

PACS: 05.20.-y; 05.20.Gg; 05.70.Ce; 64.10.+h

**METHOD OF CORRELATION FUNCTIONS FOR DENSE GASES AND LIQUIDS****Yu.M. Poluektov***National Science Center "Kharkov Institute of Physics and Technology"**1, Akademicheskaya Str., 61108 Kharkov, Ukraine**E-mail: [yuripoluektov@kipt.kharkov.ua](mailto:yuripoluektov@kipt.kharkov.ua)*

Received June 3, 2015

The method of correlation functions for classical equilibrium many-particle systems, which accounts for a mean self-consistent field acting on each particle, has been formulated in the grand canonical ensemble representation. Inclusion of the self-consistent field effects into the formalism of correlation functions enables to describe systems in which the concentration of particles is not low. The account for the mean field is important for gases and liquids, where some notions used in the theory of rarefied gases lose their meaning, for example the mean free pass and pair collisions. The equation for the self-consistent field and the distribution function for arbitrary configuration energy is obtained from the requirement of minimum of the thermodynamic potential and it is shown that, if correctly formulated, the self-consistent field model leads to correct thermodynamic relations. The perturbation theory is constructed, based on the choice of the self-consistent field model as the main approximation. Thermodynamic functions, the heat capacities, the speed of sound and compressibility for a spatially homogeneous medium are calculated in the framework of the self-consistent field model for the pair interparticle interaction, as well as the main corrections to these quantities

**KEY WORDS:** distribution function, correlation function, self-consistent field, configuration energy, perturbation theory**МЕТОД КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ФУНКЦИЙ ДЛЯ ПЛОТНЫХ ГАЗОВ И ЖИДКОСТЕЙ****Ю.М. Полуэктов***Национальный научный центр "Харьковский физико-технический институт"**61108, Академическая, 1, Харьков, Украина*

В представлении большого канонического ансамбля сформулирован метод корреляционных функций для классических равновесных многочастичных систем, учитывающий среднее самосогласованное поле, действующее на каждую частицу. Включение в формализм корреляционных функций эффектов самосогласованного поля позволяет описывать системы, плотность числа частиц в которых не является малой. Учет среднего поля важен в плотных газах и жидкостях, где теряют смысл некоторые понятия, используемые в теории разреженных газов, например, длина свободного пробега и парные столкновения. Из условия минимума термодинамического потенциала, получено уравнение для самосогласованного поля и функции распределения при произвольной конфигурационной энергии и показано, что при корректной формулировке модель самосогласованного поля приводит к правильным термодинамическим соотношениям. Построена теория возмущений, основанная на выборе в качестве главного приближения модели самосогласованного поля. Вычислены термодинамические функции, теплоемкости, скорость звука и сжимаемость для пространственно-однородной среды в модели самосогласованного поля при парном межчастичном взаимодействии, а также главные поправки к этим величинам.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** функция распределения, корреляционная функция, самосогласованное поле, конфигурационная энергия, теория возмущений**МЕТОД КОРРЕЛЯЦІЙНИХ ФУНКЦІЙ ДЛЯ ГУСТИХ ГАЗІВ І РІДИН****Ю.М. Полуэктов***Національний науковий центр "Харківський фізико-технічний інститут"**61108, вул. Академічна, 1, Харків, Україна*

У представленні великого канонічного ансамблю сформульовано метод кореляційних функцій для класичних рівноважних багаточастинкових систем, що враховує середнє самоузгоджене поле, яке діє на кожну частинку. Включення у формалізм кореляційних функцій ефектів самоузгодженого поля дозволяє описувати системи, густина числа частинок у яких не є малою. Урахування середнього поля важливе у густих газах і рідинах, де втрачають зміст деякі поняття, що використовуються в теорії розріджених газів, наприклад, довжина вільного пробігу і парні зіткнення. З умови мінімуму термодинамічного потенціалу, отримане рівняння для самоузгодженого поля і функції розподілу при довільній конфігураційній енергії і показано, що при коректному формулюванні модель самоузгодженого поля приводить до правильних термодинамічних співвідношень. Побудовано теорію збурень, яка заснована на виборі у якості головного наближення моделі самоузгодженого поля. Обчислено термодинамічні функції, теплоємності, швидкість звуку і стискальність для просторово-однорідного середовища в моделі самоузгодженого поля при парній міжчастинковій взаємодії, а також головні поправки до цих величин.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** функція розподілу, кореляційна функція, самоузгоджене поле, конфігураційна енергія, теорія збурень

Вследствие того, что система большого числа частиц при малой плотности является наиболее простой для теоретического описания, исторически статистическая физика строилась на примере модели разреженного газа [1]. Изучение классических многочастичных систем на основе рассмотрения корреляционных функций для групп молекул начало развиваться, начиная с 30-х годов прошлого века в работах Ивона, Борна и Грина, Кирквуда (см. [2]). Метод корреляционных функций систематически сформулирован в известной монографии Боголюбова [3]. В сравнении с достаточно хорошо развитой теорией разреженных газов, теория плотных сред,

таких как жидкости и плотные газы, продолжает заметно отставать в своем развитии. Непосредственное применение к теории жидкого состояния формализма корреляционных функций, развитого в упомянутых работах [4], не позволяет количественно описывать плотные системы.

В отличие от разреженных газов, где взаимодействие между молекулами происходит только во время столкновения, а в остальном их движение можно рассматривать как свободное, в плотных системах взаимодействие между молекулами осуществляется постоянно. Поэтому в жидкостях теряют смысл многие понятия теории газов, например, такие как длина свободного пробега и парные столкновения. Здесь отдельная молекула все время находится в поле действия сил других молекул, поэтому более адекватное описание такой ситуации может быть проведено с помощью представления о среднем поле, действующем на выделенную молекулу со стороны частиц ее окружающих.

Понятие среднего молекулярного поля было введено в физику Вейссом (см. [5]) в классической теории ферромагнетизма. В квантовой механике идея среднего самосогласованного поля для приближенного решения уравнения Шредингера многоэлектронной системы была использована Хартри [6] и впоследствии обобщена Фоком [7] и Боголюбовым [8].

Приближение самосогласованного поля для описания кинетических процессов в плазме впервые использовано Власовым [9]. В дальнейшем метод самосогласованного поля был распространен Власовым для описания классических систем большого числа частиц, взаимодействующих посредством короткодействующих сил, в частности для построения теории кристаллического упорядочения конденсированной среды [10]. Распространение идеи самосогласованного поля на случай систем многих частиц с короткодействующим взаимодействием вызвало резкую критику некоторых ведущих физиков [11]. Ответ Власова на критику, высказанную в указанной работе, дан в его подробной статье [12].

Хотя возникшая дискуссия носила, безусловно, чисто научный характер, но негативное отношение к модели самосогласованного поля, как универсальному методу исследования многочастичных систем, ряда выдающихся физиков и ограничение области его применимости только системами частиц с кулоновским взаимодействием, существенно затормозило развитие этого фундаментального для теории многочастичных систем подхода. Особенно это коснулось теории многочастичных систем, описываемых классической механикой, в частности теории классических жидкостей.

Между тем в теории квантовых объектов метод самосогласованного поля продолжал развиваться и широко использоваться. Достаточно отметить, что теория нормальной ферми-жидкости [13], обобщенная впоследствии на ферми- и бозе- системы с нарушенной фазовой симметрией [14], теория сверхпроводимости БКШ [15], а также теория неоднородного сверхтекучего бозе-газа Гросса-Питаевского [16,17], которая в настоящее время широко применяется для исследования атомарных бозе-эйнштейновских конденсатов [18,19], являются вариантами теории самосогласованного поля. Метод самосогласованного поля успешно применяется для расчетов структуры атомных ядер, где взаимодействие между нуклонами осуществляется посредством короткодействующих сил [20-22].

Исследования кристаллического состояния, основанные на идее самосогласованного поля, с учетом малости области движения атомов в узлах решетки, были продолжены Базаровым и его сотрудниками [23]. Ими же, в рамках обсуждаемого подхода, изучались фазовые переходы между различными модификациями кристаллов с учетом многочастичных взаимодействий [24]. Однако, авторами развиваемого подхода, без достаточных, на наш взгляд на то оснований, высказывается утверждение о неприменимости приближения самосогласованного поля для жидкости и газа (см. [23, §6]). Это, в частности, означает, что, по их мнению, метод самосогласованного поля неприменим для описания кристаллизации и плавления. Очевидно, что теория, которая описывает, состояние с нарушенной трансляционной симметрией, но неприменима для описания симметричного пространственно-однородного состояния, не может считаться последовательной.

Многолетнее развитие метода самосогласованного поля убедительно показало, что он является эффективным приближением для описания систем большого числа частиц, как в квантовом, так и классическом случае, даже при условии, когда взаимодействие между частицами короткодействующее и его нельзя считать слабым, а плотность системы малой. Эта модель применима как к системам с конечным числом частиц, таким как атомные ядра [20-22] или электронные оболочки атомов и молекул [6,25], так и к многочастичным системам при их описании методами статистической физики. Метод самосогласованного поля особенно полезен при исследовании пространственно - неоднородных систем, и его использование принципиально важно в теории фазовых переходов [26,27]. Модель самосогласованного поля также служит эффективным главным приближением при построении теории возмущений, в том числе для пространственно-неоднородных систем [28] и многочастичных систем с нарушенными симметриями [29-32].

