

Функции распределения для систем заряженных частиц с учетом короткодействия

Е. А. Стрельцова

Изучение систем частиц, взаимодействующих посредством бинарного потенциала, шло в основном двумя различными путями и привело к созданию двух отдельных теорий: теории электролитов Дебая [1] и теории реальных газов Урселла — Майера [2].

Первая из них рассматривала систему частиц, связанных взаимодействием чисто кулоновского типа, полностью игнорируя наличие короткодействующих сил отталкивания, обуславливающих взаимную непроницаемость частиц. Вторая теория учитывала только короткодействие, не рассматривая систем с заряженными частицами.

Первая попытка создания общей теории, объединяющей изучение систем с обоими видами взаимодействия, была сделана Н. Н. Боголюбовым [3]. К уравнениям, написанным исходя из статистических соображений, применялись два различных метода асимптотических разложений, приводящих, в качестве первого приближения, в одном случае к результатам теории Майера и в другом — к уравнению Дебая.

Более поздние результаты, полученные на этом пути, принадлежат, в основном, ученикам Н. Н. Боголюбова. В работах [4, 5, 6, 7, 8, 18] сделаны уточнения дебаевских результатов и их применение к выводу кинетических уравнений и к подсчету электрофоретической скорости ионов; в работах [9, 10, 11] рассмотрены вопросы получения любого кулоновского приближения и сделана попытка учета короткодействующего потенциала упрощенного типа.

В последние годы появился ряд работ, в которых: [12] найдено выражение свободной энергии для случая заряженных идеально-твердых шариков; [13, 14] рассмотрено разложение по степеням потенциала выражения, определяющего парную корреляционную функцию, и в результате получена поправка к свободной энергии с точностью до членов, квадратичных относительно плотности; [15] выведены уравнения для поправок на короткодействие к эффективным энергиям взаимодействия заряженных частиц; [16] предложен новый способ обрыва цепочки уравнений Боголюбова путем аддитивной замены переменных. Полученное линейное уравнение решено для случая системы твердых шариков.

Целью настоящей работы является создание общего метода асимптотических разложений в статистической механике классических систем, допускающего одновременный учет как кулоновских, так и короткодействующих сил.

Рассматривается система N частиц $m \geq 2$ сортов, заключенных в макроскопическом объеме V и взаимодействующих между собой посредством бинарного потенциала

$$u_N = \sum u_{ab}(|q_{ai} - q_{bj}|) = \sum \{\Phi_{ab}(|q_{ai} - q_{bj}|) + \Psi_{ab}(|q_{ai} - q_{bj}|)\} \quad (1)$$

(суммирование ведется по всем различным парам частиц). Число частиц сорта a обозначено N_a , $\sum_{1 \leq a \leq m} N_a = N$, заряд частицы ez_a , где e — заряд электрона, z_a — валентность иона, система в целом электрически нейтральна, так что

$$\sum_{1 \leq a \leq m} N_a z_a = 0$$

$\bar{q}_{ai} \{q_{ai}^\sigma\}$, $\sigma = 1, 2, 3$ — декартова координата i -й частицы a -го сорта.

Первое слагаемое в (1) есть потенциал кулоновского типа

$$\Phi_{ab} = \frac{e^2 z_a z_b}{B\theta |q_{ai} - q_{bj}|} \cdot \exp\{-\alpha |q_{ai} - q_{bj}|\}, \quad (2)$$

сглаженный присутствием экспоненциального множителя, отличающегося от дебаевского фактора затухания тем, что в показателе экспоненты вместо величины

$$\chi = \sqrt{\frac{4\pi e^2 \sum N_b z_b^2}{B\theta V}}$$

обратной дебаевскому радиусу, стоит множитель $\alpha > 0$ (потенциал такого типа рассмотрел Майер [17]). Наличие этого экспоненциального множителя гарантирует сходимость рассматриваемых ниже интегралов. В конечные результаты α не входит, исчезая после предельного перехода при $\alpha \rightarrow 0$.

Второе слагаемое есть потенциал короткодействующих сил. В настоящей работе для простоты изложения мы будем рассматривать случай упругих шаров. Положим:

$$\Psi_{ab}(|q_{ai} - q_{bj}|) = \begin{cases} 0 & \text{при } |q_{ai} - q_{bj}| > d_0, \\ \infty & \text{при } |q_{ai} - q_{bj}| < d_0, \end{cases} \quad (3)$$

где d_0 — максимальный диаметр соударения частиц.

Для потенциала такого вида Гиббсова функция распределения

$$D_N(q_1 \dots q_N) = Q_N^{-1} \exp\{-\Pi_N/\theta\} \quad (4)$$

(Q_N — конфигурационный интеграл) может быть преобразована следующим образом. В показателе экспоненты слагаемые первого типа можно представить в виде произведения

$$\lambda = \frac{4\pi e^2}{B\theta} \text{ на } \Phi_{ab} = \frac{z_a z_b}{4\pi |q_{ai} - q_{bj}|} \cdot \exp\{-\alpha |q_{ai} - q_{bj}|\}, \quad (5)$$

так что

$$\Phi_{ab}/\theta = \lambda \Phi_{ab},$$

где λ в условиях приложимости теории Дебая может считаться малым параметром.

Введем обозначения

$$P_{ab} = \exp\{-\lambda \Phi_{ab}\} - 1; \quad \varepsilon f_{ab} = \exp\{-\Phi_{ab}/\theta\} - 1, \quad (6)$$

где ε — формальный параметр, тогда Гиббсова функция будет выглядеть так

$$D_N = Q_N^{-1} \prod_{a+b} (1 + P_{ab})(1 + \varepsilon f_{ab}). \quad (7)$$

Следуя Боголюбову [3], введем в рассмотрение множество функций распределения, связанных с D_N зависимостью

$$F_{a_1 \dots a_s}(q_1 \dots q_s) = V^s \int \dots \int D_N dq_{s+1} \dots dq_N \quad (8)$$

и, пользуясь методом вариационного дифференцирования производящего функционала

$$L_N(u_1 \dots u_m) = \int \dots \int D_N \prod_{\substack{1 \leq b' \leq m \\ 1 \leq j \leq N_{b'}}} \left(1 + \frac{V}{N_{b'}} \cdot u_{b'}(q_j) \right) dq_1 \dots dq_N, \quad (9)$$

определенного на классе произвольных регулярных функций $u_1 \dots u_m$, заданных на всем бесконечном трехмерном пространстве и достаточно быстро стремящихся к нулю с возрастанием $|q|$, выведем уравнения для функций распределения $F_{a_1 a_2}$, $F_{a_1 a_2 a_3}$, $F_{a_1 a_2 a_3 a_4}$, которые после замены переменных

$$F_{a_1 a_2} = g_{a_1 a_2} (1 + \varepsilon f_{a_1 a_2}),$$

$$F_{a_1 a_2 a_3} = g_{a_1 a_2 a_3} (1 + \varepsilon f_{a_1 a_2})(1 + \varepsilon f_{a_1 a_3})(1 + \varepsilon f_{a_2 a_3}), \quad (10)$$

$F_{a_1 a_2 a_3 a_4} = g_{a_1 a_2 a_3 a_4} (1 + \varepsilon f_{a_1 a_2})(1 + \varepsilon f_{a_1 a_3})(1 + \varepsilon f_{a_1 a_4})(1 + \varepsilon f_{a_2 a_3})(1 + \varepsilon f_{a_2 a_4})(1 + \varepsilon f_{a_3 a_4})$ будут иметь следующий вид.

