и неравновесная статистическая механика. Т. 1. – М.: Наука, 1978.
3. Barker J.A., Henderson D. // J. Chem. Phys. – 1967. – **47**, N 8. – P. 2856 – 2861.
4. Barker J.A., Henderson D. // Ann. Rev. Phys. Chem. – 1972. – **23**. – P. 439 – 450.
5. Alder B.J., Young D.A., Mark M.A. // J. Chem. Phys. – 1971. – **56**, N 6. – P. 3013 – 3029.
6. Barker J.A., Henderson D. // Rev. Mod. Phys. – 1976. – **48**, N 4. – P. 587 – 673.
7. Павлюхин Ю.Т. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, Прилож. – С. S177 – S194.
8. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Издание пятое. – М.: Физматлит, 2005.
9. Павлюхин Ю.Т. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 1. – С. 64 – 70.
10. Павлюхин Ю.Т. // Там же. – 2009. – **50**, № 3. – С. 456 – 465.
11. Васильев А.Н. Квантовополевая ренормгруппа в теории критического поведения в стохастической динамике. – Санкт-Петербург: Изд-во ПИЯФ, 1998.
12. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. – М.: Наука, 1982.
13. Ма Ш. Современная теория критических явлений. – М.: Мир, 1980.
14. Крамер Г. // Успехи мат. наук. – 1944. – **X**. – С. 166 – 178.
15. Петров В.В. // Теория вероятн. и ее примен. – 1965. – **X**, вып. 2. – С. 310 – 322.
16. Петров В.В. Суммы независимых случайных величин. – М.: Наука, 1972.
17. Ибрагимов И.А., Линник Ю.В. Независимые и стационарно связанные величины. – М.: Наука, 1965.
18. Рихтер В. // Теория вероятн. и ее примен. – 1957. – **II**, вып. 2. – С. 214 – 229.
19. Саулис Л.И. // Лит. мат. сб. – 1968. – **VIII**, № 1. – С. 153 – 163.
20. Королюк В.С., Портенко Н.И., Скороход А.В., Турбин А.В. Справочник по теории вероятности и математической статистике. – М.: Наука, 1985.
21. Хинчин А.Я. Математические основания статистической механики. – М.–Л.: ГТТИ, 1943.
22. Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. – М.: Наука, 1977.
23. Hansen J.P., McDonald I.R. Theory of Simple Liquids. Third Edition. – Elsevier Inc., 2006.
24. Хуанг К. Статистическая механика. – М.: Мир, 1966.
25. Саулис Л. // Лит. мат. сб. – 1969. – **IX**, № 3. – С. 605 – 625.