

НЕЛОКАЛЬНЫЕ ЭФФЕКТЫ В МЕТОДЕ ИНТЕГРАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ТЕОРИИ ЖИДКОСТЕЙ

© 2024 г. Ю. В. Аграфонов¹, *, И. С. Петрушин¹

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия

* E-mail: agrafonov@physdep.isu.ru

Поступила в редакцию 19.02.2024

После доработки 18.03.2024

Принята к публикации 29.03.2024

Рассмотрены интегральные уравнения Орнштейна—Цернике для термодинамически равновесных жидкостей с учетом неприводимых диаграмм. Для пространственно-однородной жидкости сформулирован алгоритм вычисления первой неприводимой диаграммы. Для жидкостей, граничащих с твердой поверхностью получено уравнение, в неявном виде учитывающее все неприводимые диаграммы.

Ключевые слова: метод функций распределения, неприводимая диаграмма, синглетное приближение, жидкость

DOI: 10.31857/S0367676524070012, EDN: PCZIQC

ВВЕДЕНИЕ

Классические жидкости являются системой сильно взаимодействующих частиц, в которой нет малого параметра. Макроскопические свойства такой системы тесно связаны с локальной микроструктурой конкретной жидкости. Изучение локальной микроструктуры (ближний порядок) является приоритетной задачей физики жидкостей. Для решения этой задачи широко используются методы численного эксперимента и интегральных уравнений для частичных функций распределения. Метод интегральных уравнений базируется на соотношениях Орнштейна—Цернике (ОЦ), связывающих между собой прямую и парную корреляционную функцию [1–5]. Формула для прямой корреляционной функции содержит бесконечный функциональный ряд многомерных интегралов (неприводимых диаграмм) от парной корреляционной функции, что приводит к сложной математической проблеме. В настоящее время факторизация таких диаграмм проводится либо их заменой простыми аналитическими выражениями [1–5], либо разложением в медленно сходящиеся ряды по степеням плотности [6, 7]. Тем самым исключается возможность учитывать нелокальные эффекты, которые существенны для молекулярных систем высокой плотности. В том числе нет уверенности, что такой подход правильно учитывает структурные особенности переохлажденных жидкостей при их стекловании [8–10].

Таким образом, вычисление бесконечного ряда неприводимых диаграмм остается актуальной задачей.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Статистическая физика термодинамически равновесных жидкостей базируется на цепочке уравнений Боголюбова—Борна—Грина—Кирквуда—Ивона для частичных функций распределения [1–5], либо эквивалентной ей цепочке уравнений Орнштейна—Цернике для одночастичной F_1 и двухчастичной F_{12} функций распределения:

$$\begin{aligned}\omega_1 &= n \int F_2 C_{12}^{(1)} d(2) + \mu h_{12} = \\ &= C_{12}^{(2)} + n \int F_3 C_{13}^{(2)} h_{23} d(3).\end{aligned}\quad (1)$$

Заданными параметрами в (1) являются потенциальная энергия частицы во внешнем поле $\Phi(r_i)$, энергия межмолекулярного взаимодействия $\Phi(|r_i - r_j|)$, температура T и численная плотность n , где σ — характерный размер молекулы. Численная плотность изменяется в пределах $0 \leq n = \frac{N}{V} \sigma^3 \leq \approx 1$, что соответствует изменению концентрации от идеального газа до плотной жидкости. Для систем, межмолекулярное взаимодействие в которых задано парными потенциалами, наиболее важными являются одночастичная $F_1 = F_1(r_1) = \exp(-\Phi_1 / kT + \omega_1)$ и двухчастичная $F_2 = F_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \exp(-\Phi_{12} / kT + \omega_{12})$ функции распределения. Знание этих функций дает возможность вычислить структурные и термодинамические характеристики вещества. В свою очередь, в (1) входят парная $h_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = F_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) - 1$ и прямые $C_{ij}^{(k)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ корреляционные функции. Интегрирование ведется по координатам i -й частицы $d(i) = d\vec{r}_i$; где n — плотность;