Уравнение для бинарной функции

$$\begin{aligned} & g_{a_1 a_2} \left\{ 1 + \frac{1}{v} \int \sum_{b'} \frac{N_{b'}}{N} [P_{a_1 b'} + \varepsilon f_{a_1 b'} (1 + P_{a_1 b'})] dq' + \right. \\ & + \frac{1}{2v^2} \iint \sum_{b' b''} \frac{N_{b'}}{N} \cdot \frac{N_{b''}}{N} [P_{a_1 b'} + \varepsilon f_{a_1 b'} (1 + P_{a_1 b'})] [P_{a_1 b''} + \\ & + \varepsilon f_{a_1 b''} (1 + P_{a_1 b''})] (1 + \varepsilon f_{b' b''}) g_{b' b''} dq' dq'' + \\ & + \frac{1}{6v^3} \iiint \sum_{b' b'' b'''} \frac{N_{b'}}{N} \cdot \frac{N_{b''}}{N} \cdot \frac{N_{b'''}}{N} [P_{a_1 b'} + \varepsilon f_{a_1 b'} (1 + P_{a_1 b'})] [P_{a_1 b''} + \\ & + \varepsilon f_{a_1 b''} (1 + P_{a_1 b''})] [P_{a_1 b'''} + \varepsilon f_{a_1 b'''} (1 + P_{a_1 b'''})] \cdot (1 + \varepsilon f_{b' b''}) (1 + \varepsilon f_{b' b'''}) \times \\ & \times (1 + \varepsilon f_{b'' b'''}) g_{b' b'' b'''} dq' dq'' dq''' \left. \right\} = (1 + P_{a_1 a_2}) \left\{ 1 + \frac{1}{v} \int \sum_{b'} \frac{N_{b'}}{N} [P_{a_1 b'} + \right. \\ & + \varepsilon f_{a_1 b'} (1 + P_{a_1 b'})] (1 + \varepsilon f_{b' a_2}) g_{b' a_2} dq' + \\ & + \frac{1}{2v^2} \iint \sum_{b' b''} \frac{N_{b'}}{N} \cdot \frac{N_{b''}}{N} [P_{a_1 b'} + \varepsilon f_{a_1 b'} (1 + P_{a_1 b'})] [P_{a_1 b''} + \varepsilon f_{a_1 b''} (1 + P_{a_1 b''})] \times \\ & \times (1 + \varepsilon f_{b' b''}) (1 + \varepsilon f_{b' a_2}) (1 + \varepsilon f_{b'' a_2}) g_{b' b'' a_2} dq' dq'' + \\ & + \frac{1}{6v^3} \iiint \sum_{b' b'' b'''} \frac{N_{b'}}{N} \cdot \frac{N_{b''}}{N} \cdot \frac{N_{b'''}}{N} [P_{a_1 b'} + \varepsilon f_{a_1 b'} (1 + P_{a_1 b'})] \times \\ & \times [P_{a_1 b''} + \varepsilon f_{a_1 b''} (1 + P_{a_1 b''})] [P_{a_1 b'''} + \varepsilon f_{a_1 b'''} (1 + P_{a_1 b'''})] (1 + \varepsilon f_{b' b''}) (1 + \varepsilon f_{b' b'''}) \times \\ & \times (1 + \varepsilon f_{b'' b'''}) (1 + \varepsilon f_{b' a_2}) (1 + \varepsilon f_{b'' a_2}) (1 + \varepsilon f_{b''' a_2}) g_{b' b'' b''' a_2} dq' dq'' dq''' \left. \right\}, \quad (11) \end{aligned}$$

для тернарной

$$\begin{aligned}
 & g_{a_1 a_2 a_3} \left\{ 1 + \frac{1}{v} \int \sum_{b'} \frac{N_{b'}}{N} [P_{a_1 b'} + \varepsilon f_{a_1 b'} (1 + P_{a_1 b'})] dq' + \right. \\
 & + \frac{1}{2v^2} \iint \sum_{b' b''} \frac{N_{b'}}{N} \cdot \frac{N_{b''}}{N} [P_{a_1 b'} + \varepsilon f_{a_1 b'} (1 + P_{a_1 b'})] [P_{a_1 b''} + \\
 & + \varepsilon f_{a_1 b''} (1 + P_{a_1 b''})] g_{b' b''} dq' dq'' \left. \right\} = (1 + P_{a_1 a_2}) (1 + P_{a_1 a_3}) \times \\
 & \times \left\{ g_{a_2 a_3} + \frac{1}{v} \int \sum_{b'} \frac{N_{b'}}{N} [P_{a_1 b'} + \varepsilon f_{a_1 b'} (1 + P_{a_1 b'})] (1 + \varepsilon f_{b' a_2}) \times \right. \\
 & \times (1 + \varepsilon f_{b' a_3}) g_{b' a_2 a_3} dq' + \frac{1}{2v^2} \iint \sum_{b' b''} \frac{N_{b'}}{N} \cdot \frac{N_{b''}}{N} [P_{a_1 b'} + \varepsilon f_{a_1 b'} (1 + P_{a_1 b'})] \times \\
 & \times [P_{a_1 b''} + \varepsilon f_{a_1 b''} (1 + P_{a_1 b''})] (1 + \varepsilon f_{b' b''}) (1 + \varepsilon f_{b' a_2}) (1 + \varepsilon f_{b' a_3}) \times \\
 & \left. \times (1 + \varepsilon f_{b'' a_3}) (1 + \varepsilon f_{b'' a_2}) g_{b' b'' a_2 a_3} dq' dq'' \right\}
 \end{aligned} \quad (12)$$

и для четверной

$$\begin{aligned}
 & g_{a_1 a_2 a_3 a_4} \left\{ 1 + \frac{1}{v} \int \sum_{b'} \frac{N_{b'}}{N} [P_{a_1 b'} + \varepsilon f_{a_1 b'} (1 + P_{a_1 b'})] dq' + \right. \\
 & + \frac{1}{2v^2} \iint \sum_{b' b''} \frac{N_{b'}}{N} \cdot \frac{N_{b''}}{N} [P_{a_1 b'} + \varepsilon f_{a_1 b'} (1 + P_{a_1 b'})] [P_{a_1 b''} + \varepsilon f_{a_1 b''} (1 + P_{a_1 b''})] \times \\
 & \times (1 + \varepsilon f_{b' b''}) g_{b' b''} dq' dq'' \left. \right\} = (1 + P_{a_1 a_2}) (1 + P_{a_1 a_3}) (1 + P_{a_1 a_4}) \times \\
 & \times \left\{ g_{a_2 a_3 a_4} + \frac{1}{v} \int \sum_{b'} \frac{N_{b'}}{N} [P_{a_1 b'} + \varepsilon f_{a_1 b'} (1 + P_{a_1 b'})] (1 + \varepsilon f_{b' a_2}) (1 + \varepsilon f_{b' a_3}) \times \right. \\
 & \times (1 + \varepsilon f_{b' a_4}) g_{b' a_2 a_3 a_4} dq' + \frac{1}{2v^2} \iint \sum_{b' b''} \frac{N_{b'}}{N} \cdot \frac{N_{b''}}{N} [P_{a_1 b'} + \varepsilon f_{a_1 b'} (1 + P_{a_1 b'})] \times \\
 & \times [P_{a_1 b''} + \varepsilon f_{a_1 b''} (1 + P_{a_1 b''})] (1 + \varepsilon f_{b' b''}) (1 + \varepsilon f_{b' a_2}) (1 + \varepsilon f_{b' a_3}) \times \\
 & \left. \times (1 + \varepsilon f_{b' a_4}) (1 + \varepsilon f_{b'' a_2}) (1 + \varepsilon f_{b'' a_3}) (1 + \varepsilon f_{b'' a_4}) g_{b' b'' a_2 a_3 a_4} dq' dq'' \right\}. \quad (13)
 \end{aligned}$$

Прежде, чем приступить к решению этих уравнений, обратим внимание на то, что с кулоновским полем связаны два параметра размерности длины: e^2/θ , являющийся приближенным расстоянием, на котором абсолютное значение кулоновского потенциала становится равным тепловой энергии и $1/\chi$ — расстояние, на котором эффективный потенциал выключается из-за дебаевского экранирования.

При достаточно низких концентрациях первый должен быть намного меньше, чем среднее расстояние между ионами, а второй — намного больше.

С введением потенциала короткодействующих сил появляется еще одна характерная длина — диаметр соударения d_0 . При небольших концентрациях отношение d_0^3/v , где $v = V/N$, должно быть величиной малой.

В этих условиях величину λ , связанную с первым параметром и еще уменьшенную за счет введения диэлектрической постоянной раствора B , плотность $1/v$ и $\chi_0^2 = \frac{\lambda}{v} = \frac{4\pi e^2 N}{B\theta V}$ можно считать малыми параметрами.

Будем теперь решать уравнения (11), (12), (13) путем последовательных разложений по степеням трех параметров: рассмотренных выше $1/v$ и λ , а также формального параметра ε , указывающего на степень входящего короткодействия. Параметр ε после окончания вычислений можно опустить. Величина χ_0^2 будет введена позднее в качестве вспомогательного параметра суммирования.

Представим искомую функцию распределения в виде ряда по степеням указанных трех параметров $\varepsilon, 1/v, \lambda$:

$$g_{a_1 a_2} = \sum_p \varepsilon^p g_{a_1 a_2}^{(p)} = \sum_p \varepsilon^p \sum_l \left(\frac{1}{v}\right)^l g_{a_1 a_2}^{(p, l)} = \sum_p \varepsilon^p \sum_l \left(\frac{1}{v}\right)^l \sum_m \lambda^m g_{a_1 a_2}^{(p, l, m)}. \quad (14)$$

Положив $\lambda = 0$, исключаем действие кулоновских сил, так как в этом случае $\Phi_{ab} = \lambda \Phi_{ab} = 0$ и $P_{ab} = 0$.