Приближение среднего или самосогласованного поля может быть введено различными способами, и, соответственно, возможны различные варианты этого приближения. В большинстве случаев такое приближение вводят на уровне уравнений движения. При описании в рамках подхода самосогласованного поля квантовых многоэлектронных [6,7,33] и многонуклонных систем [20-22] обычно, с учетом симметрии, выбирают пробную волновую функцию, построенную из одночастичных волновых функций, для которых получают уравнение Шредингера с самосогласованным потенциалом, зависящим от состояния всех частиц. В методе операторных

уравнений движения в представлении вторичного квантования в произведениях операторов некоторые операторы заменяют их средними, линеаризуя уравнений движения [20]. В теории классических кинетических уравнений переход к приближению среднего поля осуществляется заменой бинарной функции распределения на произведение двух одночастичных функций [2,3].

При статистическом описании многочастичных систем модель самосогласованного поля наиболее последовательно в самой общей форме удобно вводить не на уровне уравнений движения, а на уровне гамильтониана. Это позволяет естественно получить не только самосогласованные уравнения движения, но и построить термодинамику многочастичной системы. С этой целью точный гамильтониан разбивается на сумму аппроксимирующего гамильтониана и остаточного корреляционного гамильтониана. Аппроксимирующий (или самосогласованный) гамильтониан выбирается в виде квадратичной операторной формы наиболее общего вида, которая содержит неопределенные на начальном этапе поля. Такой гамильтониан, описывающий в модели самосогласованного поля систему многих частиц, может быть приведен к диагональному виду, а входящие в него поля могут быть определены из вариационного принципа. В рамках такого описания в микроскопическом подходе естественно возникает концепция квазичастиц. Эффекты, связанные со взаимодействием квазичастиц, которые описываются корреляционным гамильтонианом, учитываются по теории возмущений. Если строить модель самосогласованного поля так, чтобы уже в этом приближении выполнялись все термодинамические соотношения, как, например, это имеет место для идеальных квантовых газов [34], то все параметры такой модели определяются однозначно. Описанная программа в общем виде для ферми-систем реализована в [29,30], а для бозе-систем - в [31,32,35]. Следует отметить, что данный подход является столь общим, что может быть также использован для последовательного описания релятивистских квантовых полей с нарушенными симметриями [36,37].

Целью данной работы является развитие метода корреляционных функций для классических систем большого числа частиц, в котором учитывается среднее самосогласованное поле, действующее на выделенную частицу. Предлагаемая формулировка модели самосогласованного поля в представлении большого канонического ансамбля для систем большого числа частиц, чья динамика описывается классической механикой, аналогична методу введения самосогласованного поля, развитому ранее для квантовых систем [29-32]. Учет в развитом формализме самосогласованного поля дает принципиальную возможность описывать системы, плотность числа частиц в которых не является малой, такие как плотные газы и жидкости. Из условия минимума термодинамического потенциала, получено уравнение для самосогласованного поля и функции распределения при произвольной конфигурационной энергии и показано, что при корректной формулировке модель самосогласованного поля приводит к правильным термодинамическим соотношениям. Рассчитаны термодинамические функции, теплоемкости, скорость звука и сжимаемость для однородной среды в модели самосогласованного поля при парном межчастичном взаимодействии, а также главные поправки к этим величинам. Построена теория возмущений, основанная на выборе в качестве основного приближения модели самосогласованного поля.

### КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ФУНКЦИИ В ПРЕДСТАВЛЕНИИ БОЛЬШОГО КАНОНИЧЕСКОГО АНСАМБЛЯ

Описание равновесных свойств многочастичной системы с помощью корреляционных функций, как правило, проводится с использованием канонического ансамбля [3,4]. В этом случае рассматривается система с фиксированным числом  $N$  одинаковых частиц в объеме  $V$  при данной температуре  $T$ . Между тем, для описания пространственно-неоднородных систем и фазовых переходов в них, удобнее пользоваться большим каноническим ансамблем (БКА). Тогда предполагают, что система может обмениваться с термостатом не только энергией, но и частицами, так что число частиц в рассматриваемой системе не является фиксированным, а в качестве независимых термодинамических переменных выбираются температура  $T$  и химический потенциал  $\mu$ . Метод корреляционных функций в представлении БКА использовался, например, в работах [38,39]. Однако, поскольку автору неизвестно, где бы этот метод систематически излагался, а его использование существенно для дальнейшего построения статистической теории плотных систем, то в данном разделе будет сформулирован метод корреляционных функций для БКА достаточно подробно.

Согласно Гиббсу [3,34], вероятность обнаружить систему из  $N$  одинаковых молекул с массой  $m$  в состоянии с набором координат  $q_N \equiv (\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$  есть

$$D(q_N) = \frac{\exp[-\beta U(q_N)]}{Q_N}. \quad (1)$$

Здесь  $U(q_N)$  - потенциальная (конфигурационная) энергия, а

$$Q_N = \int \exp[-\beta U(q_N)] dq_N \quad (2)$$

- конфигурационный интеграл,  $\beta = 1/T$  - обратная температура,  $dq_N \equiv d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_N$ . В дальнейшем для краткости, там где это не может вызвать недоразумения, будем также пользоваться обозначениями  $q_N \equiv q$  и  $dq_N \equiv dq$ . Статистическая сумма, через которую выражается свободная энергия  $F = -T \ln Z_N$ , определяется соотношением

$$Z_N \equiv \frac{Q_N}{N! \Lambda^{3N}}, \quad (3)$$

причем

$$\Lambda \equiv \frac{h}{\sqrt{2\pi m T}} \quad (4)$$

- тепловая длина волны частицы,  $h$  - постоянная Планка. Классическое описание системы правомерно, если тепловая длина много меньше среднего расстояния между частицами  $\Lambda \ll (V/N)^{1/3}$ . При описании системы в представлении БКА большой термодинамический потенциал  $\Omega = -T \ln Z_\mu$  выражается через статистическую сумму

$$Z_\mu = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z_N. \quad (5)$$

Функция распределения для  $s$  молекул при полном числе их  $N > s$  определяется соотношением [2,3]:

$$F_{sN}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s) = V^s \int D(q_N) d\mathbf{q}_{s+1} \dots d\mathbf{q}_N. \quad (6)$$

В методе БКА полное число частиц не фиксировано, так что следует определить корреляционные функции для группы из  $s$  частиц так, чтобы они не зависели от полного числа частиц. Как будет видно, естественно определить корреляционные функции, не зависящие от полного числа частиц, формулой:

$$G_s(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s) \equiv \sum_{N=s}^{\infty} L_N N(N-1) \dots (N-s+1) F_{sN}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s), \quad (7)$$

где использовано обозначение

$$L_N = \frac{e^{\beta \mu N} Z_N}{Z_\mu}, \quad (8)$$

причем  $\sum_{N=0}^{\infty} L_N = 1$ . Корреляционные функции (7) нормированы условием

$$\int G_s(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s) d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_s = V^s b(s), \quad (9)$$

где

$$b(s) \equiv \sum_{N=s}^{\infty} L_N N(N-1) \dots (N-s+1). \quad (10)$$

Естественность определения (7) становится очевидной при вычислении средних от величин типа

$$A_s(q_N) = \frac{1}{s!} \sum_{(i_1 \neq i_2 \neq \dots \neq i_s = 1)}^N a(\mathbf{q}_{i_1}, \dots, \mathbf{q}_{i_s}). \quad (11)$$

Средние от таких величин вычисляются с помощью корреляционных функций (7) по формуле

$$\langle A_s \rangle = \frac{1}{s! V^s} \int a(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s) G_s(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s) d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_s. \quad (12)$$

В частности для наиболее важных случаев величин аддитивного и бинарного типов имеем:

$$\langle A_1 \rangle = \frac{1}{V} \int a(\mathbf{q}) G_1(\mathbf{q}) d\mathbf{q}, \quad (13)$$

$$\langle A_2 \rangle = \frac{1}{2V^2} \int a(\mathbf{q}, \mathbf{q}') G_2(\mathbf{q}, \mathbf{q}') d\mathbf{q} d\mathbf{q}'.$$

Функция

$$\frac{G_1(\mathbf{q})}{V} \equiv n(\mathbf{q}) \quad (14)$$

имеет смысл средней плотности числа частиц, поскольку  $\int n(\mathbf{q}) d\mathbf{q} = \langle N \rangle$ .

Чтобы выяснять смысл функции  $G_2(\mathbf{q}, \mathbf{q}')$ , следует рассчитать величину среднего  $\langle (\Delta N)^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$ , где  $\Delta N = N - \langle N \rangle$ . В результате получаем:

$$V^{-2} \int [G_2(\mathbf{q}, \mathbf{q}') - G_1(\mathbf{q})G_1(\mathbf{q}')] d\mathbf{q}d\mathbf{q}' = \langle (\Delta N)^2 \rangle - \langle N \rangle. \quad (15)$$

Парная корреляционная функция определяется соотношением:

$$g(\mathbf{q}, \mathbf{q}') \equiv \frac{G_2(\mathbf{q}, \mathbf{q}') - G_1(\mathbf{q})G_1(\mathbf{q}')}{V}. \quad (16)$$

Из (15) и определения (16) получаем связь парной корреляционной функции с флуктуацией числа частиц:

$$\frac{1}{V \langle N \rangle} \int g(\mathbf{q}, \mathbf{q}') d\mathbf{q}d\mathbf{q}' = \frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{\langle N \rangle} - 1. \quad (17)$$

Связь между корреляционными функциями (7) высшего и низшего порядков более сложная, чем в каноническом ансамбле [2-4]. Используя формулу

$$\frac{\partial L_N}{\partial \mu} = \beta L_N (N - \langle N \rangle), \quad (18)$$

