



ФИЗИКА PHYSICS

УДК 517.987

РАЗЛОЖЕНИЕ ПО ДЛИННОМУ РАДИУСУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАВНОВЕСНОЙ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКЕ ОДНОАТОМНЫХ ГАЗОВ

EXPANSION ON LONG RADIUS OF INTERACTION IN THE EQUILIBRIUM STATISTICAL MECHANICS OF MONATOMIC GASES

Ю.П. Вирченко, Л.П. Данилова
Yu.P. Virchenko, L.P. Danilova

Белгородский национальный исследовательский университет, Россия, 308015, г. Белгород, ул. Победы, 85

Belgorod National Research University, 85 Pobedy St, Belgorod, 308015, Russia

E-mail: virch@bsu.edu.ru;

Аннотация

В работе, на основе вириального разложения давления в равновесной статистической механике одноатомных газов, посредством суммирования графиком Майера, которые дают главный вклад в асимптотике, когда «малый параметр» – обратный радиус потенциала парного взаимодействия между атомами стремится к нулю, найдена формула для точки фазового перехода газ-жидкость.

Abstract

On the basis of the virial expansion of the pressure, in frameworks of equilibrium statistical mechanics of monatomic gases, it is found the formula of gas-liquid phase transition point. It is done by the summation of those Mayer graphs which give the main contribution to the asymptotics when the "small parameter" being the inverse radius of the pair interaction potential between atoms tends to zero.

Ключевые слова: производящая функция, графики Майера, древесные графы, радиус взаимодействия, потенциал взаимодействия, уравнение состояния, вириальное разложение.

Keywords: generation function, Mayer's graphics, tree graphs, interaction radius, potential interaction, equation of state, virial expansion.

Введение

Исследование газа одноатомных молекул малой плотности в рамках равновесной статистической механики, в частности, вычисление его уравнения состояния, под которым понимается выражение давления газа как функции от его плотности ρ и температуры T , осуществляется на основе так называемого вириального разложения, которое ввел в рассмотрение Камерлинг Оннес [1, 2]. Это разложение представляет собой разложение давления газа $P(\rho, T)$ в степенной ряд по его плотности ρ ,

$$P/T = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \rho^n. \quad (1)$$

Здесь T – абсолютная температура газа, выраженная в энергетических единицах. Коэффициенты c_n , $n \in \mathbb{N}$ вычисляются на основе последовательности коэффициентов β_n , $n \in \mathbb{N}$, которые определяют следующие групповые разложения давления и плотности в степенные ряды по параметру Z , который в теории газов называется активностью,

$$P/T = \sum_{n=1}^{\infty} z^n \beta_n(T), \quad (2)$$

$$\rho = \sum_{n=1}^{\infty} n z^n \beta_n(T). \quad (3)$$



Последовательности функций $\beta_n(T)$ от температур при $n \geq 2$ вычисляются явно на основе так называемых групповых интегралов:

$$\beta_n = \frac{V^{-1}}{n!} \int_{\Omega^n} \sum_{\Gamma_n} \prod_{\{i,j\} \in \Psi} (e^{-\Phi(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j)/T} - 1) d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_n, \quad (4)$$

где $\Phi(\mathbf{q})$ – парный потенциал взаимодействия между молекулами, Ω – ограниченная область в \mathbb{R}^3 расположения молекул газа (сосуд), а V – ее объем; суммирование в представленной формуле осуществляется по всем связанным графам $\Gamma_n = \langle I_n, \Psi \rangle$ с помеченными n вершинами, а произведение осуществляется по ребрам каждого такого фиксированного графа. В групповых разложениях (2), (3) функция $\beta_1 \equiv 1$. Точно также в вириальном разложении (1) коэффициент $c_1 = 1$.

Считается, что подход к исследованию системы большого числа одноатомных молекул в рамках статистической механики обеспечивает адекватное описание состояния такой системы при любых значениях интенсивных термодинамических параметров T и ρ . В частности, такой подход должен с теоретической точки зрения описывать фазовые превращения, происходящие в такой системе, а именно, конденсацию газа в жидкое состояние при понижении температуры и затем, при дальнейшем ее понижении, отвердевание жидкости. Однако, несмотря на это теоретическое положение, его конкретная математическая реализация оказывается чрезвычайно сложной. Такая ситуация усматривается уже из того, что при таких фазовых превращениях, при каждом из которых происходит скачок плотности (переход 1 рода), если рассматривать ее как функцию от P и T , или, что то же самое, появление в зависимости $P(\rho, T)$ такого интервала значений плотности, на котором давление оказывается неизменным. Это означает, что функция $P(\rho, T)$ не является аналитической и не может быть получена как аналитическое продолжение какой-либо аналитической функции. Тогда получается, что аналитическая функция, получаемая аналитическим продолжением той, которая определяется вириальным разложением (1), не должна иметь никакого отношения к описанию термодинамического состояния рассматриваемой нами системы большого числа частиц в области всех возможных значений ρ и T .