Из (11) получим уравнение

$$\begin{aligned} g_{a_1 a_2} \left\{ 1 + \frac{1}{v} \int \sum_{b'} \frac{N_{b'}}{N} \varepsilon f_{a_1 b'} dq' + \frac{1}{2v^2} \iint \sum_{b' b''} \frac{N_{b'}}{N} \times \right. \\ \times \frac{N_{b''}}{N} \varepsilon^2 f_{a_1 b'} f_{a_1 b''} (1 + \varepsilon f_{b' b''}) g_{b' b''} dq' dq'' = 1 + \\ + \frac{1}{v} \int \sum_{b'} \frac{N_{b'}}{N} \varepsilon f_{a_1 b'} (1 + \varepsilon f_{b' a_2}) g_{b' a_2} dq' + \frac{1}{2v^2} \iint \sum_{b' b''} \frac{N_{b'}}{N} \times \\ \times \frac{N_{b''}}{N} \varepsilon^2 f_{a_1 b'} f_{a_1 b''} (1 + \varepsilon f_{b' a_2}) (1 + \varepsilon f_{b' b''}) (1 + \varepsilon f_{b'' a_2}) g_{b' b'' a_2} dq' dq'' \end{aligned}$$

для чистого короткодействия. Разлагая в нем $g_{a_1 a_2}$ по степеням ε , получим решение, которое после перехода к функциям $F_{a_1 a_2}$ совпадает с известным результатом теории реальных газов Урселла — Майера:

$$\begin{aligned} F_{a_1 a_2} = (1 + f_{a_1 a_2}) \left\{ 1 + \frac{1}{v} \int \sum_{b'} \frac{N_{b'}}{N} f_{a_1 b'} f_{b' a_2} dq' + \right. \\ + \frac{1}{v} \iint \sum_{b' b''} \frac{N_{b'}}{N} \cdot \frac{N_{b''}}{N} \left[f_{a_1 b'} f_{b' b''} f_{b'' a_2} + f_{a_1 b'} f_{b' a_2} f_{b' b''} f_{b'' a_2} + \right. \\ \left. + f_{a_1 b'} f_{b' b''} f_{a_1 b''} f_{b'' a_2} + \frac{1}{2} f_{a_1 b'} f_{b' a_2} f_{a_1 b''} f_{b'' a_2} (1 + f_{b' b''}) \right] dq' dq'' \left. \right\}. \quad (15) \end{aligned}$$

Если теперь подставить в уравнение (11) разложение функции $g_{a_1 a_2}$ по степеням ε и собрать в нем члены, пропорциональные нулевой степени параметра ε , то получим уравнение для систем с чисто кулоновским взаимодействием:

$$\begin{aligned} g_{a_1 a_2}^{(0)} \left\{ 1 + \frac{1}{v} \int \sum_{b'} \frac{N_{b'}}{N} P_{a_1 b'} dq' + \frac{1}{2v^2} \iint \sum_{b' b''} \frac{N_{b'}}{N} \times \right. \\ \times \frac{N_{b''}}{N} P_{a_1 b'} P_{a_1 b''} g_{b' b''}^{(0)} dq' dq'' + \frac{1}{6v^3} \iiint \sum_{b' b'' b'''} \frac{N_{b'}}{N} \cdot \frac{N_{b''}}{N} \times \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times \frac{N_{b''}}{N} P_{a_1 b'} P_{a_1 b''} P_{a_1 b''} g_{b' b''}^{(0)} dq' dq'' dq''' \Big\} = \\
& = (1 + P_{a_1 a_2}) \left\{ 1 + \frac{1}{v} \int \sum_{b'} \frac{N_{b'}}{N} P_{a_1 b'} g_{b' a_2}^{(0)} dq' + \right. \\
& + \frac{1}{2v^2} \iint \sum_{b' b''} \frac{N_{b'}}{N} \cdot \frac{N_{b''}}{N} P_{a_1 b'} P_{a_1 b''} g_{b' b'' a_2}^{(0)} dq' dq'' + \\
& \left. + \frac{1}{6v^3} \iiint \sum_{b' b'' b'''} \frac{N_{b'}}{N} \cdot \frac{N_{b''}}{N} \cdot \frac{N_{b'''}}{N} P_{a_1 b'} P_{a_1 b''} P_{a_1 b'''} g_{b' b'' b'''}^{(0)} dq' dq'' dq''' \right\}. \quad (16)
\end{aligned}$$

Аналогичным образом получаем соответствующие уравнения для тернарной и четверной функций нулевого приближения по ε . Проведя затем разложение по степеням плотности, найдем:

$$g_{a_1 a_2}^{(0,0)} = 1 + P_{a_1 a_2}, \quad g_{a_1 a_2 a_3}^{(0,0)} = (1 + P_{a_1 a_2}) (1 + P_{a_1 a_3}) (1 + P_{a_2 a_3}), \quad (17)$$

$$g_{a_1 a_2 a_3 a_4}^{(0,0)} = (1 + P_{a_1 a_2}) (1 + P_{a_1 a_3}) (1 + P_{a_1 a_4}) (1 + P_{a_2 a_3}) (1 + P_{a_2 a_4}) (1 + P_{a_3 a_4}),$$

$$g_{a_1 a_2}^{(0,1)} = (1 + P_{a_1 a_2}) \int \sum_{b'} \frac{N_{b'}}{N} P_{a_1 b'} P_{b' a_2} dq',$$

$$\begin{aligned}
g_{a_1 a_2 a_3}^{(0,1)} &= (1 + P_{a_1 a_2}) (1 + P_{a_1 a_3}) (1 + P_{a_2 a_3}) \int \sum_{b'} \frac{N_{b'}}{N} (P_{a_1 b'} P_{b' a_2} + \\
& + P_{a_1 b'} P_{b' a_3} + P_{a_2 b'} P_{b' a_3} + P_{a_1 b'} P_{b' a_2} P_{b' a_3}) dq', \quad (18)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
g_{a_1 a_2}^{(0,2)} &= (1 + P_{a_1 a_2}) \iint \sum_{b' b''} \frac{N_{b'}}{N} \cdot \frac{N_{b''}}{N} \left[P_{a_1 b'} P_{b' b''} P_{b'' a_2} + P_{a_1 b'} P_{b' a_2} P_{b' b''} P_{b'' a_2} + \right. \\
& \left. + P_{a_1 b'} P_{b' b''} P_{a_1 b'} P_{b' a_2} + \frac{1}{2} P_{a_1 b'} P_{b' a_2} P_{a_1 b'} P_{b'' a_2} (1 + P_{b' b''}) \right] dq' dq'', \quad (19)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
g_{a_1 a_2}^{(0,3)} &= (1 + P_{a_1 a_2}) \iiint \sum_{b' b'' b'''} \frac{N_{b'}}{N} \cdot \frac{N_{b''}}{N} \cdot \frac{N_{b'''}}{N} \left[P_{a_1 b'} P_{b' b''} P_{b'' b'''} P_{b''' a_2} + \right. \\
& + P_{a_1 b'} P_{b' a_2} P_{b' b''} P_{b'' b'''} P_{b''' a_2} + P_{a_1 b'} P_{b' b''} P_{b'' a_2} P_{b' b'''} P_{b''' a_2} + \\
& + P_{a_1 b'} P_{b' b''} P_{b'' b'''} P_{b' b''} P_{b'' a_2} + P_{a_1 b'} P_{b' a_2} P_{a_1 b'} P_{b'' b'''} P_{b''' a_2} + \\
& \left. + P_{a_1 b'} P_{a_1 b'} P_{b'' b'''} P_{b'' b'''} P_{b' b''} P_{b'' a_2} + P_{a_1 b'} P_{a_1 b'} P_{b' b''} P_{b'' b'''} P_{b''' a_2} \right] \quad (20)
\end{aligned}$$

$$+ \frac{1}{2} (P_{a_1 b'} P_{b' b''} P_{b'' a_2} P_{b' b''} P_{b'' a_2} + P_{a_1 b'} P_{a_1 b'} P_{b' b''} P_{b'' b'''} P_{b''' a_2}) \Big] dq' dq'' dq'''.$$

Разложив в выражениях (17) — (20) по степеням параметра λ функции $g_{a_1 a_2}^{(0,l)}$ и величины $P_{a_1 a_2}$, получим следующие результаты:

$$g_{a_1 a_2}^{(0,0,m)} = I_{a_1 a_2}^{0,m}, \quad \text{где} \quad I_{a_1 a_2}^{0,m} = \frac{(-1)^m}{m!} \cdot \Phi_{a_1 a_2}^m; \quad (21)$$

$$g_{a_1 a_2}^{(0,1,0)} = 0, \quad g_{a_1 a_2}^{(0,1,1)} = 0, \quad g_{a_1 a_2}^{(0,1,m)} = \sum_{2 \leq i \leq m} I_{a_1 a_2}^{0,m-i} I_{a_1 a_2}^{1,i}, \quad (22)$$

где

$$I_{a_1 a_2}^{1, m} = \int \sum_{b'} \frac{N_{b'}}{N} \sum_{1 \leq i \leq m} I_{a_1 b'}^{0, m-i} I_{b' a_2}^{0, i} dq';$$

$$g_{a_1 a_2}^{(0, 2, 0)} = 0, \quad g_{a_1 a_2}^{(0, 2, 1)} = 0, \quad g_{a_1 a_2}^{(0, 2, 2)} = 0,$$

$$g_{a_1 a_2}^{(0, 2, m)} = \sum_{3 \leq i \leq m} I_{a_1 a_2}^{0, m-i} I_{a_1 a_2}^{2, i},$$