находим

$$T \frac{\partial G_s(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s)}{\partial \mu} = \frac{1}{V} \int G_{s+1}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s, \mathbf{q}_{s+1}) d\mathbf{q}_{s+1} - (\langle N \rangle - s) G_s(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s). \quad (19)$$

В частности, связь между одночастичной и бинарной функциями определяется уравнением

$$T \frac{\partial G_1(\mathbf{q})}{\partial \mu} = \frac{1}{V} \int G_2(\mathbf{q}, \mathbf{q}') d\mathbf{q}' - (\langle N \rangle - 1) G_1(\mathbf{q}). \quad (20)$$

Энтропия в представлении БКА

$$S = - \sum_N \int w_N(p_N, q_N) \ln w_N(p_N, q_N) \frac{dp_N dq_N}{N! h^{3N}} \quad (21)$$

выражается через вероятность обнаружить систему в состоянии с числом частиц  $N$  с набором импульсов  $p_N \equiv (\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$  и координат  $q_N \equiv (\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$

$$w_N(p_N, q_N) = \exp \beta [\Omega - H_N(p_N, q_N) + \mu N], \quad (22)$$

где гамильтониан определен формулой:

$$H_N(p_N, q_N) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U(q_N). \quad (23)$$

С учетом определения (21) получаем  $\Omega = E - TS - \mu \langle N \rangle$ , что совпадает с термодинамическим соотношением. Энтропия (21) может быть записана в виде

$$S = \left( \frac{3}{2} - \frac{\mu}{T} \right) \langle N \rangle + \frac{\langle U(q_N) \rangle}{T} + \ln Z_\mu. \quad (24)$$

Полная энергия  $E = \langle H \rangle$ , которая является суммой кинетической и потенциальной энергий, дается формулой

$$E = \frac{3}{2} T \langle N \rangle + \langle U(q_N) \rangle, \quad (25)$$

где

$$\langle U(q_N) \rangle = \sum_N L_N \int D(q_N) U(q_N) dq_N. \quad (26)$$

Нетрудно проверить, что выполнено термодинамическое тождество  $d\Omega = -\langle N \rangle d\mu - SdT$ . Среднее число частиц находится по формуле

$$\langle N \rangle = - \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \frac{T}{Z_\mu} \frac{\partial Z_\mu}{\partial \mu}. \quad (27)$$

В пространственно-однородном случае давление определяется через термодинамический потенциал

$$p = - \frac{\Omega}{V} = \frac{T}{V} \ln Z_\mu. \quad (28)$$

Формула (27) задает среднее число частиц  $\langle n \rangle = \langle N \rangle / V$  как функцию химического потенциала и температуры, а формула (28) – давление, как функцию химического потенциала и температуры. Совместно оба эти уравнения параметрически определяют давление как функцию средней плотности и температуры. Отметим, что расчет давления при использовании канонического ансамбля даже при учете только парных взаимодействий довольно сложен [3,4]. Отметим также, что выражение для давления (28) в БКА пригодно при произвольных, а не только парных, взаимодействиях.

Правая часть важной формулы (17) для бинарной корреляционной функции может быть выражена через термодинамические функции. Поскольку

$$\langle N \rangle = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}, \quad \langle N^2 \rangle = -T \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu^2} + \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)^2 = T \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} + \langle N \rangle^2, \quad (29)$$

то получаем

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = T \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}. \quad (30)$$

Воспользовавшись термодинамическим соотношением

$$\left( \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial p} \right)_{T,V} \frac{\langle N \rangle}{V}, \quad (31)$$

где было учтено, что  $(\partial p / \partial \mu)_{T,V} = -V^{-1} (\partial \Omega / \partial \mu)_{T,V} = \langle N \rangle / V$ , находим известную формулу Орнштейна и Цернике [40,41]

$$\frac{1}{V \langle N \rangle} \int g(\mathbf{q}, \mathbf{q}') d\mathbf{q} d\mathbf{q}' = T \left( \frac{\partial \langle n \rangle}{\partial p} \right)_T - 1, \quad (32)$$

связывающую бинарную корреляционную функцию с изотермической сжимаемостью.

### МЕТОД ВАРИАЦИОННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ В БКА

Использование метода вариационных производных может оказаться очень удобным, особенно для получения общих соотношений [38]. В данном разделе найдем вариационные производные термодинамического потенциала и функций распределения, а также получим важное соотношение для бинарной функции, которое используется в рамках метода интегральных уравнений в статистической теории жидкостей [39].

Конфигурационная энергия может быть представлена в виде суммы энергии частиц во внешнем поле и энергии межчастичного взаимодействия

$$U(q) = U_0(q) + U_I(q), \quad (33)$$

где  $U_0(q) = \sum_{i=1}^N U_0(\mathbf{q}_i)$ , а  $U_0(\mathbf{q})$  - энергия одной частицы во внешнем поле. При наличии внешнего поля большой термодинамический потенциал является функционалом от энергий  $U_0(\mathbf{q}_i)$ . Даже в случаях, когда реальные внешние поля отсутствуют, при получении общих соотношений удобно ввести некоторые фиктивные внешние поля, с тем, чтобы в конечных выражениях положить их равными нулю.

Пусть вариация конфигурационной энергии (33)

$$\delta U(q) = \delta U_0(q) = \sum_{i=1}^N \delta U_0(\mathbf{q}_i). \quad (34)$$

Тогда вариация термодинамического потенциала есть  $\delta \Omega = -T (\delta Z_\mu / Z_\mu)$ , причем  $\delta Z_\mu = \delta Q_N / N! \Lambda^{3N}$ , а вариация конфигурационного интеграла

$$\delta Q_N = -\beta N \int \delta U_0(\mathbf{q}) d\mathbf{q} \exp[-\beta U(\mathbf{q}, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N)] d\mathbf{q}_2 \dots d\mathbf{q}_N, \quad (35)$$

так что вариационная производная:

$$\begin{aligned} \frac{\delta Q_N}{\delta U_0(\mathbf{q})} &= -\beta N \int \exp[-\beta U(\mathbf{q}, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N)] d\mathbf{q}_2 \dots d\mathbf{q}_N = \\ &= -\beta N Q_N \int D(\mathbf{q}, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N) d\mathbf{q}_2 \dots d\mathbf{q}_N = -\beta \frac{N}{V} Q_N F_{1N}(\mathbf{q}). \end{aligned} \quad (36)$$

Принимая во внимание (36), находим:

$$\frac{\delta Z_N}{\delta U_0(\mathbf{q})} = -\beta Z_N \frac{N}{V} F_{N1}(\mathbf{q}), \quad \frac{\delta Z_\mu}{\delta U_0(\mathbf{q})} = -\beta \frac{Z_\mu}{V} G_1(\mathbf{q}). \quad (37)$$

В итоге получаем что вариационная производная от термодинамического потенциала по внешнему полю равна плотности:

$$\frac{\delta \Omega}{\delta U_0(\mathbf{q})} = -\frac{T}{Z_\mu} \frac{\delta Z_\mu}{\delta U_0(\mathbf{q})} = \frac{G_1(\mathbf{q})}{V} = n(\mathbf{q}). \quad (38)$$

Найдем вариационные производные от корреляционных функций в БКА (7). Для этого примем во внимание соотношения

$$\frac{\delta L_N}{\delta U_0(\mathbf{q})} = \beta L_N \left[ \frac{G_1(\mathbf{q})}{V} - \frac{N}{V} F_{1N}(\mathbf{q}) \right], \quad (39)$$

$$\frac{\delta D(q)}{\delta U_0(\mathbf{q})} = \beta D(q) \left[ \frac{N}{V} F_{1N}(\mathbf{q}) - \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}_i) \right]. \quad (40)$$

Тогда имеем:

$$\frac{\delta F_{sN}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s)}{\delta U_0(\mathbf{q})} = \beta F_{sN}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s) \left[ \frac{N}{V} F_{1N}(\mathbf{q}) - \sum_{i=1}^s \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}_i) \right] - \beta \frac{(N-s)}{V} F_{s+1N}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s, \mathbf{q}). \quad (41)$$

Отсюда для функций распределения в БКА (7) находим вариационную производную:

$$T \frac{\delta G_s(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s)}{\delta U_0(\mathbf{q})} = \left[ \frac{G_1(\mathbf{q})}{V} - \sum_{i=1}^s \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}_i) \right] G_s(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s) - \frac{1}{V} G_{s+1}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s, \mathbf{q}). \quad (42)$$

В частности:

$$T \frac{\delta G_1(\mathbf{q}_1)}{\delta U_0(\mathbf{q})} = \left[ \frac{G_1(\mathbf{q})}{V} - \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}_1) \right] G_1(\mathbf{q}_1) - \frac{1}{V} G_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}), \quad (43)$$

$$T \frac{\delta G_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)}{\delta U_0(\mathbf{q})} = \left[ \frac{G_1(\mathbf{q})}{V} - \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}_1) - \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}_2) \right] G_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) - \frac{1}{V} G_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}).$$

Найдем вторую вариационную производную от термодинамического потенциала. Поскольку

$$\delta^2 \Omega = -T \frac{\delta^2 Z_\mu}{Z_\mu} + T \left( \frac{\delta Z_\mu}{Z_\mu} \right)^2, \quad (44)$$

то следует вычислить вторую вариацию  $\delta^2 Z_\mu$ , которая имеет вид

$$\frac{\delta^2 Z_\mu}{\delta U_0(\mathbf{q}) \delta U_0(\mathbf{q}')} = \frac{\beta^2 Z_\mu}{V} \left[ \frac{G_2(\mathbf{q}, \mathbf{q}')}{V} + \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}') G_1(\mathbf{q}) \right]. \quad (45)$$