Описанное противоречие известно довольно давно и изложено в работе [3]. Его объяснение было дано в теории конденсации, предложенной Ли и Янгом [4]. Действительно, уравнение состояния $P(\rho, T)$ не является аналитическим продолжением ряда (1), радиус сходимости которого оказывается даже гораздо меньше, чем значение ρ , при котором возможно появление точки фазового перехода (конденсации газа) [2]. Однако реальное уравнение состояния $P(\rho, T)$ может получаться как предел последовательности аналитических функций при так называемом термодинамическом предельном переходе. Этот математический механизм появления фазового перехода связан с поведением нулей так называемой статистической суммы на комплексной плоскости активности Z . Факт его реализации в рамках формализма статистической механики продемонстрирован на примере системы т. н. решеточного газа в работе [5]. В общем же случае, непонятно, на основе какого математического формализма возможно аналитическое исследование фазовых переходов первого рода в рассматриваемой системе большого числа частиц.

В настоящей работе делается попытка найти аналитический подход к изучению фазовых переходов типа конденсации газа в жидкое состояние на основе идеи, связанной с погружением рассматриваемой системы в последовательность похожих на нее систем, у которых потенциал взаимодействия молекул параметризован таким образом, что при некотором фиксированном значении параметра получается рассматриваемая система, а при стремлении этого параметра к какому-то исключительному значению получается система, которая допускает прямое аналитического изучения и в которой проявляется интересующий нас фазовый переход. Эта общая идея продиктована тем, что в примере, указанном выше, система заведомо обладает фазовым переходом и, вместе с тем, решеточный газ можно рассматривать как приближение к реальной системе одноатомных молекул с «непрерывным» фазовым пространством. Такое приближение, по-видимому, может быть описано формальным предельным переходом по последовательности однотипных систем одноатомных молекул, у которых потенциал взаимодействия имеет дополнительный параметр, при стремлении которого к некоторому предельному значению происходит фиксация пространственных положений в \mathbb{R}^3 каждой из молекул в узлах периодической решетки $Z^3 \subset \mathbb{R}^3$. Несмотря на то, что получаемая при таком предельном переходе система решеточного газа все еще очень



сложна для прямого аналитического изучения, она уже является гораздо более простой с аналитической точки зрения, чем исходная система.

Подтверждением возможности реализации такой идеи служат работы [6], где было показано, что в одномерной геометрии система, изучаемая в настоящей работе, при наличии «твердой сердцевины» у потенциала взаимодействия молекул, проявляет фазовый переход газа в жидкое состояние в пределе, когда радиус взаимодействия молекул устремляется к бесконечности. В месте с тем, этот пример указывает и на то, что предложенная выше общая идея может приводить к неправильным результатам. А именно, несмотря на наличие фазового перехода у предельной системы, такой фазовый переход может отсутствовать у исходной системы, так как известно, как на основании общезначимых [7], так и чисто математических рассуждений [2], что в одномерной геометрии, фазовые переходы первого рода невозможны. Тем не менее, если описанную аналитическую возможность удалось бы реализовать для физически реальной системы, то на следующем этапе развития теории можно поискать математически строгие критерии применимости или неприменимости метода исследования, основанного на предельном переходе по дополнительному параметру.

Известно, что переход к бесконечному пределу радиуса взаимодействия был реализован в трехмерной геометрии для моделей физических систем многих частиц, которые аналогичны системе решеточного газа [8], [9]. В настоящей работе мы, следуя основной идее параметризации потенциала взаимодействия исследуемой системы и рассматривая совокупность однотипных потенциалов с различным радиусом взаимодействия с последующим переходом к пределу бесконечного радиуса, рассмотрим с этой точки зрения систему одноатомных молекул с потенциалом $\Phi(\mathbf{q})$, не содержащим твердой сердцевины [10]. Вместо этого, мы будем предполагать, что

$$\int_{\mathbb{R}^3} |\Phi(\mathbf{q})| d\mathbf{q} < \infty. \quad (5)$$

Однако для того, чтобы потенциал такого типа не приводил к появлению термодинамической неустойчивости, мы потребуем, согласно результату работы [11], чтобы

$$\nu = \int_{\mathbb{R}^3} \Phi(\mathbf{q}) d\mathbf{q} > 0. \quad (6)$$

В процессе исследования мы будем пользоваться следующими выражениями для коэффициентов $c_n, n \in \mathbb{N}$, указанными в работе [3] и найденными прямым вычислением в нашей работе [12]:

$$c_n = -\frac{(n-1)\gamma_n(T)}{n(n-2)!}, \quad n \geq 2, \quad (7)$$

где $\gamma_n(T)$ определяются формулой, аналогичной (4):

$$\gamma_n(T) = \frac{1}{V} \int_{\Omega^n} \sum_{\Gamma_n}^* \prod_{\{i,j\} \in \Psi} (e^{-\Phi(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j)/T} - 1) d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_n, \quad (8)$$

но, в отличие от нее, суммирование в формуле (8) должно производиться по всем графикам Майера без вершин сочленения, которые в работе [13] называются также блоками.

В этой работе мы будем считать, следуя основной идее работ [6], что потенциал взаимодействия $\Phi(\mathbf{q})$ заменяется посредством явного введения параметра λ , который по своему физическому смыслу является обратным радиусом взаимодействия, на следующий $\lambda^3 \Phi(\lambda \mathbf{q})$. Тогда параметр λ входит в выражение для каждого из коэффициентов $\beta_n(T), \gamma_n(T), c_n$, и поэтому мы будем записывать их в виде $\beta_n(T, \lambda), \gamma_n(T, \lambda), c_n(\lambda)$, соответственно. Целью вычислений в этой работе является нахождение асимптотического выражения уравнения состояния на основе вириального разложения (1) при стремлении радиуса взаимодействия к бесконечности $\lambda \rightarrow 0$.