$G_i = \exp(-\Phi_i / kT + \omega_i)$ — одночастичная функция распределения, описывающая положение частицы в лабораторной системе координат; Φ_i — потенциальная энергия частицы во внешнем поле; ω_i — одночастичный термический потенциал; μ — химический потенциал, определяемый из условия перехода к пространственно-однородной системе; $h_{ij} = [\exp(-\Phi_{ij} / kT + \omega_{ij}) - 1]$ — парная корреляционная функция, связанная с двухчастичной функцией распределения соотношением $G_{ij} = G_i G_j (1 + h_{ij})$; ω_{ij} — двухчастичный термический потенциал, учитывающий опосредованное взаимодействие двух частиц через их окружение; $C_{ij}^{(k)}$ — прямые корреляционные функции:

$$C_{ij}^{(1)} = h_{ij} - \omega_{ij} - \frac{1}{2} h_{ij} (\omega_{ij} + B_{ij}^{(1)}), \quad (2)$$

$$C_{ij}^{(2)} = h_{ij} - \omega_{ij} + B_{ij}^{(2)}. \quad (3)$$

Здесь $B_{ij}^{(1)}(r_{ij})$, $B_{ij}^{(2)}(r_{ij})$ — бридж-функционалы (бесконечные функциональные ряды неприводимых диаграмм):

$$B_{ij}^{(1)}(r_{ij}) = \frac{1}{3} B_{ij}^{(2)}(r_{ij}) + \frac{1}{6} \text{ (диаграмма)} - \frac{1}{12} \text{ (диаграмма)}, \quad (4)$$

$$B_{ij}^{(2)}(r_{ij}) = \frac{1}{2} \text{ (диаграмма)} + \text{ (диаграмма)} + \text{ (диаграмма)} + \text{ (диаграмма)} + \frac{1}{2} \text{ (диаграмма)} + \dots \quad (5)$$

Каждая диаграмма является многомерным интегралом. Линии соответствуют парным корреляционным функциям $h_{ij}(r_{ij})$. Черные точки означают умножение на nG_i с интегрированием по соответствующей координате $d\vec{r}_i$. Светлые точки соответствуют аргументам r_{ij} . Таким образом, значения бридж-функционалов зависят не только от аргумента r_{ij} , но и от распределения плотности в окрестности точек $\vec{r}_i, \vec{r}_j$. При решении конкретных задач нелокальные бридж-функционалы заменяют локальной функцией $B_{ij}^{(1)}(r_{12}) = B_{ij}^{(1)}(h(r_{12}))$, $B_{ij}^{(2)}(r_{12}) = B_{ij}^{(2)}(h(r_{12}))$. Логическое обоснование такой замены отсутствует, тем не менее такой подход до сих пор активно используется и приводит к приближенным интегральным уравнениям для парной корреляционной функции $h(r_{12})$.

ИНТЕГРАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ПРОСТРАНСТВЕННО-ОДНОРОДНЫХ СИСТЕМ. ЛОКАЛЬНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Важное значение имеют пространственно-однородные изотропные среды (объемные жидкости в отсутствии внешних полей и вдали от ограничивающих поверхностей). В этом случае $F_1 = 1$, и уравнение для одночастичной функции распределения сводится к определению избыточного химического потенциала μ . Уравнение (3) определяет парную

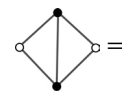
корреляционную функцию $h_{12}(r_{12})$, зависящую от расстояния между центрами двух частиц $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$. При вычислении бридж-функций в этих рядах оставляют слагаемые, которые сводятся к интегралам типа свертки.

В результате получается связь между прямой и парной корреляционной функцией (замыкание). Это сводит соотношение ОЦ к приближенным нелинейным интегральным уравнениям, которые решаются численно. Наиболее известными из них являются гиперцепное, Перкус—Йефика, Роджерса—Янга, Мартынова—Саркисова [1—5]. Аналитическое решение нелинейных уравнений получено только для системы твердых сфер в аппроксимации Перкус—Йефика [13]. Как правило, для решения нелинейных уравнений приходится прибегать к численным методам. Основной вывод по результатам численных расчетов сводится к тому, что любое из перечисленных замыканий дает лучшие результаты по сравнению с другими, в зависимости от вида потенциала межмолекулярного взаимодействия, температуры и плотности [1—5]. Таким образом, на данный момент нет однозначных физических критериев, позволяющих отдать предпочтение какому-либо приближению (замыканию). Оценка погрешности решения приближенных нелинейных уравнений проводится сравнением с данными численного эксперимента, являющимися эталоном точности.