В итоге получаем, что вторая производная термодинамического потенциала выражается через бинарную корреляционную функцию (16) и плотность:

$$\begin{aligned} \frac{\delta^2 \Omega}{\delta U_0(\mathbf{q}) \delta U_0(\mathbf{q}')} &= \frac{1}{V} \frac{\delta G_1(\mathbf{q}')}{\delta U_0(\mathbf{q})} = -\frac{\beta}{V^2} [G_2(\mathbf{q}, \mathbf{q}') - G_1(\mathbf{q}) G_1(\mathbf{q}')] - \frac{\beta}{V} \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}') G_1(\mathbf{q}) = \\ &= -\frac{\beta}{V} g(\mathbf{q}, \mathbf{q}') - \beta \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}') n(\mathbf{q}). \end{aligned} \quad (46)$$

Используя вариационный метод, можно определить так называемую прямую корреляционную функцию [40,41] и получить важное интегральное уравнение, которое успешно используется для описания свойств жидкостей [38,39]. Для получения искомого уравнения будем исходить из очевидного соотношения

$$\int \frac{\delta G_1(\mathbf{q})}{\delta U_0(\mathbf{q}')} \frac{\delta U_0(\mathbf{q}'')}{\delta G_1(\mathbf{q}')} d\mathbf{q}'' = \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}'). \quad (47)$$

Поскольку прямая вариационная производная (43) содержит дельта - функцию, то, оказывается, удобно выделить слагаемое с дельта - функцией и в обратной производной, представив ее в виде

$$T \frac{\delta U_0(\mathbf{q}'')}{\delta G_1(\mathbf{q}')} = \frac{A(\mathbf{q}'', \mathbf{q}')}{V} - \frac{1}{G_1(\mathbf{q}')} \delta(\mathbf{q}'' - \mathbf{q}'). \quad (48)$$

Вместо вариационной производной  $\delta U_0(\mathbf{q})/\delta G_1(\mathbf{q}')$  это соотношение вводит новую функцию  $A(\mathbf{q}'', \mathbf{q}')$ , называемую прямой корреляционной функцией. Подстановка (48) в (47) приводит к интегральному уравнению

$$G_1(\mathbf{q}) G_1(\mathbf{q}') A(\mathbf{q}, \mathbf{q}') = \underline{G}_2(\mathbf{q}, \mathbf{q}') - \frac{G_1(\mathbf{q}')}{V} \int \underline{G}_2(\mathbf{q}, \mathbf{q}'') A(\mathbf{q}'', \mathbf{q}') d\mathbf{q}'', \quad (49)$$

где  $\underline{G}_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}) = G_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}) - G_1(\mathbf{q}_1) G_1(\mathbf{q}) = Vg(\mathbf{q}_1, \mathbf{q})$ .

В пространственно-однородном состоянии  $G_1(\mathbf{q}) = Vn$  и  $G_2(\mathbf{q}, \mathbf{q}') = G_2(|\mathbf{q} - \mathbf{q}'|)$ , так что в этом случае

$$g(|\mathbf{q} - \mathbf{q}'|) \equiv \frac{G_2(|\mathbf{q} - \mathbf{q}'|)}{V} - Vn^2. \quad (50)$$

Введя обозначение

$$h(|\mathbf{q}|) = \frac{g(|\mathbf{q}|)}{Vn^2} = \frac{G_2(|\mathbf{q}|)}{V^2n^2} - 1, \quad (51)$$

приходим к уравнению для прямой корреляционной функции:

$$A(|\mathbf{q}|) = h(|\mathbf{q}|) - n \int h(|\mathbf{q} - \mathbf{q}'|) A(|\mathbf{q}'|) d\mathbf{q}', \quad (52)$$

которое было введено Орнштейном и Цернике из физических соображений [40,41]. Вывод этого уравнения на основе формализма вариационных производных в несколько иной форме приведен в [38,39]. Уравнение (52) является основой метода интегральных уравнений в статистической теории жидкостей. В него входит две неизвестных функции:  $h(|\mathbf{q}|)$ , связанная с бинарной корреляционной функцией соотношением (51), и  $A(|\mathbf{q}|)$  - прямая корреляционная функция. Разумеется, одного уравнения (52) недостаточно для нахождения этих двух функций. Если, однако, из каких-либо физических соображений удастся установить связь между этими функциями, то, решая интегральное уравнение (52), можно найти неизвестную функцию. Одна из наиболее удачных аппроксимаций была предложена Перкусом и Йевиком [42]:

$$A(|\mathbf{q}|) = \frac{g(|\mathbf{q}|)}{Vn^2} [1 - \exp \beta U(|\mathbf{q}|)], \quad (53)$$

где  $U(|\mathbf{q}|)$  - потенциальная энергия взаимодействия двух частиц. Оказалось, что уравнение Перкуса-Йевика имеет точное решение для потенциала твердых сфер [43]. Эффекты, обусловленные притягивающей частью потенциала межчастичного взаимодействия, могут быть учтены по теории возмущений, если потенциал твердых сфер рассматривать как главное приближение. Еще одной популярной аппроксимацией является уравнение сверхпереплетающихся цепей [39]:

$$A(|\mathbf{q}|) = \frac{g(|\mathbf{q}|)}{Vn^2} - \ln \frac{g(|\mathbf{q}|)}{Vn^2} - 1 - \beta U(|\mathbf{q}|). \quad (54)$$

Метод приближенных интегральных уравнений получил широкое распространение, и благодаря ему были достигнуты существенные успехи в теории равновесных свойств простых жидкостей. Недостатком указанного метода, в рамках которого получено вполне удовлетворительное совпадение с экспериментальными данными, является его недостаточная теоретическая обоснованность и отсутствие регулярного способа построения приближенных интегральных уравнений. Более детальный вывод уравнения Перкуса-Йевика был предложен в работе [44].

### МОДЕЛЬ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ

В плотных газах и жидкостях теряют смысл некоторые понятия теории разряженных газов, например, такие как парные столкновения и длина свободного пробега. В силу этого попытки распространить подход, эффективный при описании, газов на плотные системы [4] встречается со значительными трудностями. В отличие от газов, где столкновения частиц редки, в жидкости отдельная частица постоянно находится как во внешнем поле, так и в некотором усредненном поле, создаваемом окружающими частицами. Метод самосогласованного поля позволяет естественным способом учесть это обстоятельство. Переход к приближению самосогласованного поля в кинетическом уравнении осуществляется путем замены бинарной функции распределения на произведение одночастичных функций распределения. В данной работе будем рассматривать только равновесные системы и формулировать модель самосогласованного поля так, чтобы уже в этом приближении выполнялись все термодинамические соотношения. Такой подход для квантовых ферми-систем был реализован в [29,30], а для бозе-систем в [31,32,35].

Чтобы учесть наличие среднего поля, действующего на выделенную частицу со стороны окружающих ее частиц, представим конфигурационную энергию в виде суммы двух слагаемых

$$U(q_N) = \underline{U}(q_N) + W(q_N), \quad (55)$$

где введена потенциальная энергия, включающая как потенциальную энергию частиц во внешнем поле, так и потенциальную энергию  $\tilde{U}(\mathbf{q})$  частицы в поле, создаваемом всеми другими частицами:

$$\underline{U}(q) = U_0(q) + \tilde{U}(q) + E_0, \quad (56)$$

$$U_0(q) \equiv U_0(q_N) \equiv \sum_{i=1}^N U_0(\mathbf{q}_i), \quad \tilde{U}(q) \equiv \tilde{U}(q_N) \equiv \sum_{i=1}^N \tilde{U}(\mathbf{q}_i).$$

Разность между энергией взаимодействия частиц и потенциальной энергией в самосогласованном поле других частиц

$$W(q) = U_I(q) - \tilde{U}(q) - E_0 \quad (57)$$

называют корреляционной энергией. Самосогласованная потенциальная энергия одной частицы  $\tilde{U}(\mathbf{q})$  и параметр  $E_0$ , задающий уровень отсчета этой энергии, пока неизвестны и будут определены в дальнейшем.



Отметим, что уровень отсчета самосогласованной потенциальной энергии частицы не может быть произвольным, а должен определяться так, чтобы были выполнены все термодинамические соотношения.

Согласно (22) и (55), вероятность обнаружить систему  $N$  частиц в точке фазового пространства  $(p_N, q_N)$  записывается в виде

$$w_N(p, q) = \exp \beta \left[ \Omega - \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \underline{U}(q) - W(q) + \mu N \right]. \quad (58)$$

Если в (58) пренебречь корреляционной энергией, то аналогичная вероятность в приближении самосогласованного поля определится формулой

$$\tilde{w}_N(p, q) = \exp \beta \left[ \tilde{\Omega} - \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \underline{U}(q) + \mu N \right]. \quad (59)$$

Откуда следует, что вероятность обнаружить систему из  $N$  одинаковых молекул в состоянии с набором координат  $q_N \equiv (\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$  в приближении самосогласованного поля дается формулой

$$\tilde{D}(q) = \frac{\exp[-\beta \underline{U}(q)]}{\tilde{Q}_N}, \quad (60)$$

где  $\tilde{Q}_N = \int \exp[-\beta \underline{U}(q)] dq$ . Вероятность (60) может быть представлена виде произведения одночастичных

функций распределения  $\tilde{D}(q) = \prod_{i=1}^N \tilde{F}(\mathbf{q}_i)$ , где одночастичная функции распределения в модели самосогласованного поля имеет вид

$$\tilde{F}(\mathbf{q}) = \tilde{z}^{-1} \exp \left\{ -\beta [U_0(\mathbf{q}) + \tilde{U}(\mathbf{q})] \right\}, \quad (61)$$