2. Асимптотическая формула для коэффициентов $\gamma_n(T)$ при $\lambda \rightarrow 0$

Формулы для коэффициентов c_j , которые выражают их через групповые интегралы $\beta_j, j \in \mathbb{N}$, справедливы для любого линейного размера сосуда, содержащего газ. Однако так как реально эти линейные размеры намного превосходят среднее расстояние между атомами газа, то в статистической механике основной интерес представляет их асимптотические выражения при стремлении указанного линейного размера к бесконечности. Такой предельный переход называет-



ся *термодинамическим пределом*. Его точное математическое определение нуждается в уточнении, на котором мы здесь не останавливаемся [3]. Здесь мы будем понимать этот предельный переход в рамках простейшего из возможных его определений. А именно, будем полагать, что система частиц заключена в кубический сосуд с размером L . Тогда предельный переход состоит в неограниченном увеличении $L \rightarrow \infty$. Именно при переходе к термодинамическому пределу $\Omega \rightarrow \mathbb{R}^3$ между коэффициентами β_j и γ_j возникают алгебраические соотношения, которые приводят, в результате, к формуле (7). Они получаются на основе формулы, выражающей вклад в коэффициент $\beta_n(T)$ от фиксированного графика Майера Γ_n с n вершинами через интегралы от выражений, составленных на основе вкладов от графиков Майера без вершин сочленения, которые составляют график Γ_n посредством склеек по его вершинам сочленения. Для получения этой формулы сопоставим каждому связному графу $\Gamma_n = \langle I_n, \Psi \rangle$ с n помеченными вершинами число

$$\beta(\Gamma_n) = \int_{(\mathbb{R}^3)^{n-1}} \left(\prod_{\{i,j\} \in \Psi} U(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j) \right) d\mathbf{Q}_{n-1}, \tag{9}$$

где $d\mathbf{Q}_{n-1} = d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_{n-1}$ и введены функции Урселла [2]:

$$U(\mathbf{q}) = \exp(-\Phi(\mathbf{q})/T) - 1. \tag{10}$$

Если связный граф $\Gamma_n = \langle I_n, \Psi \rangle$ не имеет вершин сочленения, то число $\beta(\Gamma_n)$ будем обозначать посредством $\gamma(\Gamma_n)$. Тогда формулы связи коэффициентов $\beta_n(T)$ с коэффициентами $\gamma_l(T)$, $l = 2 \div n$ получаются на основе следующего утверждения.

Теорема 1. Пусть связный граф Γ_n склеен из блоков $\Gamma^j = \langle V_j, \Psi_j \rangle$, $j = 1 \div s$, $s > 1$ по непустому множеству $\bigcup_{\{i,j\} \in I_s^{(2)}} (V_i \cap V_j)$ вершин сочленения, где $\Psi_i \cap \Psi_j = \emptyset$ и каждое пересечение $V_i \cap V_j$ либо одноэлементно, либо пусто. Тогда имеет место формула

$$\beta(\Gamma) = \prod_{j=1}^s \gamma(\Gamma^j). \tag{11}$$

Доказательство проводим индукцией по s . При $s = 1$ формула (11) имеет место по определению, $\gamma(\Gamma_n) = \beta(\Gamma_n)$. Заметим теперь, что из определения (9) следует, что в том случае, когда фиксируется некоторая вершина графа Γ_n (не ограничивая общности можно считать, что таковой является вершина с номером n), то число $\beta(\Gamma_n)$ выражается формулой

$$\beta(\Gamma_n) = \int_{(\mathbb{R}^3)^{n-1}} \left(\prod_{\{j,n\} \in \Psi} U(\mathbf{q}_j) \right) \left(\prod_{\{i,j\} \in \Psi, j \neq n} U(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j) \right) d\mathbf{Q}_{n-1}, \tag{12}$$

которая получается после замены переменных $\mathbf{q}_k - \mathbf{q}_n \Rightarrow \mathbf{q}_k$, $k = 1 \div n-1$ в формуле (9).

Пусть формула (11) верна для какого-то значения s числа блоков в графе Γ_n . Рассмотрим теперь любой связный граф Γ_n , в котором имеется $s+1$ блок и пусть, не ограничивая общности, n -я вершина является вершиной сочленения. Тогда существует блок $\bar{\Gamma}^{s+1} = \langle V_{s+1}, \bar{\Psi}_{s+1} \rangle$ в этом графе, который содержит эту вершину, $n \in V_{s+1}$, и имеет место следующая формула склейки графа Γ_n [13]:

$$\Gamma_n = \Gamma'_n \vee \bar{\Gamma}^{s+1}, \tag{13}$$

где $\Gamma'_n = \langle V', \Psi' \rangle$, $V' \cap V_{s+1} = \{n\}$, $\Psi' \cap \bar{\Psi}_{s+1} = \emptyset$.

Запишем формулу (12) в виде



$$\beta(\Gamma_n) = \int_{(\mathbb{R}^3)^{|V'|}} \left(\prod_{\{i,j\} \in \Psi'} U(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j) \right) \left(\prod_{k \in V' \setminus \{n\}} d\mathbf{q}_k \right) \int_{(\mathbb{R}^3)^{|V_{s+1}|}} \left(\prod_{\{i,j\} \in \Psi_{s+1}} U(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j) \right) \left(\prod_{k \in V_{s+1} \setminus \{n\}} d\mathbf{q}_k \right),$$

так как $|V'| - 1 + |V_{s+1}| = n$.