причем

$$I_{a_1 a_2}^{2, 3} = \int \sum_{b'} \frac{N_{b'}}{N} I_{a_1 b'}^{0, 1} I_{b' a_2}^{1, 2} dq',$$

$$I_{a_1 a_2}^{2, 4} = \frac{1}{2} [I_{a_1 a_2}^{1, 2}]^2 + \int \sum_{b'} \frac{N_{b'}}{N} [I_{a_1 b'}^{1, 2} + I_{b' a_2}^{1, 2}] I_{a_1 b'}^{0, 1} I_{b' a_2}^{0, 1} +$$

$$+ I_{a_1 b'}^{0, 2} I_{b' a_2}^{1, 2} + I_{a_1 b'}^{1, 2} I_{b' a_2}^{0, 2}] dq' + \iint \sum_{b' b''} \frac{N_{b'}}{N} \cdot \frac{N_{b''}}{N} I_{a_1 b'}^{0, 1} I_{b' b''}^{0, 2} I_{b'' a_2}^{0, 1} dq' dq'',$$

$$I_{a_1 a_2}^{2, 5} = I_{a_1 a_2}^{1, 2} I_{a_1 a_2}^{1, 3} + \int \sum_{b'} \frac{N_{b'}}{N} [I_{a_1 b'}^{1, 2} (I_{a_1 b'}^{0, 1} I_{b' a_2}^{0, 2} + I_{a_1 b'}^{0, 2} I_{b' a_2}^{0, 1} + I_{b' a_2}^{0, 3}) +$$

$$+ (I_{a_1 b'}^{0, 1} I_{b' a_2}^{0, 2} + I_{a_1 b'}^{0, 2} I_{b' a_2}^{0, 1} + I_{a_1 b'}^{0, 3}) I_{b' a_2}^{1, 2}] dq' +$$

$$+ \iint \sum_{b' b''} \frac{N_{b'}}{N} \cdot \frac{N_{b''}}{N} (I_{a_1 b'}^{0, 2} I_{b' b''}^{0, 1} I_{a_1 b''}^{0, 1} I_{b'' a_2}^{0, 1} + I_{a_1 b'}^{0, 1} I_{b' b''}^{0, 1} I_{b'' a_2}^{0, 2} I_{b' a_2}^{0, 1} +$$

$$+ I_{a_1 b'}^{0, 1} I_{b' b''}^{0, 2} I_{a_1 b''}^{0, 1} I_{b'' a_2}^{0, 1} +$$

$$+ I_{a_1 b'}^{0, 1} I_{b' b''}^{0, 3} I_{b'' a_2}^{0, 1} + I_{a_1 b'}^{0, 2} I_{b' b''}^{0, 2} I_{b'' a_2}^{0, 1} + I_{a_1 b'}^{0, 1} I_{b' b''}^{0, 2} I_{b'' a_2}^{0, 2} +$$

$$+ I_{a_1 b'}^{0, 2} I_{b' b''}^{0, 1} I_{b'' a_2}^{0, 2} + \frac{1}{2} I_{a_1 b'}^{0, 1} I_{b' b''}^{0, 1} I_{b'' a_2}^{0, 1} I_{a_1 b''}^{0, 1} I_{b'' a_2}^{0, 1}) dq' dq'', \quad (23)$$

$$g_{a_1 a_2}^{(0, 3, 0)} = g_{a_1 a_2}^{(0, 3, 1)} = g_{a_1 a_2}^{(0, 3, 2)},$$

$$g_{a_1 a_2}^{(0, 3, m)} = \sum_{4 \leq i \leq m} I_{a_1 a_2}^{0, m-i} I_{a_1 a_2}^{3, i},$$

где

$$I_{a_1 a_2}^{3, 4} = \int \sum_{b'} \frac{N_{b'}}{N} I_{a_1 b'}^{0, 1} I_{b' a_2}^{2, 3} dq',$$

$$I_{a_1 a_2}^{3, 5} = I_{a_1 a_2}^{1, 2} I_{a_1 a_2}^{2, 3} + \int \sum_{b'} \frac{N_{b'}}{N} \left\{ I_{a_1 b'}^{0, 2} I_{b' a_2}^{2, 3} + I_{a_1 b'}^{2, 3} I_{b' a_2}^{0, 2} + \right.$$

$$\left. + (I_{a_1 b'}^{2, 3} + I_{b' a_2}^{2, 3}) I_{a_1 b'}^{0, 1} I_{b' a_2}^{0, 1} + \frac{1}{2} [I_{a_1 b'}^{0, 1} [I_{b' a_2}^{1, 2}]^2 + [I_{a_1 b'}^{1, 2}]^2 I_{b' a_2}^{0, 1}] \right\} dq' + \quad (24)$$

$$+ \iint \sum_{b' b''} \frac{N_{b'}}{N} \cdot \frac{N_{b''}}{N} \{ I_{b' b''}^{0, 2} (I_{a_1 b'}^{0, 1} I_{b' a_2}^{1, 2} + I_{a_1 b'}^{1, 2} I_{b' a_2}^{0, 1}) +$$

$$+ I_{a_1 b'}^{0, 1} I_{b' b''}^{0, 1} I_{b'' a_2}^{1, 2} (I_{a_1 b'}^{1, 2} + I_{b' a_2}^{1, 2}) + I_{a_1 b'}^{0, 1} I_{b' b''}^{0, 1} I_{b'' a_2}^{1, 2} I_{b' a_2}^{0, 1} \} dq' dq''.$$

Пользуясь полученными результатами, можем написать подробное выражение для функции распределения

$$g_{a_1 a_2}^{(0)} = \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{1}{v}\right)^l g_{a_1 a_2}^{(0,l)} = \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{1}{v}\right)^l \sum_{m=0}^{\infty} \lambda^m g_{a_1 a_2}^{(0,l,m)}.$$

Имея в виду, что все члены разложения, у которых третий индекс не превышает второго, аннулируются, и вынося за скобки наименьшую из оставшихся степеней λ , получим:

$$\begin{aligned} g_{a_1 a_2}^{(0)} = & 1 + \lambda g_{a_1 a_2}^{(0,0,1)} + \lambda^2 g_{a_1 a_2}^{(0,0,2)} + \lambda^3 g_{a_1 a_2}^{(0,0,3)} + \lambda^4 g_{a_1 a_2}^{(0,0,4)} + \lambda^5 g_{a_1 a_2}^{(0,0,5)} + \dots \\ & \dots + \frac{\lambda}{v} (\lambda g_{a_1 a_2}^{(0,1,2)} + \lambda^2 g_{a_1 a_2}^{(0,1,3)} + \lambda^3 g_{a_1 a_2}^{(0,1,4)} + \lambda^4 g_{a_1 a_2}^{(0,1,5)} + \dots) + \\ & + \left(\frac{\lambda}{v}\right)^2 (\lambda g_{a_1 a_2}^{(0,2,3)} + \lambda^2 g_{a_1 a_2}^{(0,2,4)} + \lambda^3 g_{a_1 a_2}^{(0,2,5)} + \dots) + \\ & + \left(\frac{\lambda}{v}\right)^3 (\lambda g_{a_1 a_2}^{(0,3,4)} + \lambda^2 g_{a_1 a_2}^{(0,3,5)} + \dots) + \dots \end{aligned} \quad (25)$$

Вводя вспомогательный параметр суммирования χ_0^2 в (25) получим

$$g_{a_1 a_2}^{(0)} = 1 + \lambda G_{a_1 a_2}^{0,1} + \lambda^2 G_{a_1 a_2}^{0,2}, \quad (26)$$

где

$$G_{a_1 a_2}^{0,m} = g_{a_1 a_2}^{(0,0,m)} + \chi_0^2 g_{a_1 a_2}^{(0,1,m+1)} + (\chi_0^2)^2 g_{a_1 a_2}^{(0,2,m+2)} + \dots \quad (27)$$

В других обозначениях

$$\begin{aligned} G_{a_1 a_2}^{0,m} = & I_{a_1 a_2}^{0,m} + \chi_0^2 (I_{a_1 a_2}^{0,m-1} I_{a_1 a_2}^{1,2} + I_{a_1 a_2}^{0,m-2} I_{a_1 a_2}^{1,3} + \dots + I_{a_1 a_2}^{1,m+1}) + \\ & + (\chi_0^2)^2 (I_{a_1 a_2}^{0,m-1} I_{a_1 a_2}^{2,3} + I_{a_1 a_2}^{0,m-2} I_{a_1 a_2}^{2,4} + \dots + I_{a_1 a_2}^{2,m+2}) + \\ & + \dots + \\ & + (\chi_0^2)^n (I_{a_1 a_2}^{0,m-1} I_{a_1 a_2}^{n,n+1} + I_{a_1 a_2}^{0,m-2} I_{a_1 a_2}^{n,n+2} + \dots + I_{a_1 a_2}^{n,m+n}) + \dots \end{aligned}$$

Как видим, искомые функции G представлены в виде разложений по степеням вспомогательного параметра. Перейдем к их суммированию. Рассмотрим операторы

$$K u_{a_1 a_2} = \int \sum_{b'} \frac{N_{b'}}{N} I_{a_1 b'}^{0,1} u_{b' a_2} dq', \quad (28)$$

$$\bar{K} u_{a_1 a_2} = \int \sum_{b'} \frac{N_{b'}}{N} u_{a_1 b'} I_{b' a_2}^{0,1} dq'.$$

Записывая их с помощью выражения (27), видим, что они являются ни чем иным, как итерациями интегральных уравнений для определения функции G . Так, для $G^{0,1}$ и $G^{0,2}$ имеем

$$(E - \chi_0^2 K) G_{a_1 a_2}^{0,1} = I_{a_1 a_2}^{0,1}, \quad (29)$$

$$(E - \chi_0^2 K)(E + \chi_0^2 \bar{K}) G_{a_1 a_2}^{0,2} = \frac{1}{2} [G_{a_1 a_2}^{0,1}]^2, \quad (30)$$

где E — единичный оператор.