и нормирована условием

$$\int \tilde{F}(\mathbf{q}) d\mathbf{q} = V, \quad (62)$$

так что

$$\tilde{z} = V^{-1} \int \exp \left\{ -\beta [U_0(\mathbf{q}) + \tilde{U}(\mathbf{q})] \right\} d\mathbf{q}. \quad (63)$$

Параметр  $\tilde{\Omega}$ , входящий в (59), как будет видно, имеет смысл большого термодинамического потенциала в модели самосогласованного поля:

$$\tilde{\Omega} = E_0 - T \ln \tilde{Z}_\mu. \quad (64)$$

где

$$\tilde{Z}_\mu = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} \tilde{Z}_N = \exp \left( e^{\beta \mu} \frac{\tilde{z} V}{\Lambda^3} \right). \quad (65)$$

причем здесь

$$\tilde{Z}_N = \frac{(\tilde{z} V)^N}{N! \Lambda^{3N}}. \quad (66)$$

В модели самосогласованного поля средние от величин (11) вычисляются с помощью одночастичной функции распределения (61):

$$\langle A_s \rangle_0 = \frac{\langle N \rangle_0^s}{V^s s!} \int a(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s) \tilde{F}(\mathbf{q}_1) \dots \tilde{F}(\mathbf{q}_s) d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_s. \quad (67)$$

Определенные в (7) корреляционные функции в модели самосогласованного поля также выражаются через произведение одночастичных функций распределения:

$$\tilde{G}_s(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s) \equiv \langle N \rangle_0^s \prod_{i=1}^s \tilde{F}(\mathbf{q}_i). \quad (68)$$

Среднее число частиц в данном приближении связано с химическим потенциалом соотношением

$$\langle N \rangle_0 = \frac{\tilde{z} V}{\Lambda^3} e^{\beta \mu}. \quad (69)$$

Покажем, что нормировочный параметр  $\tilde{\Omega}$  в (59) действительно является большим термодинамическим потенциалом в модели самосогласованного поля, зная который можем определить все термодинамические характеристики системы. Энтропия в этом случае через вероятность (59) определяется известной формулой

$$\tilde{S} = - \sum_N \int \tilde{w}_N(p_N, q_N) \ln \tilde{w}_N(p_N, q_N) \frac{dp_N dq_N}{N! h^{3N}}. \quad (70)$$

С учетом (59) получаем правильное термодинамическое соотношение  $\tilde{\Omega} = \tilde{E} - T\tilde{S} - \mu\langle N \rangle_0$ , где полная энергия является суммой кинетической и потенциальной энергий  $\tilde{E} = \tilde{K} + \langle \underline{U}(q) \rangle_0$ , причем

$$\tilde{K} = \frac{3}{2}T\langle N \rangle_0, \quad \langle \underline{U}(q) \rangle_0 = E_0 + \frac{\langle N \rangle_0}{V} \int [U_0(\mathbf{q}) + \tilde{U}(\mathbf{q})] \tilde{F}(\mathbf{q}) d\mathbf{q}. \quad (71)$$

Используя определение (70) и выражение для вероятности (59), приходим к следующей формуле для энтропии в модели самосогласованного поля

$$\tilde{S} = \langle N \rangle_0 \left( \frac{5}{2} - \frac{\mu}{T} \right) - \frac{\langle N \rangle_0}{V} \int \tilde{F}(\mathbf{q}) \ln \tilde{F}(\mathbf{q}) d\mathbf{q} - \langle N \rangle_0 \ln \tilde{z}. \quad (72)$$

Второе слагаемое в (72) является поправкой к формуле Сакура – Тетроде [45] на пространственно-неоднородное самосогласованное поле.

### УРАВНЕНИЕ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ

До сих пор потенциальная энергия частицы в самосогласованном поле  $\tilde{U}(\mathbf{q})$  и параметр  $E_0$ , введенные соотношениями (56), (57), оставались не определенными. Энергию  $E_0$  определим из естественного для теории самосогласованного поля требования, состоящего в том, чтобы среднее по распределению (60) от точной конфигурационной энергии было равно среднему от самосогласованной потенциальной энергии  $\langle U(q) \rangle_0 = \langle \underline{U}(q) \rangle_0$ . В результате получаем

$$E_0 = \langle U_I(q) \rangle_0 - \langle \tilde{U}(q) \rangle_0. \quad (73)$$

Таким образом, термодинамический потенциал (64) запишется в виде

$$\tilde{\Omega} = \langle U_I(q) \rangle_0 - \langle \tilde{U}(q) \rangle_0 - T \frac{\tilde{z}V}{\Lambda^3} e^{\beta\mu}. \quad (74)$$

Здесь средние по самосогласованному состоянию даются формулами:

$$\langle U_I(q) \rangle_0 = \sum_{s=2}^{\infty} \frac{\langle N \rangle_0^s}{V^s s!} \int U(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s) \tilde{F}(\mathbf{q}_1) \dots \tilde{F}(\mathbf{q}_s) d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_s, \quad (75)$$

$$\langle \tilde{U}(q) \rangle_0 = \frac{\langle N \rangle_0}{V} \int \tilde{U}(\mathbf{q}) \tilde{F}(\mathbf{q}) d\mathbf{q}. \quad (76)$$

Термодинамический потенциал (74) является функцией температуры и химического потенциала и функционалом от потенциала самосогласованного поля  $\tilde{\Omega} = \tilde{\Omega}(T, \mu, \tilde{U}(\mathbf{q}))$ . Уравнение, определяющее потенциал самосогласованное поле  $\tilde{U}(\mathbf{q})$ , найдем из требования равенства нулю вариации термодинамического потенциала по самосогласованному полю  $\delta\tilde{\Omega} = 0$ . Следует учесть, что вариация функции распределения связана с вариацией потенциала соотношением

$$\delta\tilde{F}(\mathbf{q}) = -\frac{\delta\tilde{z}}{\tilde{z}} \tilde{F}(\mathbf{q}) - \beta\tilde{F}(\mathbf{q})\delta\tilde{U}(\mathbf{q}), \quad (77)$$

причем

$$\frac{\delta\tilde{z}}{\tilde{z}} = -\frac{\beta}{V} \int \tilde{F}(\mathbf{q}) \delta\tilde{U}(\mathbf{q}) d\mathbf{q}. \quad (78)$$

С учетом, того что  $\delta\langle N \rangle_0 / \langle N \rangle_0 = \delta\tilde{z} / \tilde{z}$ , находим

$$\delta\tilde{U}(q) = -T\langle N \rangle_0 \frac{\delta\tilde{z}}{\tilde{z}} - \beta \frac{\langle N \rangle_0}{V} \int \tilde{U}(\mathbf{q}) \tilde{F}(\mathbf{q}) \delta\tilde{U}(\mathbf{q}). \quad (79)$$

Вариация от энергии межчастичного взаимодействия:

$$\delta\langle U_I(q) \rangle_0 = -\beta \sum_{s=2}^{\infty} \frac{\langle N \rangle_0^s}{V^s (s-1)!} \int U(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s) \delta\tilde{U}(\mathbf{q}_1) \tilde{F}(\mathbf{q}_1) \tilde{F}(\mathbf{q}_2) \dots \tilde{F}(\mathbf{q}_s) d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_s. \quad (80)$$

Таким образом, вариация большого термодинамического потенциала записывается в виде

$$\delta\tilde{\Omega} = -\beta \sum_{s=2}^{\infty} \frac{\langle N \rangle_0^s}{V^s (s-1)!} \int U(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s) \delta\tilde{U}(\mathbf{q}_1) \tilde{F}(\mathbf{q}_1) \tilde{F}(\mathbf{q}_2) \dots \tilde{F}(\mathbf{q}_s) d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_s + \beta \frac{\langle N \rangle_0}{V} \int \tilde{U}(\mathbf{q}) \tilde{F}(\mathbf{q}) \delta\tilde{U}(\mathbf{q}). \quad (81)$$

Приравнивая эту вариацию нулю, находим соотношение, определяющее потенциал самосогласованного поля с учетом многочастичных взаимодействий:

$$\tilde{U}(\mathbf{q}) = \sum_{s=2}^{\infty} \frac{\langle N \rangle_0^{s-1}}{V^{s-1} (s-1)!} \int U(\mathbf{q}, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_s) \tilde{F}(\mathbf{q}_2) \dots \tilde{F}(\mathbf{q}_s) d\mathbf{q}_2 \dots d\mathbf{q}_s. \quad (82)$$

Принимая во внимание определение (73), находим

$$E_0 = - \sum_{s=2}^{\infty} \frac{\langle N \rangle_0^s (s-1)}{V^s s!} \int U(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s) \tilde{F}(\mathbf{q}_1) \dots \tilde{F}(\mathbf{q}_s) d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_s. \quad (83)$$

Следует подчеркнуть, что при получении формул (82) и (83) мы не использовали переход к термодинамическому пределу  $V \rightarrow \infty$ ,  $\langle N \rangle_0 \rightarrow \infty$  при  $\langle N \rangle_0/V = \text{const}$ . Поскольку функция распределения связана с потенциальной энергией самосогласованного поля  $\tilde{F}(\mathbf{q}) = \tilde{z}^{-1} \exp\{-\beta[U_0(\mathbf{q}) + \tilde{U}(\mathbf{q})]\}$ , то из (82) следуют интегральные уравнения, определяющие либо потенциальную энергию самосогласованного поля, действующего на частицу, либо функцию распределения. Так для функции распределения имеем интегральное уравнение

$$\begin{aligned} \ln \tilde{F}(\mathbf{q}) &= -\beta U_0(\mathbf{q}) - \ln \tilde{z} - \beta \sum_{s=2}^{\infty} \frac{\langle N \rangle_0^{s-1}}{V^{s-1} (s-1)!} \int U(\mathbf{q}, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_s) \tilde{F}(\mathbf{q}_2) \dots \tilde{F}(\mathbf{q}_s) d\mathbf{q}_2 \dots d\mathbf{q}_s = \\ &= -\beta U_0(\mathbf{q}) - \ln \tilde{z} - \beta \langle n \rangle_0 \int U(\mathbf{q}, \mathbf{q}') \tilde{F}(\mathbf{q}') d\mathbf{q}' - \frac{\beta \langle n \rangle_0^2}{2} \int U(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{q}'') \tilde{F}(\mathbf{q}') \tilde{F}(\mathbf{q}'') d\mathbf{q}' d\mathbf{q}'' - \dots, \end{aligned} \quad (84)$$

где  $\langle n \rangle_0 \equiv \langle N \rangle_0/V$ .