Произведем в первом интеграле из этого произведения замену переменных интегрирования $\mathbf{q}_k - \mathbf{q}_n \Rightarrow \mathbf{q}_k$, $k \in V_{s+1} \setminus \{n\}$. Тогда

$$\begin{aligned} \beta(\Gamma_n) &= \int_{(\mathbb{R}^3)^{|V'|}} \left(\prod_{\{i,j\} \in \Psi'} U(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j) \right) \left(\prod_{k \in V' \setminus \{n\}} d\mathbf{q}_k \right) \times \\ &\times \int_{(\mathbb{R}^3)^{|V_{s+1}|}} \left(\prod_{\{i,n\} \in \Psi_{s+1}} U(\mathbf{q}_i) \right) \left(\prod_{\{i,j\} \in \Psi_{s+1}, j \neq n} U(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j) \right) \left(\prod_{k \in V_{s+1} \setminus \{n\}} d\mathbf{q}_k \right) = \\ &= \int_{(\mathbb{R}^3)^{|V'|}} \left(\prod_{\{i,j\} \in \Psi'} U(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j) \right) \left(\prod_{k \in V' \setminus \{n\}} d\mathbf{q}_k \right) \beta(\mathbf{G}_{s+1}) = \beta(\Gamma') \beta(\Gamma^{s+1}), \end{aligned}$$

где мы воспользовались тем, что после указанной замены переменных интеграл в первом множителе не зависит от \mathbf{q}_n и, следовательно, от переменных интегрирования второго множителя.

Остается воспользоваться определением $\beta(\Gamma^{s+1}) = \gamma(\Gamma^{s+1})$, так как граф Γ^{s+1} не имеет вершин сочленения. Так как граф Γ' имеет s блоков, и поэтому для него справедлива, по предположению индукции, формула (11), то из полученного равенства $\beta(\Gamma_n) = \beta(\Gamma') \gamma(\Gamma^{s+1})$ следует, что для графа Γ_n эта формула также справедлива.

Так как основной заявленной целью работы является вычисление асимптотического представления уравнения состояния при $\lambda \rightarrow 0$, то для его осуществления на основе вириального разложения (1), нужно найти главные члены асимптотик каждого из коэффициентов $\gamma_n(T, \lambda)$ при $\lambda \rightarrow 0$. Перейдем к нахождению этих асимптотических формул. С этой целью найдем асимптотики при $\lambda \rightarrow 0$ каждого из интегралов, связанного с фиксированным графиком Майера без вершин сочленения. Произведем замену переменных интегрирования $\lambda \mathbf{q}_j \Rightarrow \mathbf{q}_j$, $j = 1 \div n-1$. Тогда выражение для фиксированного графика Майера Γ_n без вершин сочленения имеем, на основании формулы (12),

$$\beta(\Gamma_n) = \lambda^{-3(n-1)} \int_{(\mathbb{R}^3)^{|V'|}} \left(\prod_{\{j,n\} \in \Psi} U(\mathbf{q}_j, \lambda) \right) \left(\prod_{\{i,j\} \in \Psi', j \neq n} U(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j, \lambda) \right) d\mathbf{Q}_{n-1}, \quad (14)$$

где, согласно формуле (10),

$$U(\mathbf{q}, \lambda) = \exp(-\lambda^3 \Phi(\mathbf{q})/T) - 1. \quad (15)$$

Главные члены асимптотического разложения для функций Урселла $U(\mathbf{q}, \lambda)$ при $\lambda \rightarrow 0$ имеют вид

$$U(\mathbf{q}, \lambda) = -\lambda^3 (\Phi(\mathbf{q})/T) (1 + o(1)),$$

так как для потенциала $\Phi(\mathbf{q})$ имеет место (5). Тогда

$$\beta(\Gamma_n) = \lambda^{3(l(\Gamma_n) + s_n - n + 1)} \left(-\frac{1}{T} \right)^{l(\Gamma_n)} \int_{(\mathbb{R}^3)^{|V'|}} \left(\prod_{\{j,n\} \in \Psi} \Phi(\mathbf{q}_j) + o(1) \right) \left(\prod_{\{i,j\} \in \Psi', j \neq n} \Phi(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j) + o(1) \right) d\mathbf{Q}_{n-1},$$

где $l(\Gamma_n)$ и $l(\Gamma'_n)$ – числа ребер соответственно в графике Γ_n и графике Γ'_n , который получается из Γ_n вырезанием вершины n с инцидентными ей ребрами, а s_n – степень вершины n . Из этой формулы следует, что графики класса \mathbf{G}_0 с n вершинами, у которых $l(\Gamma'_n) + s_n = n - 1$, приводят к членам асимптотического разложения коэффициентов $\gamma_n(T, \lambda)$, которые не зависят от λ . Первую поправку к этим членам, пропорциональную λ^5 , составляют графики класса \mathbf{G}_1 , у которых



$l(\Gamma'_n) + s_n = n$. Будем считать, что поправку следующего порядка будут составлять графики класса G_2 , для которых $l(\Gamma'_n) + s_n = n + 1$ и т. д., а аналитические выражения, которые сопоставляются каждому графику, независимо от того, к какому классу мы его относим, имеют вид (14). Это означает, что при построении любого из приближений мы не будем раскладывать по степеням малого параметра λ подынтегральное выражение в формуле (14). Каждое из приближений полностью регулируется выбором класса тех графиков, которые учитываются в этом приближении.