Попытки получить все более точные интегральные уравнения [1—5] в рамках замены бридж-функционалов бридж-функциями, так и не привели к какому-либо значимым результатам.

ПРОСТРАНСТВЕННО-ОДНОРОДНЫЕ СИСТЕМЫ. НЕЛОКАЛЬНЫЕ ЭФФЕКТЫ

Рассмотрим первую неприводимую диаграмму в (5):



$$= I_{12}(r_{12}) = \iint d\vec{r}_{13} d\vec{r}_{14} h(r_{13}) h(r_{23}) h(r_{14}) h(r_{24}) h(r_{34}). \quad (6)$$

Выражая парную корреляционную функцию $h(r_{34})$ через ее фурье-компоненту h_χ с помощью обратного фурье-преобразования получим

$$I_{12}(r_{12}) = \iint d\vec{r}_{13} d\vec{r}_{14} h(r_{13}) h(r_{23}) h(r_{14}) h(r_{24}) 4\pi \times \int_0^\infty \frac{\chi^2 d\chi}{(2\pi)^3} h_\chi \frac{\sin \chi r_{34}}{\chi r_{34}}. \quad (7)$$

При вычислении внутреннего интеграла применим теорему сложения для цилиндрических функций. Ось z декартовой системы координат направим вдоль вектора $\vec{r}_{12}$, проходящего через центры частиц 1 и 2:

$$\frac{\sin \chi r_{34}}{\chi r_{34}} = \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) j_\ell(\chi r_{13}) j_\ell(\chi r_{14}) P_\ell(\cos \gamma), \quad (8)$$

$$P_\ell(\cos\gamma) = P_\ell(\cos\theta_{13})P_\ell(\cos\theta_{14}) + \\ + 2\sum_{m=1}^{\ell} \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!} P_\ell^m(\cos\theta_{13})P_\ell^m(\cos\theta_{14}) \times \quad (9) \\ \times \cos m(\varphi_{13} - \varphi_{14}),$$

где θ_{13} , θ_{14} и φ_{13} , φ_{14} — полярные и азимутальные углы, задающие ориентацию векторов $\vec{r}_{13}$ и $\vec{r}_{14}$ соответственно; $P_\ell(\cos\gamma)$ — полиномы Лежандра, $P_\ell^m(\cos\theta_{ij})$ — присоединенные полиномы Лежандра.

При интегрировании по угловым переменным φ_{13} , φ_{14} , слагаемые, содержащие присоединенные полиномы Лагранжа, обращаются в нуль, что приводит к следующему выражению:

$$I_{12}(r_{12}) = 4\pi \int_0^\infty \frac{\chi^2 d\chi}{(2\pi)^3} h_\chi \sum_{\ell=0}^\infty (2\ell+1) [I_\ell(r_{12}, \chi)]^2, \quad (10)$$

$$I_\ell(r_{12}, \chi) = \int d\vec{r}_{13} h(r_{13}) h(r_{23}) j_\ell(\chi r_{13}) P_\ell(\cos\theta_{13}). \quad (11)$$

При вычислении внутреннего интеграла парную корреляционную функцию $h(r_{23})$ выразим через ее фурье-образ, тем самым:

$$I_\ell(r_{12}, \chi) = 4\pi \int_0^\infty \frac{k^2 dk}{(2\pi)^3} \int d\vec{r}_{13} h(r_{13}) \times \\ \times \frac{\sin kr_{23}}{kr_{23}} j_\ell(\chi r_{13}) P_\ell(\cos\theta_{13}). \quad (12)$$