Первое из них решаем с помощью Фурье-представлений и получаем, перейдя в решении к пределу при $\alpha \rightarrow 0$:

$$G_{a_1 a_2}^{0,1} = -\frac{z_{a_1} z_{a_2}}{4\pi |q_1 - q_2|} \cdot \exp\{-\chi |q_1 - q_2|\}, \text{ где } \chi^2 = \chi_0^2 \sum_{b'} \frac{N_{b'}}{N} z_{b'}^2, \quad (31)$$

что совпадает с результатом Дебая.

Решение второго из уравнений (30) есть

$$G_{a_1 a_2}^{0,2} = \frac{1}{2} \left\{ [G_{a_1 a_2}^{0,1}]^2 + \chi_0^2 \int \sum_{b'} \frac{N_{b'}}{N} (G_{a_1 b'}^{0,1} [G_{b' a_2}^{0,1}]^2 + [G_{a_1 b'}^{0,1}]^2 G_{b' a_2}^{0,1}) dq' + \right. \\ \left. + (\chi_0^2)^2 \iint \sum_{b' b''} \frac{N_{b'}}{N} \cdot \frac{N_{b''}}{N} G_{a_1 b'}^{0,1} [G_{b' b''}^{0,1}]^2 G_{b'' a_2}^{0,1} dq' dq'' \right\}, \quad (32)$$

что совпадает с результатом работы [4].

Займемся теперь определением вклада в функцию распределения, обусловленного наличием как кулоновского, так и короткодействующего потенциала. С этой целью возвратимся к основному уравнению (11) и соберем в нем члены первого порядка относительно параметра ε . Получим уравнение для определения функции $g_{a_1 a_2}^{(1)}$

$$g_{a_1 a_2}^{(1)} \left\{ 1 + \frac{1}{v} \int \sum_{b'} \frac{N_{b'}}{N} P_{a_1 b'} dq' + \frac{1}{2v^2} \iint \sum_{b' b''} \frac{N_{b'}}{N} \times \right. \\ \times \frac{N_{b''}}{N} P_{a_1 b'} P_{a_1 b''} g_{b' b''}^{(0)} dq' dq'' + \frac{1}{6v^3} \iiint \sum_{b' b'' b'''} \frac{N_{b'}}{N} \cdot \frac{N_{b''}}{N} \times \\ \times \frac{N_{b'''}}{N} P_{a_1 b'} P_{a_1 b''} P_{a_1 b'''} g_{b' b'' b'''}^{(0)} dq' dq'' dq''' \left. \right\} + g_{a_1 a_2}^{(0)} \left\{ \frac{1}{v} \int \sum_{b'} \frac{N_{b'}}{N} (1 + P_{a_1 b'}) \times \right. \\ \times f_{a_1 b'} dq' + \frac{1}{2v^2} \iint \sum_{b' b''} \frac{N_{b'}}{N} \cdot \frac{N_{b''}}{N} [P_{a_1 b'} P_{a_1 b''} g_{b' b''}^{(1)} + \\ + \langle P_{a_1 b'} P_{a_1 b''} (f_{a_1 b'} + f_{b' b''} + f_{a_1 b''}) + P_{a_1 b'} f_{a_1 b''} + P_{a_1 b''} f_{a_1 b'} \rangle g_{b' b''}^{(0)}] dq' dq'' + \\ + \frac{1}{6v^3} \iiint \sum_{b' b'' b'''} \frac{N_{b'}}{N} \cdot \frac{N_{b''}}{N} \cdot \frac{N_{b'''}}{N} [P_{a_1 b'} P_{a_1 b''} P_{a_1 b'''} g_{b' b'' b'''}^{(1)} + \\ + \langle P_{a_1 b'} P_{a_1 b''} (1 + P_{a_1 b''}) f_{a_1 b'''} + P_{a_1 b'} P_{a_1 b''} (1 + P_{a_1 b''}) f_{a_1 b''} + \\ + P_{a_1 b''} P_{a_1 b'''} (1 + P_{a_1 b'}) f_{a_1 b'} + P_{a_1 b'} P_{a_1 b''} P_{a_1 b'''} (f_{b' b''} + f_{b' b'''} + f_{b'' b'''}) \rangle g_{b' b'' b'''}^{(0)}] \times \\ \times dq' dq'' dq'''] \left. \right\} = (1 + P_{a_1 a_2}) \left\{ \frac{1}{v} \int \sum_{b'} \frac{N_{b'}}{N} \langle P_{a_1 b'} g_{b' a_2}^{(1)} + [(1 + P_{a_1 b'}) f_{a_1 b'} + \right. \\ + P_{a_1 b'} f_{b' a_2}] g_{b' a_2}^{(0)} \rangle dq' + \frac{1}{2v^2} \iint \sum_{b' b''} \frac{N_{b'}}{N} \cdot \frac{N_{b''}}{N} \langle P_{a_1 b'} P_{a_1 b''} g_{b' b''}^{(1)} + \\ + [P_{a_1 b'} P_{a_1 b''} (f_{a_1 b'} + f_{a_1 b''} + f_{b' b''} + f_{b' a_2} + f_{b'' a_2}) + P_{a_1 b'} f_{a_1 b''} + \\ \left. + P_{a_1 b''} f_{a_1 b'} \rangle g_{b' b''}^{(0)} \rangle dq' dq'' + \frac{1}{6v^3} \iiint \sum_{b' b'' b'''} \frac{N_{b'}}{N} \cdot \frac{N_{b''}}{N} \times \right.$$

$$\begin{aligned}
& \times \frac{N_{b''m}}{N} \langle P_{a_1 b'} P_{a_1 b''} P_{a_1 b''m} g_{b'' b''m a_2}^{(1)} + [P_{a_1 b'} P_{a_1 b''} (1 + P_{a_1 b''m}) \hat{f}_{a_1 b''m} + \\
& + P_{a_1 b'} P_{a_1 b''m} (1 + P_{a_1 b''}) \hat{f}_{a_1 b''} + P_{a_1 b''} P_{a_1 b''m} (1 + P_{a_1 b'}) \hat{f}_{a_1 b'} + \\
& + P_{a_1 b'} P_{a_1 b''} P_{a_1 b''m} (\hat{f}_{b' b''} + \hat{f}_{b'' b''m} + \hat{f}_{b' b''m} + \hat{f}_{b' a_2} + \\
& + \hat{f}_{b'' a_2} + \hat{f}_{b''m a_2})] g_{b'' b''m a_2}^{(0)} \rangle dq' dq'' dq''' \}. \quad (33)
\end{aligned}$$

Точно также находим уравнения для первого приближения тернарной и четверной функций, а затем, разлагая их по степеням плотности и решая соответствующие уравнения, получаем следующие результаты:

$$g_{a_1 a_2}^{(1,0)} = g_{a_1 a_2 a_3}^{(1,0)} = g_{a_1 a_2 a_3 a_4}^{(1,0)} = 0, \quad (34)$$

$$g_{a_1 a_2}^{(1,1)} = (1 + P_{a_1 a_2}) \int \sum_{b'} \frac{N_{b'}}{N} [f_{a_1 b'} (1 + P_{a_1 b'}) P_{b' a_2} + P_{a_1 b'} (1 + P_{b' a_2}) \hat{f}_{b' a_2}] dq',$$