3. Приближение длинного радиуса взаимодействия

В этом разделе мы опишем класс G_0 . Это позволит вычислить уравнение состояния $P(\rho, T)$ в нулевом приближении, которое мы будем называть приближением длинного радиуса взаимодействия. Докажем следующее утверждение.

Теорема 2. Класс G_0 состоит из одного связного графика с $n = 2$.

Допустим в классе G_0 имеется график Γ_n с $n > 2$. Этот график является связным и не имеет вершин сочленения. Тогда соответствующий ему график Γ'_n содержит не менее двух вершин. Он является связным, так как в противном случае в графике Γ_n вершина с номером n была бы вершиной сочленения. Более того, график Γ'_n не имеет концевых вершин, так как в противном случае присутствующая в нем концевая вершина должна быть также концевой в исходном графике Γ_n и, следовательно, в графике Γ_n должна находиться вершина сочленения, которой может быть вершина с номером n или какая-либо другая вершина. Так как в графике Γ'_n с $(n - 1)$ -й вершиной нет концевых вершин, то $l(\Gamma'_n) \geq n - 1$. Тогда из уравнения $l(\Gamma'_n) + s_n = n - 1$, определяющего графики класса G_0 , следует $s_n \leq 0$, чего не может быть. Полученное противоречие доказывает, что в классе G_0 могут быть только графики с $n = 2$. Имеется только один такой график с $l(\Gamma_2) = 1$, $\Gamma'_2 = \langle \{1\}, \emptyset \rangle$, $l(\Gamma'_2) = 0$. Поэтому для него выполняется условие, определяющее графики класса G_0 .

В силу доказанной теоремы получаем, что в приближении длинного радиуса взаимодействия $c_n = 0$ при $n > 2$, и поэтому из формул (1), (7) получаем

$$P = \rho T - \frac{T}{2} \gamma_2(T, \lambda) \rho^2, \tag{16}$$

$$\gamma_2(T, \lambda) = \lambda^{-3} \int_{\mathbb{R}^3} [\exp(-\lambda^3 \Phi(\mathbf{q})/T) - 1] d\mathbf{q}. \tag{17}$$

Исследуем полученное уравнение состояния. В том случае, когда при каких-то температурах имеет место $\gamma_2(T, \lambda) > 0$, в этом уравнении появляется область термодинамической неустойчивости, когда $dP/d\rho < 0$. При этом появление равенства $dP/d\rho = 0$ при каком-то значении плотности ρ_* можно интерпретировать как появление точки конденсации. Если значение ρ_* исчезает при какой-то температуре T_* , а именно, когда вириальный коэффициент $\gamma_2(T, \lambda)$ становится отрицательным, то эту температуру можно интерпретировать как критическую. Тогда она определяется уравнением $\gamma_2(T_*, \lambda) = 0$.

При тех температурах, когда имеет место $\gamma_2(T) > 0$ точка максимума $P(\rho, T)$, при изменении ρ , достигается в том случае, если плотность ρ принимает значение $\rho = [\gamma_2(T)]^{-1}$, происходит потеря устойчивости высокотемпературной фазы.

Покажем, что критическая точка существует и единственна. При этом мы будем полагать, что имеется область отрицательности потенциала $\Phi(\mathbf{q})$, но выполняется условие термодинамической устойчивости (6). В этом случае, при всех достаточно малых значениях T , выполняется



$\gamma_2(T, \lambda) > 0$, а при всех достаточно больших T имеет место $\gamma_2(T, \lambda) < 0$. Эти утверждения вытекают непосредственно из формулы (17). При больших T нужно разложить подынтегральное выражение по степеням $1/T$ и удержать два первых слагаемых в разложении экспоненты,

$$\gamma_2(T, \lambda) \sim -\frac{1}{T} \int_{\mathbb{R}^3} \Phi(\mathbf{q}) d\mathbf{q} < 0.$$

Наоборот, при $T \rightarrow 0$ в показателе экспоненты появляется большой параметр $1/T \rightarrow \infty$, и этот интеграл вычисляется методом Лапласа,

$$\gamma_2(T, \lambda) \sim \lambda^{-3} \int_D [e^{\lambda^3 |\Phi(\mathbf{q})|/T} - 1] d\mathbf{q} > 0,$$

где $D = \{\mathbf{q} : \Phi(\mathbf{q}) < 0\}$.

Из приведенных рассуждений следует, что критическая точка существует. Покажем, что она единственна. Положим, $\lambda = 1/T$ в определении (6) функции γ_2 . Продифференцировав по λ ,

$$\frac{d}{d\lambda} \gamma_2(T, \lambda) = - \int_{\mathbb{R}^3} \Phi(\mathbf{q}) \exp(-\lambda^3 \Phi(\mathbf{q})) d\mathbf{q}. \quad (18)$$

Допустим, сначала, что интеграл

$$\int_{|\mathbf{q}| < \delta} \Phi^2(\mathbf{q}) d\mathbf{q} < \infty. \quad (19)$$

Тогда вычислим вторую производную:

$$\frac{d^2}{d\lambda^2} \gamma_2(T, \lambda) = \lambda^3 \int_{\mathbb{R}^3} \Phi^2(\mathbf{q}) \exp(-\lambda^3 \Phi(\mathbf{q})) d\mathbf{q} > 0.$$