Применяя теорему сложения для цилиндрических функций, аналогично (8) и выполняя интегрирование по угловым переменным, получим

$$I_\ell(r_{12}, \chi) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty k^2 dk h_k j_\ell(kr_{12}) \times \\ \times \int_0^\infty r_{13}^2 h(r_{13}) j_\ell(\chi r_{13}) j_\ell(kr_{13}). \quad (13)$$

Меняя местами порядок интегрирования и выражая фурье-образ h_χ с помощью прямого преобразования через парную корреляционную функцию, придадим (13) следующий вид:

$$I_\ell(r_{12}, \chi) = 2\pi \int_0^\infty r_{13}^2 dr_{13} h(r_{13}) j_\ell(\chi r_{13}) K_\ell(r_{12}, r_{13}), \quad (14)$$

$$K_\ell(r_{12}, r_{13}) = \frac{1}{r_{12}r_{13}} \int_{|r_{12}-r_{13}|}^{r_{12}+r_{13}} r dr h(r) P_\ell\left(\frac{r_{12}^2 + r_{13}^2 - r^2}{2r_{12}r_{13}}\right). \quad (15)$$

Таким образом, получаем окончательное выражение для первой неприводимой диаграммы:

$$I_{12}(r_{12}) = 2\pi^2 \sum_{\ell=0}^\infty (2\ell+1) \int_0^\infty r^2 dr h(r) K_\ell(r_{12}, r) \times \\ \times \int_0^\infty R^2 dR h(R) K_\ell(r_{12}, R) K_\ell(r, R). \quad (16)$$

Заметим, что первый член ряда ($\ell=0$) является уточнением аппроксимации Мартынова—Саркисова. Действительно, в этом случае полином Лежандра равен единице и первая неприводимая диаграмма принимает вид

$$I_{12}(r_{12}) = \int_0^\infty r_{13}^2 dr_{13} h(r_{13}) K_0(r_{12}, r_{13}) \times \\ \times \int_0^\infty R^2 dR h(R) K_0(r_{12}, R) K_0(r_{13}, R). \quad (17)$$

Делая предположение, что основной вклад в неприводимую диаграмму (6) вносит значение $h(r_{34}) = -1$ и соответственно в (17) полагая $K_0(r_{13}, R) = -1$, получаем аппроксимацию Мартынова—Саркисова [1]:

$$I_{12}(r_{12}) = -\frac{1}{2} \omega_{12}^2. \quad (18)$$

Таким образом, (17) является обобщением аппроксимации Мартынова—Саркисова. Естественно, для полного вычисления неприводимой диаграммы $I_{12}(r_{12})$ в (16) необходимо учитывать все члены ряда по полиномам Лежандра.

ПРОСТРАНСТВЕННО-НЕОДНОРОДНЫЕ СИСТЕМЫ. СИНГЛЕТНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

В случае пространственно-неоднородных систем (молекулярная система вблизи твердой поверхности) для вычисления микроструктуры вещества и его термодинамических параметров необходимо знать обе функции распределения — одночастичную F_1 и двухчастичную F_{12} . Функция F_1 зависит только от одной переменной z_1 — удаления частицы от поверхности. Однако функция F_{12} теперь зависит от трех переменных: расстояния между центрами частиц r_{12} и удаления каждой из них от поверхности — z_1 и z_2 . В синглетном приближении [11] полагают, что F_{12} зависит только от переменной r_{12} и система уравнений (2) и (3) распадается на два независимых уравнения. Второе уравнение системы решается численно для пространственно-однородной системы (граничное условие для F_{12}) и определяет парную корреляционную функцию $h_{12}(r_{12})$. Первое уравнение системы в зависимости от замыканий между прямой и парной корреляционной функции, приводит к нелинейным интегральным уравнениям для одночастичной функции распределения $F_1(z_1)$. Обзор численных решений различных синглетных уравнений приведен в работе [11]. Отметим, что аналитическое решение уравнения для одночастичной функции распределения возможно лишь для частных случаев, например для одномерной и двумерной задачи [12].