$$\begin{aligned}
g_{a_1 a_2 a_3}^{(1,1)} &= (1 + P_{a_1 a_2}) (1 + P_{a_1 a_3}) (1 + P_{a_2 a_3}) \int \sum_{b'} \frac{N_{b'}}{N} \{ (1 + P_{a_2 b'}) \hat{f}_{a_2 b'} P_{b' a_3} + \\
& + (1 + P_{a_3 b'}) \hat{f}_{a_3 b'} P_{b' a_2} + (1 + P_{a_1 b'}) \hat{f}_{a_1 b'} P_{b' a_2} + (1 + P_{a_1 b'}) \hat{f}_{a_1 b'} P_{b' a_3} + \\
& + (1 + P_{b' a_2}) P_{a_1 b'} \hat{f}_{b' a_2} + (1 + P_{b' a_3}) P_{a_1 b'} \hat{f}_{b' a_3} + (1 + P_{a_1 b'}) \hat{f}_{a_1 b'} P_{b' a_2} P_{b' a_3} + \\
& + (1 + P_{b' a_2}) P_{b' a_3} P_{a_1 b'} \hat{f}_{b' a_2} + (1 + P_{b' a_3}) P_{a_1 b'} P_{b' a_2} \hat{f}_{b' a_3} \} dq'. \quad (35)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
g_{a_1 a_2}^{(1,2)} &= (1 + P_{a_1 a_2}) \iint \sum_{b' b''} \frac{N_{b'}}{N} \cdot \frac{N_{b''}}{N} (\hat{f}_{a_1 b'} P_{b' b''} P_{b'' a_2} + P_{a_1 b'} P_{b' b''} \hat{f}_{b'' a_2} + \\
& + P_{a_1 b'} \hat{f}_{b' b''} P_{b'' a_2} + P_{a_1 b'} \hat{f}_{a_1 b'} P_{b' b''} P_{b'' a_2} + \hat{f}_{a_1 b'} P_{b' a_2} P_{b' b''} P_{b'' a_2} + \\
& + \hat{f}_{a_1 b'} P_{b' a_2} P_{a_1 b''} P_{b'' a_2} + \hat{f}_{a_1 b'} P_{b' b''} P_{a_1 b''} P_{b'' a_2} + \hat{f}_{a_1 b'} P_{a_1 b''} P_{b'' b'} P_{b' a_2} + \\
& + P_{a_1 b'} P_{b' a_2} P_{b' b''} \hat{f}_{b'' a_2} + P_{a_1 b'} P_{b' b''} P_{b'' a_2} \hat{f}_{b'' a_2} + P_{a_1 b''} \hat{f}_{b'' a_2} P_{b'' b'} P_{b' a_2} + \\
& + P_{a_1 b'} P_{b' a_2} P_{a_1 b''} \hat{f}_{b'' a_2} + P_{a_1 b'} P_{b' b''} P_{a_1 b''} \hat{f}_{b'' a_2} + P_{a_1 b''} P_{b' a_2} \hat{f}_{b' b''} P_{b'' a_2} + \\
& + P_{a_1 b'} \hat{f}_{b' b''} P_{a_1 b''} P_{b'' a_2} + P_{a_1 b'} \hat{f}_{b' b''} P_{b' b''} P_{b'' a_2} + P_{a_1 b'} \hat{f}_{a_1 b'} P_{b' a_2} P_{b' b''} P_{b'' a_2} + \\
& + P_{a_1 b'} P_{a_1 b''} P_{b' b''} \hat{f}_{a_1 b'} P_{b' a_2} + P_{a_1 b'} P_{a_1 b''} P_{b' b''} P_{a_1 b''} P_{b'' a_2} + \hat{f}_{a_1 b'} P_{a_1 b''} P_{b' a_2} P_{a_1 b''} P_{b'' a_2} + \\
& + \hat{f}_{a_1 b'} P_{b' a_2} P_{b' b''} P_{a_1 b''} P_{b'' a_2} + P_{a_1 b'} P_{b' a_2} P_{b' b''} P_{b'' a_2} \hat{f}_{b'' a_2} + \\
& + P_{a_1 b''} \hat{f}_{b'' a_2} P_{b'' a_2} P_{b'' b'} P_{b' a_2} + P_{a_1 b''} P_{b' b''} P_{b'' a_2} P_{a_1 b''} \hat{f}_{b'' a_2} + \\
& + P_{a_1 b'} P_{b' b''} P_{b'' a_2} P_{a_1 b''} \hat{f}_{b'' a_2} + P_{a_1 b'} P_{b' a_2} P_{a_1 b''} P_{b'' a_2} \hat{f}_{b'' a_2} + \\
& + P_{a_1 b'} P_{b' a_2} \hat{f}_{b' b''} P_{b' b''} P_{b'' a_2} + P_{a_1 b'} P_{b' b''} \hat{f}_{b' b''} P_{a_1 b''} P_{b'' a_2} + \\
& + \frac{1}{2} P_{a_1 b'} P_{a_1 b''} \hat{f}_{b' b''} P_{b' a_2} P_{b'' a_2} + \hat{f}_{a_1 b'} P_{a_1 b''} P_{a_1 b''} P_{b' b''} P_{b' a_2} P_{b'' a_2} + \\
& + P_{a_1 b'} P_{a_1 b''} P_{b' b''} P_{b' a_2} P_{b'' a_2} \hat{f}_{b'' a_2} + \frac{1}{2} P_{a_1 b'} P_{a_1 b''} P_{b' b''} \hat{f}_{b' b''} P_{b' a_2} P_{b'' a_2}) dq' dq''. \quad (36)
\end{aligned}$$

Выражение для $g_{a_1 a_2}^{(1,3)}$ получается довольно громоздким, поэтому, выписывая его, оставим лишь члены не выше третьего порядка по λ :

$$g_{a_1 a_2}^{(1,3)} = (1 + P_{a_1 a_2}) \iiint \sum_{b' b'' b'''} \frac{N_{b'}}{N} \cdot \frac{N_{b''}}{N} \cdot \frac{N_{b'''}}{N} (f_{a_1 b'} P_{b' b''} P_{b'' b'''} P_{b''' a_2} +$$

$$+ P_{a_1 b'} f_{b' b''} P_{b'' b'''} P_{b''' a_2} + P_{a_1 b'} P_{b' b''} f_{b'' b'''} P_{b''' a_2} + P_{a_1 b'} P_{b' b''} P_{b'' b'''} f_{b''' a_2}) dq' dq'' dq''' \quad (37)$$

Далее, в выражениях (34), (35), (36), (37) разлагаем по степеням λ входящие в них функции распределения и величины P_{ab} , имеем

$$g_{a_1 a_2}^{(1,0,m)} = 0, \quad m=0, 1, 2, \dots, \quad (38)$$

$$g_{a_1 a_2}^{(1,1,0)} = 0, \quad g_{a_1 a_2}^{(1,1,m)} = \sum_{1 \leq i \leq m} I_{a_1 a_2}^{0,m-1} H_{a_1 a_2}^{1,i} \quad (39)$$

где

$$H_{a_1 a_2}^{1,m} = \int \sum_{b'} \frac{N_{b'}}{N} \left[\sum_{1 \leq i \leq m} I_{a_1 b'}^{0,m-i} I_{b' a_2}^{0,i} (f_{a_1 b'} + f_{b' a_2}) + I_{a_1 b'}^{0,m} f_{b' a_2} + \right.$$

$$\left. + f_{a_1 b'} I_{b' a_2}^{0,m} \right] dq' \quad (40)$$

Аналогично

$$g_{a_1 a_2}^{(1,2,0)} = 0, \quad g_{a_1 a_2}^{(1,2,1)} = 0, \quad g_{a_1 a_2}^{(1,2,m)} = \sum_{2 \leq i \leq m} I_{a_1 a_2}^{0,m-i} H_{a_1 a_2}^{2,i} \quad (41)$$

причем

$$H_{a_1 a_2}^{2,2} = \int \sum_{b'} \frac{N_{b'}}{N} (I_{a_1 b'}^{1,2} f_{b' a_2} + f_{a_1 b'} I_{b' a_2}^{1,2}) dq' + \iint \sum_{b' b''} \frac{N_{b'}}{N} \cdot \frac{N_{b''}}{N} I_{a_1 b'}^{0,1} f_{b' b''} I_{b'' a_2}^{0,1} dq' dq'', \quad (42)$$

$$H_{a_1 a_2}^{2,3} = I_{a_1 a_2}^{1,2} H_{a_1 a_2}^{1,1} + \int \sum_{b'} \frac{N_{b'}}{N} \{ (I_{a_1 b'}^{0,1} I_{b' a_2}^{1,2} + I_{a_1 b'}^{1,2} I_{b' a_2}^{0,1}) (f_{a_1 b'} + f_{b' a_2}) +$$

$$+ (I_{a_1 b'}^{0,1} I_{a_1 b'}^{1,2} + I_{a_1 b'}^{1,3}) f_{b' a_2} + f_{a_1 b'} (I_{b' a_2}^{0,1} I_{b' a_2}^{1,2} + I_{b' a_2}^{1,3}) + I_{a_1 b'}^{0,1} I_{b' a_2}^{0,1} (H_{a_1 b'}^{1,1} + H_{b' a_2}^{1,1}) \} dq' +$$

$$+ \iint \sum_{b' b''} \frac{N_{b'}}{N} \cdot \frac{N_{b''}}{N} (I_{a_1 b'}^{0,2} f_{b' b''} I_{b'' a_2}^{0,1} + I_{a_1 b'}^{0,1} I_{b' b''} f_{b'' a_2} I_{b'' a_2}^{0,1} + I_{a_1 b'}^{0,1} f_{b' b''} I_{b'' a_2}^{0,2}) dq' dq'', \quad (43)$$

точно так же

$$g_{a_1 a_2}^{(1,3,0)} = g_{a_1 a_2}^{(1,3,1)} = g_{a_1 a_2}^{(1,3,2)} = 0, \quad g_{a_1 a_2}^{(1,3,3)} = H_{a_1 a_2}^{3,3}, \quad (44)$$

где

$$H_{a_1 a_2}^{3,3} = \int \sum_{b'} \frac{N_{b'}}{N} (I_{a_1 b'}^{2,3} f_{b' a_2} + f_{a_1 b'} I_{b' a_2}^{2,3}) dq' +$$

$$+ \iint \sum_{b' b''} \frac{N_{b'}}{N} \cdot \frac{N_{b''}}{N} (I_{a_1 b'}^{0,1} f_{b' b''} I_{b'' a_2}^{1,2} + I_{a_1 b'}^{1,2} f_{b' b''} I_{b'' a_2}^{0,1}) dq' dq''. \quad (45)$$

Пользуясь полученными результатами, напомним подробное выражение для функции распределения

$$g_{a_1 a_2}^{(1)} = \sum_l \left(\frac{1}{v} \right)^l g_{a_1 a_2}^{(1,l)} = \sum_l \left(\frac{1}{v} \right)^l \sum_{m \geq l} \lambda^m g_{a_1 a_2}^{(1,l,m)}. \quad (46)$$