Функция $\gamma_2(T, \lambda)$ выпукла по λ . Если интеграл (19) расходится, то приблизим потенциал $\Phi(\mathbf{q})$ последовательностью таких потенциалов, для каждого из которых этот интеграл сходится. Причем такая последовательность потенциалов строится посредством сглаживания потенциала $\Phi(\mathbf{q})$ в достаточно малой окрестности нуля. Тогда каждая из функций $\gamma_2(T, \lambda)$ полученной последовательности является выпуклой по λ . Следовательно, предельная функция, соответствующая настоящему потенциалу $\Phi(\mathbf{q})$ также является выпуклой. На основании утверждения о выпуклости получаем, что функция (18) монотонно возрастает по λ . При $\lambda = 0$ она отрицательна, а при $\lambda \rightarrow \infty$ она эквивалентна функции

$$- \int_D \Phi(\mathbf{q}) \exp(\lambda^3 |\Phi(\mathbf{q})|) d\mathbf{q} > 0.$$

Следовательно, $d\gamma_2(T, \lambda) / d\lambda$ имеет одну нулевую точку на \mathbb{R}_+ . Тогда $\gamma_2(T, \lambda)$ имеет одну экстремальную точку. Следовательно, $\gamma_2(T, \lambda)$ имеет единственный минимум, в котором она отрицательна и выпукла, то есть имеется единственный корень $\gamma_2(T, \lambda) = 0$ относительно λ , и поэтому по T .

4. Приближение первого порядка

В этом разделе мы вычислим поправку к главному приближению при больших значениях параметра λ . Для этого нужно описать класс графиков \mathcal{G}_1 . Граф $\langle I_n, \Psi \rangle$ назовем циклом, если Ψ состоит из такого множества пар $\{i, j\}$, $i, j \in I_n$, у которого каждый номер $k \in I_n$ входит в состав ровно двух из них.

Теорема 3. Класс \mathcal{G}_1 состоит из связных графиков без вершин сочленения с числом вершин $n \geq 3$, которые представляют собой циклы.

□ Графики Γ_n класса \mathcal{G}_1 с n вершинами обладают свойством $l(\Gamma'_n) + s_n = n$. Так как для связных графиков Γ_n без концевых вершин $s_n \geq 2$ и, ввиду того, что $l(\Gamma_n) = l(\Gamma'_n) + s_n$, для этих



графиков выполняется неравенство $n \geq 2 + l(\Gamma'_n)$. Но так как график Γ'_n с $n-1$ вершиной связанный, то $l(\Gamma'_n) \geq n - 2$. Тогда, ввиду произвольности выбранной вершины, получаем, что графиков класса \mathcal{G}_1 степени всех вершин равны 2. При этом для каждого графика Γ_n из этого класса $l(\Gamma'_n) = n - 2$.

Индукцией по числу вершин доказывается, что связные графики $\Gamma'_n = \langle I_{n-1}, \Psi' \rangle$, у которых $l(\Gamma'_n) = n - 2$ и степени вершин не превосходят 2, представляют собой цепочки $\Psi' = \{ \{i_1, i_2\}, \{i_2, i_3\}, \dots, \{i_{n-2}, i_{n-1}\} \}$, $i_j \in I_{n-1}$ и $i_j \neq i_k$ при $j \neq k$. При этом индукционный шаг строится следующим образом. Так как для любого связного графика Γ'_n с $n-1$ вершиной и без концевой вершины имеет место равенство $s_1 + \dots + s_{n-1} = 2l(\Gamma'_n)$ и так как $l(\Gamma'_n) = n - 2$, то, в нашем случае, когда $s_j \leq 2$, найдется, по крайней мере, две концевых вершины. Отрезая эту вершину от графика Γ'_n , получаем график с числом вершин и числом ребер на 1 меньшими, то есть график того же типа.

Докажем, что справедлива следующая теорема.

Теорема 4. Имеет место равенство $|\mathcal{G}_1| = (n - 1)! / 2$.

□ Вырежем из кольцевого графика Γ_n с n вершинами вершину с номером n . В результате получим график Γ'_n с $(n-1)$ вершиной, который является цепочкой. Сопоставим каждому графику-цепочке $\Gamma'_n = \langle I_{n-1}, \Psi' \rangle$, $\Psi' = \{ \{i_1, i_2\}, \{i_2, i_3\}, \dots, \{i_{n-2}, i_{n-1}\} \}$, $i_j \in I_{n-1}$ и $i_j \neq i_k$ при $j \neq k$ две последовательности $\langle i_1, i_2, \dots, i_{n-1} \rangle$ и $\langle i_{n-1}, \dots, i_2, i_1 \rangle$. Из анализа всех графиков Γ'_n видно, что каждая возможная последовательность (перестановка) из $n-1$ номеров встретится среди всех построенных таким образом последовательностей ровно 1 раз. Так как число всех перестановок над I_{n-1} равно $(n-1)!$, то отсюда получаем, что $(n-1)! = 2|\mathcal{G}_1|$.