Выше были получены выражения для числа частиц (69) и энтропии (72) с помощью определения средних через вероятность (59). Было показано, что параметр  $\tilde{\Omega}$ , входящий в определение вероятности (59), имеет смысл большого термодинамического потенциала  $\tilde{\Omega} = \tilde{E} - T\tilde{S} - \mu \langle N \rangle_0$ . Чтобы убедиться в непротиворечивости модели самосогласованного поля, надо показать выполнимость термодинамических соотношений в рамках этой модели. Для этого необходимо убедиться, что число частиц и энтропия, найденные из термодинамических соотношений  $\langle N \rangle_0 = -\partial \tilde{\Omega} / \partial \mu$  и  $\tilde{S} = -\partial \tilde{\Omega} / \partial T$ , совпадут с выражениями (69) и (72), полученными с помощью прямого усреднения. Это действительно так, поскольку самосогласованное поле было определено из условия  $\delta \tilde{\Omega} / \delta \tilde{U}(\mathbf{q}) = 0$ , так что при дифференцировании термодинамического потенциала не следует принимать во внимание зависимость от химического потенциала и температуры самосогласованной потенциальной энергии. Таким образом, вычисление энтропии и числа частиц как посредством усреднения с функцией распределения (59) так и с помощью термодинамических соотношений дает одинаковые результаты. При корректном выборе энергии  $E_0$  каких-либо противоречий при статистическом описании систем в модели самосогласованного поля, о которых упоминается в [28], не возникает.

### ТЕОРИЯ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ ДЛЯ ПАРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Полученные в предыдущем разделе соотношения теории самосогласованного поля справедливы для конфигурационной энергии произвольного вида, учитывающей парные, трехчастичные и более высокие взаимодействия, которые могут быть существенными для плотных систем и давать не только количественный вклад в термодинамические величины, но приводить к качественно новым эффектам. Влияние трехчастичных сил на термодинамические свойства ферми-систем в рамках модели самосогласованного поля рассмотрено в [46].

Потенциальная энергия межчастичного взаимодействия может быть представлена в виде суммы парного, трехчастичного и более высоких взаимодействий:  $U_l(q) = \sum_{s=2}^N U_l^{(s)}(q)$ , где

$$U_l^{(s)}(q) = \frac{1}{s!} \sum_{(i_1 \neq i_2 \neq \dots \neq i_s = 1)}^N U(\mathbf{q}_{i_1}, \dots, \mathbf{q}_{i_s}). \quad (85)$$

Чаще всего рассматривают взаимодействия, при которых потенциальная энергия зависит только от расстояния между частицами, и ограничиваются только парным взаимодействием  $U(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j) = U(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|)$ . Вклад взаимодействий более высокого порядка, обычно, не рассматривается, хотя учет трехчастичных и высших взаимодействий продолжает оставаться актуальной проблемой статистической физики.

При учете только парных взаимодействий соотношения (82), (83) запишутся в виде

$$\tilde{U}(\mathbf{q}) = \langle n \rangle_0 \int U(|\mathbf{q} - \mathbf{q}_1|) \tilde{F}(\mathbf{q}_1) d\mathbf{q}_1, \quad (86)$$

$$E_0 = - \frac{\langle n \rangle_0^2}{2} \int U(|\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2|) \tilde{F}(\mathbf{q}_1) \tilde{F}(\mathbf{q}_2) d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2. \quad (87)$$

а уравнения для функции распределения и самосогласованного поля принимают вид

$$\ln \tilde{F}(\mathbf{q}) = -\beta U_0(\mathbf{q}) - \ln \tilde{z} - \beta \langle n \rangle_0 \int U(|\mathbf{q} - \mathbf{q}'|) \tilde{F}(\mathbf{q}') d\mathbf{q}', \quad (88)$$

$$\tilde{U}(\mathbf{q}) = \frac{\beta}{\tilde{z}} \langle n \rangle_0 \int U(|\mathbf{q} - \mathbf{q}'|) \exp\{-\beta[U_0(\mathbf{q}') + \tilde{U}(\mathbf{q}')]\} d\mathbf{q}', \quad (89)$$

где  $\tilde{z} = V^{-1} \int \exp\{-\beta[U_0(\mathbf{q}) + \tilde{U}(\mathbf{q})]\} d\mathbf{q}$ . Аналогичные уравнения использовались вначале Власовым [10,12], а позже в работах [23,24], для построения теории кристаллического состояния.

Особенно простой вид соотношения приобретают в отсутствие внешнего поля в пространственно-однородном случае. Тогда  $\tilde{F}(\mathbf{q}) = 1$ ,  $\tilde{z} = \exp(-\beta\tilde{U})$  и

$$E_0 = -\frac{\langle N \rangle_0^2}{2V} U_I, \quad \tilde{U} = \frac{\langle N \rangle_0}{V} U_I, \quad (90)$$

где

$$U_I \equiv \int U(q) d\mathbf{q} = 4\pi \int_0^\infty U(q) q^2 dq. \quad (91)$$

В этом случае термодинамический потенциал

$$\tilde{\Omega} = -T \langle N \rangle_0 - U_I \frac{\langle N \rangle_0^2}{2V}, \quad (92)$$

где среднее число частиц  $\langle N \rangle_0 = (V/\Lambda^3) \exp \beta(\mu - \tilde{U})$ , а давление определяется формулой

$$p = -\frac{\tilde{\Omega}}{V} = \langle n \rangle_0 T + \frac{U_I \langle n \rangle_0^2}{2}. \quad (93)$$

Формула для энтропии принимает вид

$$\tilde{S} = \left( \frac{5}{2} - \frac{\mu}{T} \right) \langle N \rangle_0 + U_I \frac{\langle N \rangle_0^2}{VT}. \quad (94)$$

Второе слагаемое в (94) дает поправку на межчастичное взаимодействие к формуле Сакура-Тетроде для идеального газа [45].

Формулы (93), (94) позволяют рассчитать теплоемкости при постоянном объеме  $C_V = T \left( \frac{\partial \tilde{S}}{\partial T} \right)_{V, \langle N \rangle_0}$  и

постоянным давлением  $C_p = T \left( \frac{\partial \tilde{S}}{\partial T} \right)_{p, \langle N \rangle_0}$ :

$$C_V = \frac{3}{2} \langle N \rangle_0, \quad C_p = \frac{5}{2} \langle N \rangle_0 - \langle N \rangle_0 \frac{\beta U_I \langle n \rangle_0}{1 + \beta U_I \langle n \rangle_0}. \quad (95)$$

Как видим в приближении самосогласованного поля теплоемкость при постоянном объеме такая же, как в идеальном газе, а теплоемкость при постоянном давлении зависит от взаимодействия между частицами. Как известно из термодинамики [34] разность теплоемкостей

$$C_p - C_V = \frac{\langle N \rangle_0}{1 + \beta U_I \langle n \rangle_0} \quad (96)$$

должна быть положительной. Это выполняется при условии  $1 + \beta U_I \langle n \rangle_0 > 0$ . В частности, если в межчастичном взаимодействии преобладают силы отталкивания, так что  $U_I > 0$ , то данное условие выполнено при произвольных плотностях и температурах.

Аналогично могут быть рассчитаны адиабатическая  $u_\sigma^2 = m^{-1} (\partial p / \partial n)_\sigma$  и изотермическая  $u_T^2 = m^{-1} (\partial p / \partial n)_T$  скорости звука:

$$u_\sigma^2 = \frac{T}{m} \left( \frac{5}{3} + \beta U_I \langle n \rangle_0 \right), \quad u_T^2 = \frac{T}{m} (1 + \beta U_I \langle n \rangle_0), \quad (97)$$

где  $\sigma$  - энтропия единицы массы. Обратим внимание, что отношение теплоемкостей и квадратов скоростей звука одинаково:

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{u_\sigma^2}{u_T^2} = \frac{\frac{5}{3} + \beta U_I \langle n \rangle_0}{1 + \beta U_I \langle n \rangle_0}, \quad (98)$$

и, в отличие от случая идеального газа, зависит от температуры, возрастая с повышением температуры от единицы при  $T \ll U_I \langle n \rangle_0$  до  $5/3$  при  $T \gg U_I \langle n \rangle_0$ .