Имея ввиду, что все члены разложения, у которых третий индекс меньше второго, аннулируются, введем вспомогательный параметр χ_0^2 . Получим

$$g_{a_1 a_2}^{(1)} = \frac{1}{\psi} (\lambda G_{a_1 a_2}^{1,1} + \lambda^2 G_{a_1 a_2}^{1,2} + \dots), \quad (47)$$

$$\text{где} \quad G_{a_1 a_2}^{1,m} = \sum_n (\chi_0^2)^n g_{a_1 a_2}^{(1,n+1,m+n)} \quad (48)$$

или, в других обозначениях,

$$G_{a_1 a_2}^{1,m} = I_{a_1 a_2}^{0,m-1} H_{a_1 a_2}^{1,1} + I_{a_1 a_2}^{0,m-2} H_{a_1 a_2}^{1,2} + \dots + H_{a_1 a_2}^{1,m} + \\ + \chi_0^2 (I_{a_1 a_2}^{0,m-1} H_{a_1 a_2}^{2,2} + I_{a_1 a_2}^{0,m-2} H_{a_1 a_2}^{2,3} + \dots + H_{a_1 a_2}^{2,m+1}) + \dots \quad (49)$$

В частности для $G_{a_1 a_2}^{1,1} = \sum_{n=1}^{\infty} (\chi_0^2)^{n-1} H_{a_1 a_2}^{n,n}$ после суммирования:

$$G_{a_1 a_2}^{1,1} = \int \sum_{b'} \frac{N_{b'}}{N} (G_{a_1 b'}^{0,1} f_{b' a_2} + f_{a_1 b'} G_{b' a_2}) dq' + \\ + \chi_0^2 \int \int \sum_{b' b''} \frac{N_{b'}}{N} \cdot \frac{N_{b''}}{N} G_{a_1 b'}^{0,1} f_{b' b''} G_{b'' a_2}^{0,1} dq' dq''. \quad (50)$$

Переходим к подсчету вклада, даваемого членами второго порядка относительно короткодействия.

Уравнение для функции $g_{a_1 a_2}^{(2)}$ не выписываем ввиду его громоздкости, решаем его таким же способом, как решали уравнение для $g_{a_1 a_2}^{(1)}$ и получаем следующие результаты:

$$g_{a_1 a_2}^{(2,0)} = 0, \quad (51)$$

$$g_{a_1 a_2}^{(2,1)} = (1 + P_{a_1 a_2}) \int \sum_{b'} \frac{N_{b'}}{N} (1 + P_{a_1 b'}) (1 + P_{b' a_2}) f_{a_1 b'} f_{b' a_2} dq'.$$

В следующем выражении оставляем члены не выше второго порядка по λ :

$$g_{a_1 a_2}^{(2,2)} = (1 + P_{a_1 a_2}) \int \int \sum_{b' b''} \frac{N_{b'}}{N} \cdot \frac{N_{b''}}{N} \left\{ P_{a_1 b'} f_{b' b''} f_{b'' a_2} + f_{a_1 b'} f_{b' b''} P_{b'' a_2} + \right. \\ \left. + f_{a_1 b'} P_{b' b''} f_{b'' a_2} + P_{a_1 b'} P_{a_1 b''} \left(\frac{1}{2} f_{b' a_2} f_{b'' a_2} + f_{b' b''} f_{b'' a_2} \right) + f_{a_1 b'} P_{b' b''} P_{a_1 b''} f_{b'' a_2} + \right. \\ \left. + f_{a_1 b'} P_{b' a_2} P_{b' b''} f_{b'' a_2} + P_{b' a_2} P_{b'' a_2} \left(\frac{1}{2} f_{a_1 b'} f_{a_1 b''} + f_{a_1 b'} f_{b' b''} \right) + P_{a_1 b'} P_{b' b''} (f_{a_1 b''} f_{b'' a_2} + \right. \\ \left. + f_{a_1 b'} f_{b'' a_2} + f_{b' a_2} f_{b'' a_2} + f_{b' b''} f_{b'' a_2}) + P_{b' b''} P_{b'' a_2} (f_{a_1 b'} f_{a_1 b''} + f_{a_1 b'} f_{b' b''} + \right. \\ \left. + f_{a_1 b'} f_{b'' a_2} + f_{a_1 b'} f_{b' b''}) + P_{a_1 b'} P_{b' a_2} (f_{a_1 b''} f_{b'' a_2} + f_{b' b''} f_{b'' a_2}) + P_{a_1 b''} P_{b'' a_2} f_{a_1 b'} f_{b' b''} + \right. \\ \left. + P_{a_1 b'} P_{b'' a_2} (f_{a_1 b'} f_{b'' a_2} + f_{b' b''} f_{a_1 b''} + f_{b' a_2} f_{b' b''} + f_{a_1 b'} f_{b' b''} + f_{b' b''} f_{b'' a_2}) + \dots \right\} dq' dq''. \quad (52)$$

Разлагая по степеням λ величины, входящие в выражения (51), (52), имеем

$$g_{a_1 a_2}^{(2,0,m)} = 0, \quad m = 0, 1, 2, \dots,$$

$$g_{a_1 a_2}^{(2,1,0)} = \int \sum_{b'} \frac{N_{b'}}{N} f_{a_1 b'} f_{b' a_2} dq',$$

$$g_{a_1 a_2}^{(2,1,m)} = \frac{(-1)^m}{m!} \int \sum_{b'} \frac{N_{b'}}{N} (I_{a_1 a_2}^{0,1} + I_{a_1 b'}^{0,1} + I_{b' a_2}^{0,1})^m f_{a_1 b'} f_{b' a_2} dq', \quad (53)$$

$$g_{a_1 a_2}^{(2,2,0)} = 0,$$

$$g_{a_1 a_2}^{(2,2,1)} = \int \sum_{b'} \frac{N_{b'}}{N} (I_{a_1 b'}^{0,1} g_{b' a_2}^{(2,1,0)} + g_{a_1 b'}^{(2,1,0)} I_{b' a_2}^{0,1}) dq' +$$

$$+ \iint \sum_{b' b''} \frac{N_{b'}}{N} \cdot \frac{N_{b''}}{N} f_{a_1 b'} I_{b' b''}^{0,1} f_{b'' a_2} dq' dq'',$$

$$g_{a_1 a_2}^{(2,2,2)} = I_{a_1 a_2}^{0,1} g_{a_1 a_2}^{(2,2,1)} + I_{a_1 a_2}^{1,2} g_{a_1 a_2}^{(2,1,0)} + \frac{1}{2} [(K - \bar{K})^2 f_{a_1 a_2}] +$$

$$+ \int \sum_{b'} \frac{N_{b'}}{N} \left\{ (I_{a_1 b'}^{1,2} + I_{b' a_2}^{1,2}) f_{a_1 b'} f_{b' a_2} + \frac{1}{2} (I_{a_1 b'}^{0,1} + I_{b' a_2}^{0,1}) (I_{a_1 b'}^{0,1} g_{b' a_2}^{(2,1,0)} + g_{a_1 b'}^{(2,1,0)} I_{b' a_2}^{0,1}) + \right. \\ \left. + (I_{a_1 b'}^{0,1} f_{b' a_2} + f_{a_1 b'} I_{b' a_2}^{0,1}) [(K - \bar{K}) (f_{a_1 b'} + f_{b' a_2})] + \right. \\ \left. + [(K - \bar{K}) f_{a_1 b'}] f_{b' a_2} I_{b' a_2}^{0,1} + f_{a_1 b'} I_{a_1 b'}^{0,1} [(K - \bar{K}) f_{b' a_2}] \right\} dq' +$$

$$+ \iint \sum_{b' b''} \frac{N_{b'}}{N} \cdot \frac{N_{b''}}{N} (I_{a_1 b'}^{0,1} I_{b' b''}^{0,1} f_{b' b''} f_{b'' a_2} + f_{a_1 b'} I_{b' b''}^{0,2} f_{b'' a_2} + f_{a_1 b'} f_{b' b''} I_{b' b''}^{0,1} I_{b'' a_2}^{0,1}) dq' dq'',$$

$$g_{a_1 a_2}^{(2,3,0)} = g_{a_1 a_2}^{(2,3,1)} = 0,$$

$$g_{a_1 a_2}^{(2,3,2)} = \int \sum_{b'} \frac{N_{b'}}{N} (I_{a_1 b'}^{1,2} g_{b' a_2}^{(2,1,0)} + g_{a_1 b'}^{(2,1,0)} I_{b' a_2}^{1,2}) dq' +$$

$$+ \iint \sum_{b' b''} \frac{N_{b'}}{N} \cdot \frac{N_{b''}}{N} (f_{a_1 b'} I_{b' b''}^{1,2} f_{b'' a_2} + I_{a_1 b'}^{0,1} g_{b' b''}^{(2,1,0)} I_{b'' a_2}^{0,1}) dq' dq'' + \quad (55)$$

$$+ \iiint \sum_{b' b'' b'''} \frac{N_{b'}}{N} \cdot \frac{N_{b''}}{N} \cdot \frac{N_{b'''}}{N} (f_{a_1 b'} I_{b' b''}^{0,1} f_{b'' b'''} I_{b'' b'''}^{0,1} + I_{a_1 b'}^{0,1} f_{b' b''} I_{b'' b'''}^{0,1} f_{b'' b'''} a_2) dq' dq'' dq'''.$$