Рассмотрим произвольный кольцевой $\Gamma_n = \langle I_n, \Psi \rangle$ с n вершинами, у которого $\Gamma'_n = \langle I_{n-1}, \Psi' \rangle$, с отношением смежности Ψ' , указанном выше. Покажем, что вклад от каждого кольцевого графика с n вершинами в коэффициент $\gamma_n(T, \lambda)$ определяется независимым от выбора конкретного графика выражением

$$\bar{U}_n \equiv \frac{\lambda^3}{(2\pi)^3} \int_{\mathbb{R}^3} [\bar{U}(\mathbf{k}, T)]^n d\mathbf{k}, \tag{20}$$

где $\bar{U}(\mathbf{k}, T)$ – фурье-образ функции Урселла

$$\bar{U}(\mathbf{k}, T) = \int_{\mathbb{R}^3} U(\mathbf{q}, T) \exp(-i(\mathbf{q}, \mathbf{k})) d\mathbf{q}, \tag{21}$$

которая является вещественной ввиду свойства $U(-\mathbf{q}, \lambda) = U(\mathbf{q}, \lambda)$. С этой целью преобразуем заменой нумерации векторов – переменных интегрирования:

$$\begin{aligned} \beta(\Gamma_n) &= \lambda^3 \int_{\mathbb{R}^{3(n-1)}} \left(\prod_{j=1}^{n-2} U(\mathbf{q}_j - \mathbf{q}_{j+1}, \lambda) \right) U(\mathbf{q}_1) U(\mathbf{q}_{n-1}) d\mathbf{Q}_{n-1} = \\ &= \int_{\mathbb{R}^{3(n-1)}} \left(\prod_{j=1}^{n-2} U(\mathbf{q}_j - \mathbf{q}_{j+1}, \lambda) \right) U(\mathbf{q}_1) U(\mathbf{q}_{n-1}) d\mathbf{Q}_{n-1}. \end{aligned}$$

Подставим в подынтегральное выражение фурье-образы:

$$U(\mathbf{q}, \lambda) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\mathbb{R}^3} \bar{U}(\mathbf{k}, \lambda) \exp(i(\mathbf{k}, \mathbf{q})) d\mathbf{k},$$



функций Урселла

$$\begin{aligned} \beta(\Gamma_n) &= \frac{\lambda^3}{(2\pi)^{3n}} \int_{\mathbb{R}^{3n}} \left(\prod_{j=1}^n U(\mathbf{k}_j, \lambda) \right) d\mathbf{k}_1 \dots d\mathbf{k}_n \times \\ &\times \int_{\mathbb{R}^{3(n-1)}} \exp\left(-i \sum_{j=1}^{n-2} (\mathbf{k}_{j+1}, \mathbf{q}_{j+1} - \mathbf{q}_j) + i(\mathbf{k}_1, \mathbf{q}_1) + i(\mathbf{k}_n, \mathbf{q}_{n-1})\right) d\mathbf{Q}_{n-1} = \\ &= \frac{\lambda^3}{(2\pi)^{3n}} \int_{\mathbb{R}^{3n}} \left(\prod_{j=1}^n U(\mathbf{k}_j, \lambda) \right) d\mathbf{k}_1 \dots d\mathbf{k}_n \int_{\mathbb{R}^{3(n-1)}} \exp\left(-i \sum_{j=1}^{n-1} (\mathbf{k}_{j+1} - \mathbf{k}_j, \mathbf{q}_j)\right) d\mathbf{Q}_{n-1} = \\ &= \frac{\lambda^3}{(2\pi)^3} \int_{\mathbb{R}^{3n}} \left(\prod_{j=1}^n U(\mathbf{k}_j, \lambda) \right) \left(\prod_{j=1}^{n-1} \delta(\mathbf{k}_{j+1} - \mathbf{k}_j) \right) d\mathbf{k}_1 \dots d\mathbf{k}_n = \frac{\lambda^3}{(2\pi)^3} \int_{\mathbb{R}^3} [U(\mathbf{k}, \lambda)]^n d\mathbf{k}. \end{aligned}$$

Таким образом, учитывая формулу для числа кольцевых графов, которая дается Теоремой 4, получаем, что

$$\gamma_n(T, \lambda) = \frac{1}{2} (n-1)! \bar{U}_n.$$

Для решения окончательного выражения поправки первого приближения к уравнению состояния главного члена приближения (16) нужно просуммировать, согласно определению (1) и (7), ряд

$$\begin{aligned} -\sum_{n=3}^{\infty} \frac{\gamma_n(T, \lambda)}{n(n-2)!} \rho^n &= -\frac{1}{2} \sum_{n=3}^{\infty} \frac{(n-1)(n-1)!}{n(n-2)!} U_n \rho^n = \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{n=3}^{\infty} \frac{(n-1)^2}{n} \rho^n \frac{\lambda^3}{(2\pi)^3} \int_{\mathbb{R}^{3(n-1)}} [\bar{U}(\mathbf{k}, T)]^n d\mathbf{k} = \\ &= -\frac{\lambda^3}{2(2\pi)^3} \int_{\mathbb{R}^{3(n-1)}} \sum_{n=3}^{\infty} \frac{(n-1)^2}{n} \rho^n [\bar{U}(\mathbf{k}, T)]^n d\mathbf{k}. \quad (22) \end{aligned}$$