На малых расстояниях, как известно, между частицами имеет место сильное отталкивание. Поэтому для модельных потенциалов, например, таких как потенциал Леннарда-Джонса, которые быстро возрастают на малых расстояниях, интеграл (91) расходится. Это обстоятельство, в частности, являлось одним из аргументов в пользу того, что модель самосогласованного поля неприменима для описания классических многочастичных систем. Например, в книге [23], которая посвящена описанию кристаллических систем в рамках теории самосогласованного поля, утверждается, что данный подход неприменим к описанию жидкостей и переходов кристалл-жидкость. Очевидно, что теория, которая описывает состояние с нарушенной трансляционной симметрией, но непригодна для описания симметричного состояния, не может считаться последовательной. Однако в действительности, на наш взгляд, отсутствуют убедительные аргументы в пользу утверждения о неприменимости теории самосогласованного поля к пространственно-однородному состоянию.

Отметим, что использование потенциалов, быстро стремящихся к бесконечности на малых расстояниях, означает, что атом или другая сложная частица сохраняет свою индивидуальность при как угодно высоких давлениях. Между тем очевидно, что должно существовать некоторое критическое давление, при котором атомы сблизятся настолько, что будут «раздавлены» и потеряют свою индивидуальность. Поэтому требование абсолютной непроницаемости частиц при как угодно больших давлениях является излишне жестким и нефизическим и, вероятно, более правильно использовать потенциалы, стремящиеся к конечному значению при малых расстояниях. Отметим, что с необходимостью вычисления интеграла  $\int U(r) dr$  приходится сталкиваться при выводе известного уравнения Гросса - Питаевского, широко используемого в настоящее время при описании атомарных бозе-эйнштейнских конденсатов [18,19]. В этом случае данный интеграл, расходящийся для потенциалов типа Леннарда-Джонса, заменяют конечной величиной – длиной рассеяния  $a_0$  по формуле

$$a_0 = \left( m / \hbar^2 \right) \int_0^{\infty} U(r) r^2 dr, \text{ что по-существу означает использование потенциалов, не обращающихся в}$$

бесконечность на малых расстояниях. Следует, однако, обратить внимание, что приведенная формула для длины рассеяния справедлива только в борновском приближении, условие применимости которого, обычно, для реалистических потенциалов нарушается. Необходимо также отметить, что квантово-химические расчеты приводят к потенциалам с конечной величиной энергии в нуле [30,31].

### ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ

Приближение самосогласованного поля естественно использовать в качестве главного приближения для построения теории возмущений. В этом случае роль возмущения играет корреляционная энергия (55), которая представляет собой разность между точной энергией взаимодействия и энергией усредненной по самосогласованному состоянию. В отличие от теории возмущений, которая строится по величине взаимодействия, данная формулировка теории возмущений может быть применима и в том случае, когда взаимодействие не является слабым, а плотность числа частиц не является малой. Термодинамическая теория возмущений, основанная на приближении самосогласованного поля, в иной формулировке, аналогичной той, которая приведена в книге [34], была развита в [49].

Точная (58) и модельная вероятности (59), обнаружить систему в состоянии с числом частиц  $N$  и набором импульсов  $p_N \equiv (\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$  и координат  $q_N \equiv (\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$ , связаны соотношением

$$w_N(p_N, q_N) = \tilde{w}_N(p_N, q_N) \exp \beta (\Omega - \tilde{\Omega}) \exp [-\beta W(q_N)]. \quad (99)$$

Эта формула позволяет переходить от усреднения по точной вероятности, к усреднению с вероятностью в модели самосогласованного поля. Из условия нормировки следует связь между точным и приближенным термодинамическими потенциалами

$$\Omega = \tilde{\Omega} - T \ln \Theta, \quad (100)$$

где

$$\Theta \equiv \langle \exp [-\beta W(q)] \rangle_0. \quad (101)$$

Представим эту величину в виде  $\Theta = \exp [-\beta \langle W(q) \rangle_0] (1 + \xi)$ , где

$$\xi \equiv \frac{\langle \exp [-\beta W(q)] \rangle_0 - \exp [-\beta \langle W(q) \rangle_0]}{\exp [-\beta \langle W(q) \rangle_0]}. \quad (102)$$

Тогда термодинамический потенциал (100) примет вид

$$\Omega = \tilde{\Omega} + \langle W \rangle_0 - T \ln (1 + \xi), \quad (103)$$

В силу известного неравенства [23]

$$\langle \exp[-\beta W(q)] \rangle \geq \exp\langle [-\beta W(q)] \rangle, \quad (104)$$

закключаем, что  $\xi \geq 0$  и, следовательно  $\ln(1+\xi) \geq 0$ . Таким образом, получаем известный вариационный принцип Боголюбова [50,51], дающий оценку для точного термодинамического потенциала

$$\Omega \leq \tilde{\Omega} + \langle W \rangle_0. \quad (105)$$

Это неравенство справедливо при произвольном разбиении конфигурационной энергии на два слагаемых  $U(q) = \underline{U}(q) + W(q)$ . Отметим, что для квантового случая доказательство этого неравенства приведено в [51], а в более компактной операторной форме – в [50]. Поскольку в модели самосогласованного поля корреляционная энергия определена так, что  $\langle W \rangle_0 = 0$ , то в этом случае из (105) имеем

$$\Omega \leq \tilde{\Omega}. \quad (106)$$

Таким образом, термодинамический потенциал в модели самосогласованного поля всегда больше точного термодинамического потенциала. Заметим, что обычное определение энтропии и теплоемкости по термодинамическому потенциалу, вычисленному с помощью вариационного принципа Боголюбова, в общем случае не всегда приводит к правильному результату [52]. Если же термодинамический потенциал рассчитан в модели самосогласованного поля, которое определено, как это было сделано выше, из условия  $\delta\tilde{\Omega}/\delta\tilde{U}(\mathbf{q}) = 0$ , то все термодинамические величины могут быть корректно вычислены по термодинамическому потенциалу системы.

Воспользовавшись представлением экспоненты в виде ряда, получаем

$$\Theta = 1 - \beta \langle W(q) \rangle_0 + \frac{\beta^2}{2!} \langle W^2(q) \rangle_0 - \frac{\beta^3}{3!} \langle W^3(q) \rangle_0 + \dots \quad (107)$$

Поскольку энергия  $E_0$  находилась из требования  $\langle W(q) \rangle_0 = 0$ , то фактически разложение (107) начинается с квадратичного слагаемого, так что главной является квадратичная поправка по корреляционной энергии. В этом приближении термодинамический потенциал имеет вид

$$\Omega = \tilde{\Omega} - \frac{\beta}{2!} \langle W^2(q) \rangle_0. \quad (108)$$

В соответствии с (106), поправка второго порядка всегда отрицательна. Расчет среднего в (108) дает:

$$\langle W^2(q) \rangle_0 = \frac{\langle N \rangle_0^2}{2V} I. \quad (109)$$

С учетом найденной поправки (109) и формулы (92) получаем полный термодинамический потенциал с учетом поправки второго порядка

$$\Omega = -\frac{\langle N \rangle_0^2}{2V} I_2 - T \langle N \rangle_0 - \frac{\langle N \rangle_0^2}{4TV} I. \quad (110)$$

В (109) и (110) использованы обозначения:

$$I \equiv \frac{1}{V} \int U^2(\mathbf{q}, \mathbf{q}') \tilde{F}(\mathbf{q}) \tilde{F}(\mathbf{q}') d\mathbf{q} d\mathbf{q}', \quad I_2 \equiv \frac{1}{V} \int U(\mathbf{q}, \mathbf{q}') \tilde{F}(\mathbf{q}) \tilde{F}(\mathbf{q}') d\mathbf{q} d\mathbf{q}'. \quad (111)$$

Поскольку  $p = -\Omega/V$ , то в этом же приближении находим формулу для давления

$$p = \frac{T \langle N \rangle_0}{V} + \left( I_2 + \frac{I}{2T} \right) \frac{\langle N \rangle_0^2}{2V^2}. \quad (112)$$

Если ввести характерный радиус действия межчастичного потенциала  $r_0$  и, соответственно, характерный объем  $b \equiv 16\pi r_0^3/3$ , то при выполнении условия  $b \ll n \equiv \langle N \rangle_0/V$  уравнение (112) может быть записано в форме уравнения состояния Ван-дер-Ваальса  $(p + an^2)(1 - bn) = nT$ , где  $a = bT - I_2/2 - I/4T$  [49].

## ВЫВОДЫ

В работе метод корреляционных функций в представлении большого канонического ансамбля сформулирован с учетом действующего на отдельную молекулу среднего поля, создаваемого окружающими частицами, и построена теория возмущений на основе выбора в качестве главного приближения модели самосогласованного поля. Предложенную формулировку метода естественно использовать для описания систем с не малой плотностью и не слабым межчастичным взаимодействием, таких как плотные газы и жидкости. Метод самосогласованного поля для классических систем с короткодействующим взаимодействием между частицами в свое время развивался Власовым [10,12]. Однако отрицательное отношение к применению этого подхода для некулоновских систем некоторых ведущих физиков [11] существенно затормозило его дальнейшее развитие.