Пользуясь полученными результатами, запишем подробное выражение для функции распределения

$$g_{a_1 a_2}^{(2)} = \sum_l \left(\frac{1}{v} \right)^l g_{a_1 a_2}^{(2,l)} = \sum_l \left(\frac{1}{v} \right)^l \sum_m \lambda^m g_{a_1 a_2}^{(2,l,m)}.$$

Так как, те члены разложения, для которых индекс $m \leq l - 2$, равны нулю, то вводя вспомогательный параметр χ_0^2 , получаем:

$$g_{a_1 a_2}^{(2)} = \frac{1}{v} (G_{a_1 a_2}^{2,0} + \lambda G_{a_1 a_2}^{2,1} + \dots),$$

где

$$G_{a_1 a_2}^{2,m} = \sum_{n=0}^{\infty} (\chi_0^2)^n g_{a_1 a_2}^{(2,n+1,m+n)}. \quad (56)$$

После суммирования

$$\begin{aligned} G_{a_1 a_2}^{2,0} = & g_{a_1 a_2}^{(2,1,0)} + \chi_0^2 \left\{ \int \sum_{b'} \frac{N_{b'}}{N} (G_{a_1 b'}^{0,1} g_{b' a_2}^{(2,1,0)} + g_{a_1 b'}^{(2,1,0)} G_{b' a_2}^{0,1}) dq' + \right. \\ & \left. + \iint \sum_{b' b''} \frac{N_{b'}}{N} \cdot \frac{N_{b''}}{N} f_{a_1 b'} G_{b' b''}^{0,1} f_{b'' a_2} dq' dq'' \right\} + \\ & + (\chi_0^2)^2 \left\{ \iint \sum_{b' b''} \frac{N_{b'}}{N} \cdot \frac{N_{b''}}{N} G_{a_1 b'}^{0,1} g_{b' b''}^{(2,1,0)} G_{b'' a_2}^{0,1} dq' dq'' + \right. \\ & \left. + \iiint \sum_{b' b'' b'''} \frac{N_{b'}}{N} \cdot \frac{N_{b''}}{N} \cdot \frac{N_{b'''}}{N} (f_{a_1 b'} G_{b' b''}^{0,1} f_{b'' b'''} G_{b''' a_2}^{0,1} + G_{a_1 b'}^{0,1} f_{b' b''} G_{b'' b'''}^{0,1} f_{b''' a_2}) dq' dq'' dq''' \right\}. \end{aligned} \quad (57)$$

Итак, нами получено следующее разложение бинарной функции распределения:

$$g_{a_1 a_2} = g_{a_1 a_2}^{(0)} + \varepsilon g_{a_1 a_2}^{(1)} + \varepsilon^2 g_{a_1 a_2}^{(2)},$$

формальный параметр ε можем опустить, тогда

$$g_{a_1 a_2} = 1 + \lambda G_{a_1 a_2}^{0,1} + \lambda^2 G_{a_1 a_2}^{0,2} + \frac{1}{U} (G_{a_1 a_2}^{2,0} + \lambda G_{a_1 a_2}^{1,1}). \quad (58)$$

Возвратимся теперь к основной функции распределения $F_{a_1 a_2}$, связанной с функцией $g_{a_1 a_2}$ соотношением (10), и подставим в (58) выражения для функций $G_{a_1 a_2}$ из соотношений (31), (32), (50), (57).

Тогда

$$\begin{aligned} F_{a_1 a_2} = & (1 + f_{a_1 a_2}) \left\{ 1 + \lambda G_{a_1 a_2}^{0,1} + \frac{\lambda^2}{2} \langle [G_{a_1 a_2}^{0,1}]^2 \rangle + \right. \\ & \left. + \chi_0^2 \int \sum_{b'} \frac{N_{b'}}{N} (G_{a_1 b'}^{0,1} [G_{b' a_2}^{0,1}]^2 + [G_{a_1 b'}^{0,1}]^2 G_{b' a_2}^{0,1}) dq' + \right. \\ & \left. + (\chi_0^2)^2 \iint \sum_{b' b''} \frac{N_{b'}}{N} \cdot \frac{N_{b''}}{N} G_{a_1 b'}^{0,1} [G_{b' b''}^{0,1}]^2 G_{b'' a_2}^{0,1} dq' dq'' \right\} + \\ & + \frac{1}{U} \left[g_{a_1 a_2}^{(2,1,0)} + \chi_0^2 \langle \int \sum_{b'} \frac{N_{b'}}{N} (G_{a_1 b'}^{0,1} g_{b' a_2}^{(2,1,0)} + g_{a_1 b'}^{(2,1,0)} G_{b' a_2}^{0,1}) dq' + \right. \\ & \left. + \iint \sum_{b' b''} \frac{N_{b'}}{N} \cdot \frac{N_{b''}}{N} f_{a_1 b'} G_{b' b''}^{0,1} f_{b'' a_2} dq' dq'' \right] + \\ & + (\chi_0^2)^2 \langle \iint \sum_{b' b''} \frac{N_{b'}}{N} \cdot \frac{N_{b''}}{N} G_{a_1 b'}^{0,1} g_{b' b''}^{(2,1,0)} G_{b'' a_2}^{0,1} dq' dq'' + \right. \\ & \left. + \iiint \sum_{b' b'' b'''} \frac{N_{b'}}{N} \cdot \frac{N_{b''}}{N} \cdot \frac{N_{b'''}}{N} (f_{a_1 b'} G_{b' b''}^{0,1} f_{b'' b'''} G_{b''' a_2}^{0,1} + \right. \end{aligned} \quad (59)$$

$$\begin{aligned}
& + G_{a_1 b'}^{0,1} f_{b' b''} G_{b'' b'''}^{0,1} f_{b'' b'''} dq' dq'' dq''' \rangle + \\
& + \lambda \left\langle \int \sum_{b'} \frac{N_{b'}}{N} (G_{a_1 b'}^{0,1} f_{b' a_2} + f_{a_1 b'} G_{b' a_2}^{0,1}) dq' + \right. \\
& \left. + \lambda_0^2 \int \int \sum_{b' b''} \frac{N_{b'}}{N} \cdot \frac{N_{b''}}{N} G_{a_1 b'}^{0,1} f_{b' b''} G_{b'' a_2}^{0,1} dq' dq'' \right\rangle \Bigg\}.
\end{aligned}$$

В этом разложении учтены члены чисто кулоновские и члены, включающие потенциал короткодействия до второго порядка включительно.

Вопросы математического обоснования рассматриваемого метода оставлены в стороне ввиду их сложности и являются предметом отдельного исследования.

В заключение автор выражает признательность Н. Н. Боголюбову за внимательное обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Debye u. E. Hückel, Zur Theorie der Elektrolyte, Phys. Zeits., 24, 1923.
2. I. Mayer and M. Coerper Mayer, Statistical Mechanics, New York, 1940.
3. Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, Гостехиздат, 1946.
4. Е. А. Стрельцова, К вопросу о функциях распределения для систем с кулоновским взаимодействием, ЖЭТФ, т. 26, 2, 1954, 173.
5. Е. А. Стрельцова, Кинетические уравнения в теории электролитов, ДАН СССР, т. 116, 5, 1957, 820.
6. Е. А. Стрельцова, Нестационарные процессы в теории электролитов, УМЖ, т. XI, 1, 1959, 83.
7. Е. А. Стрельцова, Определение электрофоретической скорости иона по методу функции распределения, ДАН СССР, т. 144, 2, 1962, 300.
8. О. О. Стрельцова, До питання про електропровідність розчинів сильних електролітів, ДАН УРСР, 11, 1963, 1468.
9. И. Р. Юхновский, Бинарная функция распределения для систем взаимодействующих заряженных частиц, ЖЭТФ, т. 27, 6 (12), 1954, 690.
10. И. Р. Юхновский, Применение коллективных переменных и учет короткодействующих сил в теории систем заряженных частиц, ЖЭТФ, т. 34, 1958, 379.
11. И. Р. Юхновский, Свободная энергия систем заряженных частиц, ДАН СССР, т. 126, 3, 1959, 557.
12. В. В. Толмачев и С. В. Тябликов, К классической теории сильных электролитов, ДАН СССР, т. 119, 1958, 314.
13. А. А. Веденов, Новый метод в классической статистической физике, ДАН СССР, т. 125, 4, 1959, 757.
14. А. А. Веденов, Термодинамические свойства вырожденной плазмы, ЖЭТФ, т. 36, 1959, 942.
15. В. И. Цепляев, Уравнения для корреляционных функций равновесной системы кулоновских частиц с короткодействием, ДАН СССР, т. 143, 4, 1962, 829.
16. Г. А. Мартынов, Определение корреляционных функций плотных газов и жидкостей, ЖЭТФ, т. 45, 3 (9), 1963, 656.
17. I. E. Mayer, The theory of ionic solutions, I. Chem. Phys., 18, 1950.
18. Е. А. Стрельцова, Исследование явления электрофореза с точки зрения статистического метода Н. Н. Боголюбова, сборник «Вопросы матем. физ. и теории функций», изд-во «Наукова думка», вып. 2, 1964, 98.

Поступила 30.XII 1965 г.

Киев