МОДИФИЦИРОВАННОЕ СИНГЛЕТНОЕ УРАВНЕНИЕ. СУММИРОВАНИЕ НЕПРИВОДИМЫХ ДИАГРАММ

В трехмерном случае для молекулярной системы, граничащей с твердой поверхностью, аналитическое

решение получить не удается. В подобной ситуации возникло предположение, что можно учитывать бесконечный ряд неприводимых диаграмм в уравнении ОЦ так, чтобы они взаимно компенсировали друг друга и в результате получалось линейное уравнение. Такая идея была реализована в наших работах [14—16], в соответствии с которой мы полагаем:

$$G_1(z_2)C_{12}^{(1)}(r_{12}, z_1, z_{12}) = C_{12}^{(1,0)}(r_{12}) + S_{12}^{(1)}(r_{12}, z_1, z_{12}), \quad (19)$$

где $S_{12}^{(1)}(r_{12}, z_1, z_{12})$ учитывает вклад всех неприводимых диаграмм. Однако в работах [14—16] не было учтено, что в химическом потенциале μ , входящем в уравнения ОЦ, также необходимо выделять неприводимые диаграммы. С учетом этого обстоятельства подстановка (19) в уравнения ОЦ с последующим интегрированием в цилиндрической системе приводит к уравнениям

$$\left(e^{\omega_1(z_1)} - 1\right) - 2\pi n \int_0^\infty dz_2 \left(e^{\omega_1(z_2)} - 1\right) \times \\ \times \int_{|z_{12}|}^\infty r_{12} dr_{12} C_{12}^{(1,0)}(r_{12}) = \quad (20)$$

$$= -2\pi n \int_{z_1}^\infty dz_{12} \int_{z_{12}}^\infty r_{12} dr_{12} C_{12}^{(1,0)}(r_{12}), \\ 2\pi n \int_0^\infty dz_2 \left(e^{\omega_1(z_2)} - 1\right) \int_{|z_{12}|}^\infty r_{12} dr_{12} S_{12}^{(1)}(r_{12}, z_1, z_2) - \\ - 2\pi n \int_{z_1}^\infty dz_{12} \int_{z_{12}}^\infty r_{12} dr_{12} S_{12}^{(1)}(r_{12}) = \omega_1(z_1) - \left(e^{\omega_1(z_1)} - 1\right). \quad (21)$$

Уравнение (20) является интегральным уравнением Фредгольма второго рода. Его ядро и правая часть зависят только от прямой корреляционной функции пространственно-однородной жидкости. Алгоритм решения уравнения (20) приведен нами в [14—16]. Рассмотрим уравнение (21), которое также должно решаться в синглетном приближении, то есть $S_{12}^{(1)}(r_{12}, z_1, z_{12}) \rightarrow S_{12}^{(1)}(r_{12})$. В результате получается уравнение

$$2\pi n \int_0^\infty dz_2 \left(e^{\omega_1(z_2)} - 1\right) \int_{|z_{12}|}^\infty r_{12} dr_{12} S_{12}^{(1)}(r_{12}) - \\ - 2\pi n \int_{z_1}^\infty dz_{12} \int_{z_{12}}^\infty r_{12} dr_{12} S_{12}^{(1)}(r_{12}) = \quad (22) \\ = \omega_1(z_1) - \left(e^{\omega_1(z_1)} - 1\right).$$

Неизвестной функцией является сумма всех неприводимых диаграмм — $S_{12}^{(1)}(r_{12})$. Дифференцированием по переменной z_1 , уравнение (22) сводится к уравнению Вольтерра первого рода:

$$2\pi n \int_{-z_1}^\infty x dx \left(e^{\omega_1(z_1+x)} - 1\right) S_{12}^{(1)}(|x|) + \\ + 2\pi n \int_{z_1}^\infty x dx S_{12}^{(1)}(x) = \omega_1^{(1)}(z_1) \left(1 - e^{\omega_1(z_1)}\right), \quad (23)$$

которое может быть решено стандартными методами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнен анализ интегральных уравнений физики жидкостей для одночастичной и двухчастичной функции распределения, которые описывают микроструктуру молекулярной системы. Отмечено, что все известные на настоящий момент уравнения получены в рамках локального приближения. Однако для молекулярных систем высокой плотности необходимо учитывать нелокальные эффекты, вклад которых в структурные характеристики жидкостей описывается бесконечным рядом неприводимых диаграмм в уравнении Орнштейна—Цернике. Нами построен алгоритм вычисления первой неприводимой диаграммы в уравнении для парной функции распределения макроскопической молекулярной системы. Показано, что широко известная аппроксимация Мартынова—Саркисова является частным случаем предложенного нами алгоритма.