В плотных средах каждая частица постоянно взаимодействует с большим числом других частиц, поэтому такие понятия как длина свободного пробега и парные столкновения, используемые в кинетической теории газов, неприменимы к жидкостям. Напротив, представление о самосогласованном поле хорошо отражает реальную физическую ситуацию в плотных системах. Кроме того, приближенный учет взаимодействия между частицами в модели самосогласованного поля позволяет в принципе описывать фазовые переходы уже в этом приближении, которое может быть принято как главное приближение термодинамической теории возмущений [49]. Предлагаемый подход также может быть эффективен при описании систем большого числа частиц в пространственно-неоднородных условиях, например, вблизи поверхности или границы с твердым телом. Важным является и то, что в рамках метода самосогласованного поля помимо парных взаимодействий естественным образом учитываются тройные и более высокие взаимодействия, которые вносят существенный вклад в термодинамические свойства плотных систем [23,46], и учет которых оказывается необходимым для объяснения некоторых наблюдаемых эффектов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bol'cman L. *Izbrannye trudy*. – М.: Nauka, 1984. – 590 s.
2. Libov R. *Vvedenie v teoriju kineticheskikh uravnenij*. – М.: Mir, 1974. – 371 s.
3. Bogoljubov N.N. *Problemy dinamicheskoy teorii v statisticheskoy fizike*. – М-Л.: Gostehizdat, 1946. – 119 s.
4. Fisher I.Z. *Statisticheskaja teorija zhidkostej*. – М.: FML, 1961. – 280 s.
5. Smart Dzh. *Jeffektivnoe pole v teorii magnetizma*. – М.: Mir, 1968. – 271 s.
6. Hartri D. *Raschjoty atomnyh struktur*. М.: IIL, 1960. – 272 s.
7. Fok V. *Priblizhennyj sposob reshenija kvantovoj zadachi mnogih tel* // UFN. – 1967. – Т. 93. – No.2. – S. 342-363.
8. Bogoljubov N.N. *O principe kompensacii i metode samosoglasovanogo polja* // UFN. – 1959. – Т. 67. - No.4. – S. 549-580.
9. Vlasov A.A. *O vibracionnyh svojstvah elektronno go gaza* // ZhJeTF. – 1938. – Т. 8. – No.3. – S. 291-318.
10. Vlasov A.A. *Teorija mnogih chastic*. - М-Л.: GITTL, 1950. – 348 s.
11. Ginzburg V.L., Landau L.D., Leontovich M., Fok V. *O nesostojatel'nosti rabot A.A. Vlasova po obobshhennoj teorii plazmy i teorii tverdogo tela* // ZhJeTF. – 1946. – Т. 16. – No.3. – S. 246-252.
12. Vlasov A.A. *K obobshhennoj teorii plazmy i teorii tverdogo tela* // Vestnik Moskovskogo universiteta. – 1946. – No.3-4. – S. 63-96.
13. Landau L.D. *Teorija fermi-zhidkosti* // ZhJeTF. – 1956. – Т. 30. – No. 6. – S.1056-1064.
14. Akhiezer A.I., Krasil'nikov V.V., Peletminskij S.V., Yatsenko A.A. *Research on superfluidity and superconductivity on the basis of the Fermi liquid concept* // Phys.Reports. – 1994. – Vol. 245. – No.1&2. – P. 1-110.
15. Bardeen J., Cooper L., Schrieffer J. *Theory of superconductivity* // Phys. Rev. – 1957. – Vol. 108. - No.5. – P. 1175-1204.
16. Pitaevskij L.P. *Vihrevye linii v neideal'nom Boze-gaze* // ZhJeTF. – 1961. – Т. 40. – P.646-651.
17. Gross E.P. *Structure of a quantized vortex in boson system* // Nuovo Cimento. – 1961. – Vol. 20. – P.454-457.
18. Pethick C.J., Smith H. *Bose-Einstein Condensation in Dilute Gases*, 2<sup>nd</sup> edn. – Cambridge University Press, Cambridge. – 2008. – P.569.
19. Pitaevskii L.P. and Stringari S. *Bose-Einstein Condensation*. – Oxford University Press, Oxford. – 2003. – P.385.
20. Braun Dzh. *Edinaja teorija jadernyh modelej i sil*. - М.: Atomizdat, 1970. – 288 s.
21. *Metod Hartri-Foka v teorii jadra* / B.I.Barc, Ju.L.Bolotin, E.V.Inopin, V.Ju. Gonchar – К.: Naukova dumka, 1982. – 208 s.
22. Solov'jov V.G. *Teorija atomnogo jadra. Kvazichasticy i fonony*. – М.: Energoatomizdat, 1989. – 304 s.
23. Bazarov I.P. *Statisticheskaja teorija kristallicheskogo sostojanija*. – М.: Izdatel'stvo Moskovskogo universiteta, 1972. – 118 s.
24. Bazarov I.P., Gevorkjan Je.V., Kotenok V.V. *Statisticheskaja teorija polimorfnyh prevrashhenij*. – М.: Izdatel'stvo Moskovskogo universiteta, 1978. – 118 s.
25. *Sljeter Dzh. Metody samosoglasovanogo polja dlja molekul i tvjordyh tel*. – М.: Mir, 1978. – 662 s.
26. Vaks V.G., Larkin A.I., Pikin S.A. *Metod samosoglasovanogo polja dlja opisaniya fazovyh perehodov* // ZhJeTF. – 1966. – Т. 51. – S. 361-375.
27. Polujektov Ju.M. *O samosoglasovanom opredelenii kvazisrednih v statisticheskoy fizike* // FNT. – 1997. – Т. 23. – No.9. – S. 915-922.
28. Kirzhnic D.A. *Polevyje metody teorii mnogih chastic*. – М.: Gosatomizdat, 1963. – 344 s.
29. Polujektov Ju.M. *Kvantovopolevoe opisanie mnogochastichnyh fermi-sistem s narushennymi simmetrijami* // The Journal of Kharkiv National University, physical series “Nuclei, Particles, Fields”. – 2001. – No.522. – Iss.2(14). - S.3-16.
30. Poluektov Ju.M. *Pro kvantovopol'ovij opis bagatochastinkovyh fermi-sistem zi spontanno porushenimi simetrijami* // UFZh – 2005. – Т. 50. - No.11. – S. 1303-1315. [cond-mat. arXiv:1303.4913 (2013)].
31. Polujektov Ju.M. *Kvantovopolevoe opisanie sistem vzaimodejstvujushhih boze-chastic* // The Journal of Kharkiv National University, physical series “Nuclei, Particles, Fields”. – 2002. – No.569. – Iss.3(19). - S.3-14.
32. Poluektov Ju.M. *Pro kvantovopol'ovij opis bagatochastinkovyh boze-sistem zi spontanno porushenimi simetrijami* // UFZh. – 2007. – Т. 52, - No.6. – S. 578-594. [cond-mat. arXiv:1306.2103 (2013)].
33. Rejms S. *Teorija mnogoelektronnyh sistem*. – М.: Mir, 1976. – 333 s.
34. Landau L.D., Lifshic E.M. *Statisticheskaja fizika. Chast' 1*. – М.: Nauka, 1976. – 584 s.
35. Polujektov Ju.M. *Model' samosoglasovanogo polja dlja prostranstvenno - neodnorodnyh boze-sistem* // FNT. – 2002. – Т. 28. – No.6. – S. 604-620.
36. Polujektov Ju.M. *K teorii nelinejnogo kvantovannogo skaljarnogo polja s uchedom spontannogo narushenija simmetrii* // The Journal of Kharkiv National University, physical series “Nuclei, Particles, Fields”. – 2009. - №859. – Iss.2(42). - S.9-20. [physics.gen-ph. arXiv:1507.00246 (2015)].

37. Poluektov Ju.M. Modificirovannaja teorija vozmushhenij dlja modeli Yukavy // *Izvestija vuzov. Fizika*. – 2010 – T.53. – No.2 – S. 54-61.
38. Verlet L. On the theory of classical fluids-III // *Physica*. – 1964. – Vol. 30. – P. 95-104.
39. Kovalenko N.P., Fisher I.Z. Metod integral'nyh uravnenij v statisticheskoj teorii zhidkostej // *UFN*. – 1972. – T. 108. – No. 2 – S. 209-239.
40. Krokston K. *Fizika zhidkogo sostojanija*. – M.: Mir, 1978. – 400 s.
41. Temperli G., Roulins Dzh., Rashbruk Dzh. *Fizika prostyh zhidkostej. Statisticheskaja teorija*. – M.: Mir, 1971. – 308 s.
42. Percus J.K., Yevick G.J. Analysis of classical statistical mechanics by means of collective coordinates // *Phys. Rev.* – 1958. – Vol.110. – No.1. – P. 1-13.
43. Wertheim M.S. Exact solutions of the Percus-Yevick equation for hard spheres // *Phys. Rev. Lett.* – 1963. – Vol.10. – No.8. – P. 321-323.
44. Percus J.K. Approximation method in classical statistical mechanics // *Phys. Rev. Lett.* – 1962. – Vol.8. – No.11. – P. 462-463.
45. Huang K. *Statisticheskaja mehanika*. – M.: Mir, 1966. – 520 s.
46. Poluektov Y.M., Soroka A.A., Shulga S.N. The self-consistent field model for Fermi systems with account of three-body interactions // *arXiv:1503.02428v1 [cond-mat. stat-mech (2015)]*.
47. Aziz R.A., Slaman M.J. An examination of ab initio result for the helium potential energy curve // *J. Chem. Phys.* – 1991. – Vol.94. – No.12. – P. 8047-8053.
48. Anderson J.B., Traynor C.A., Boghosian B.M. An exact quantum Monte Carlo calculation of the helium- helium intermolecular potential // *J. Chem. Phys.* – 1993. – Vol.99. – No.1. – P. 345-351.
49. Poluektov Ju.M. Termodinamichna teorija zburen' dlja klasichnih sistem v nablizheni samouzgodzhenogo polja // *UFZh*. – 2015. – T. 60. – No.6. – S. 556-563.
50. Tjablikov S.V. *Metody kvantovoj teorii magnetizma*. – M.: Nauka, 1975. – 528 s.
51. Fejnman R. *Statisticheskaja mehanika*. – M.: Mir, 1975. – 407 s.
52. Wagner F., Koppe H. Zur berechnung von spezifischer wörme und entropie in der quantenstatistik // *Zeit. f. Naturforsch.* – 1965. – Vol.20A. – P. 1553-1556.