Необходимо просуммировать при $|w| < 1$ ряд

$$\begin{aligned} \sum_{n=3}^{\infty} \frac{(n-1)^2}{n} w^n &= w^2 \frac{d}{dw} \sum_{n=2}^{\infty} \frac{(n-1)}{n} w^{n-1} - \frac{w^2}{2} = w^2 \frac{d}{dw} \left[\frac{1}{1-w} + \frac{1}{w} \ln(1-w) \right] - \frac{w^2}{2} = \\ &= w \frac{2w-1}{(1-w)^2} - \ln(1-w) - \frac{w^2}{2} \equiv C(w), \end{aligned}$$

который сходится при условии

$$w = \rho |\bar{U}(\mathbf{k}, T)| < 1. \quad (23)$$

Если условие (23) выполняется, то уравнение состояния в рассматриваемом приближении имеет вид

$$P/T = \rho - \frac{\rho^2}{2} \gamma_2(T) - \frac{1}{2} \left(\frac{\lambda}{2\pi} \right)^3 \int_{\mathbb{R}^3} C(\rho \bar{U}(\mathbf{k}, T)) d\mathbf{k}. \quad (24)$$

Заметим, что $\gamma_2(T, \lambda) = \lambda^{-3} \bar{U}(0, T)$. Так как $\bar{U}(\mathbf{k}, T) \rightarrow 0$ при $|\mathbf{k}| \rightarrow \infty$, то при всех плотностях ρ , для которых $\rho > [\gamma_2(T, \lambda)]^{-1} > 0$, обязательно найдутся точки \mathbf{k} , где имеет место $\rho |\bar{U}(\mathbf{k}, T)| = 1$, то есть для всех плотностей, больших той плотности, где происходит потеря устойчивости фазы в нулевом приближении, найденная нами поправка (24) не существует, так как расходуется определяющий ее интеграл. Обратное, вообще говоря, неверно. Поэтому, для того чтобы



найденная нами поправка имела смысл, нужно чтобы потенциал взаимодействия $\Phi(q)$ обладал свойством $\bar{U}(\mathbf{k}, T) < \bar{U}(0, T)$.

5. Заключение

Проведенное исследование показало, что даже в том случае, когда потенциал взаимодействия интегрируем и устойчив, для построения корректных приближений типа длинного радиуса взаимодействия, необходимо вводить понятие «исключенного объема», по аналогии со случаем, когда потенциал взаимодействия имеет твердую сердцевину. При этом линейные размеры исключенного объема не подлежат растяжению при стремлении радиуса взаимодействия к бесконечности.

Список литературы References

1. Майер Дж., Гешперг-Майер М. 1980. Статистическая механика. М.: Мир, 546.
Mayer J.E., Goerpert-Mayer M. 1977. Statistical mechanics. New York: John Wiley & Sons, Inc.
2. Рюэль Д. Статистическая механика. 1971. Строгие результаты. М.: Мир, 368.
3. Гейликман Б.Т. 1954. Статистическая теория фазовых превращений. М.: ГТТЛ, 120.
4. Yang C.N., Lee T.D. 1952. Statistical Theory of Equations of State and Phase Transitions, I. Theory of Condensation. Phys. Rev. 87: 404–409.
5. Dobrushin R.L. 1967. Existence of phase transitions in models of a lattice gas. Proc. V Berk. Symp. Mat. Stat. Prob., VII A, 73–87.
6. Кац М., Uhlenbeck G.E., Hammer P.C. 1963. On the Van der Waals theory of the vapor-liquid equilibrium. I. Discussion of a one-dimensional model, II. Discussion of the distribution functions, III. Discussion of the critical region. Journal of Mathematical Physics. 4. 2.: 216-228. 1963. 4. 2.: 229-247. 1964. 5. 1. :P. 60-74. (Кац М., Уленбек Г.Е., Хеммер П.К. 1965. Теория Ван-дер-Ваальса о равновесии между газом и жидкостью в кн. Кац М. Вероятность и смежные вопросы в физике. М.: Мир, 408).
7. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. 1976. Теоретическая физика т.V. Статистическая физика, часть 1. М.: Наука, 584.
8. Вакс В.Г., Ларкин А.И., Пикин С.А. 1966. О методе самосогласованного поля при описании фазовых переходов. ЖЭТФ. 51.: 361.
9. Вакс В.Г., Ларкин А.И., Пикин С.А. 1967. Термодинамика идеального ферромагнетика. ЖЭТФ. 53.: 281.
10. Добрушин Р.Л. Гиббсовские случайные поля для частиц без твердой сердцевины. 1970. Теорет. и матем. физика. 4, No1.: 101–118.
11. Добрушин Р.Л. Исследование условий асимптотического существования конфигурационного интеграла распределения Гиббса. 1964. Теория вероятностей и ее применения. 9.: 626–643.
12. Данилова Л.П., Вирченко Ю.П. 2017. О вириальном разложении уравнения состояния одноатомных газов. Белгородский государственный университет Научные ведомости. Математика и Физика. 6(255); 46: 138-140.
Danilova L.P., Virchenko Yu.P. 2017. About virial expansion of monatomic gases state equation. Belgorod State University Scientific Bulletin. Mathematics & Physics. 6(255); 46: 138-140.
13. Вирченко Ю.П., Остапенко Л.П. 2016. Задачи перечисления графов с помеченными вершинами. Белгородский государственный университет Научные ведомости. Математика и Физика. 27(248); 45: 150-180.
Virchenko Yu.P., Ostapenko L. P. 2016. Enumeration problems of graphs with labeled vertices. Belgorod State University Scientific Bulletin. Mathematics & Physics. 27(248); 45: 150-180.