Получено уравнение, обобщающее известное в литературе синглетное уравнение для одночастичной функции распределения граничных слоев жидкостей. Показано, что в структура уравнения такова, что позволяет записать сумму всех неприводимых диаграмм в виде интегрального уравнения Вольтерра первого рода.

Авторы признательны Ю. Д. Фомину и В. Н. Рыжову за беседы, способствовавшие написанию данной публикации.

Исследование проведено при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-02-00523а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Саркисов Г.Н.* // УФН. 2002. Т. 172. № 6. С. 647; *Sarkisov G.N.* // Phys. Usp. 2002. V. 45. No. 6. P. 597.
2. *Martynov G.A.* Fundamental theory of liquids: method of distribution functions. Bristol: A. Hilger, 1992. P. 470.
3. *Крокстон К.* Физика жидкого состояния. Статистическое введение. М.: Мир, 1978. 400 с.
4. *Vompe A.G., Martynov G.A.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. No. 14. P. 6095.
5. *Rogers F.J., Young D.A.* // Phys. Rev. A. 1984. V. 30. No. 2. P. 999.
6. *Kwak S.K., Kofke D.A.* // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. No. 10. Art. No. 104508.
7. *Gerasimenko V.I., Gapyak I.V.* // Adv. Math. Phys. 2018. V. 2018. Art. No. 6252919.
8. *Parisi G., Urbani P., Zamponi F.* Theory of Simple Glasses. Exact Solutions in Infinite Dimensions. Cambridge: Cambridge University Press, 2020. 349 p.
9. *Fomin Y.D., Tsiok E.N., Ryzhov V.N., Brazkin V.V.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. No. 7. P. 1381.

10. Аграфонов Ю.В., Петрушин И.С. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2020. Т. 22. № 3. С. 291; Agrafov Yu.V., Petrushin I.S. // Condens. Matter Interphases. 2020. V. 22. No. 3. P. 291.
11. Tikhonov D.A., Kiselyov O.E., Martynov G.A., Sarkisov G.N. // J. Mol. Liquids. 1999. V. 82. No. 1-2. P. 3.
12. He Y., Rice S.A., Xu X. // J. Chem. Phys. 2016. V. 145. No. 23. Art. No. 234508.
13. Wertheim M.S. // Phys. Rev. Lett. 1963. V. 10. No. 8. P. 321.
14. Аграфонов Ю.В., Петрушин И.С. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 7. С. 951; Agrafov Yu.V., Petrushin I.S. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 7. P. 783.
15. Agrafov Yu., Petrushin I. // J. Phys. Conf. Ser. 2021. V. 1847. Art. No. 012035.
16. Аграфонов Ю.В., Петрушин И.С., Халаимов Д.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 7. С. 985; Agrafov Yu.V., Petrushin I.S., Khalaimov D.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 7. P. 820.

Nonlocal effects in the method of integral equations of the theory of liquids

Yu. V. Agrafov^{1, *}, I. S. Petrushin¹

¹ Irkutsk State University, Irkutsk, 664003, Russia

*e-mail: agrafov@physdep.isu.ru

The Ornstein-Zernike integral equations for thermodynamically equilibrium liquids are considered, considering irreducible diagrams. An algorithm for calculating the first irreducible diagram is formulated for a spatially homogeneous fluid. For liquids bordering a solid surface, an equation is obtained that implicitly considers all irreducible diagrams.

Keywords: method of distribution functions, irreducible diagram, singlet approximation, liquid