Доклады Академии Наук СССР
1949. Том LXVI, № 3

МАТЕМАТИКА

Член-корреспондент АН СССР Н. Н. БОГОЛЮБОВ и Б. И. ХАЦЕТ

О НЕКОТОРЫХ МАТЕМАТИЧЕСКИХ ВОПРОСАХ ТЕОРИИ СТАТИСТИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

1°. Как известно, для получения точных термодинамических соотношений на основе статистической механики необходимо произвести в рассматриваемой системе предельный переход к бесконечному числу степеней свободы. В этой связи представляется интересным изучить с математической точки зрения предельный переход в системах, подчиняющихся каноническому закону распределения, при неограниченном возрастании числа степеней свободы и при тех или иных предположениях относительно параметров системы и характера взаимодействия частиц. В частности, для теории уравнения состояния реальных газов весьма существенное значение имеет изучение предельных соотношений, возникающих в системах с центральными короткодействующими межмолекулярными силами при неограниченном увеличении числа частиц N, сопровождаемом пропорциональным возрастанием объема V_N ($V_N = vN$, $v = \text{const}$) и равномерным отходом на бесконечность граничной поверхности.

До недавнего времени при рассмотрении реальных газов ограничивались весьма грубым учетом одних лишь бинарных взаимодействий, пренебрегая без достаточного обоснования взаимодействиями высших порядков. В первой же работе ([1]), посвященной точной теории реальных газов, обнаружились серьезные математические трудности, связанные с этим кругом вопросов. В последнее десятилетие строгое исследование реальных газов привлекло внимание ряда физиков, особенно в связи с попыткой построения статистической теории конденсации.

Однако работы ([1-4]) и ряда других авторов, посвященные изучению асимптотического поведения конфигурационного интеграла реальных газов, не дают строгого решения вопроса, поскольку они содержат различные предположения, не доказанные авторами. Методы, примененные в этих работах, связаны с весьма сложными комбинаторными рассуждениями и, повидимому, не допускают простого подхода к проблеме их математического обоснования.

В 1946 г. Н. Н. Боголюбовым ([5]) был развит общий метод отыскания предельных функций распределения равновесных систем в виде формальных разложений по степеням малого параметра (позволяющий, в частности, весьма просто получить результаты теории реальных газов Урселла — Майера), а также были намечены пути для строго математического обоснования этого метода. В настоящей заметке излагаются результаты, полученные в развитие содержавшихся там замечаний для некоторых частных случаев.

2°. Мы будем рассматривать последовательности функций распределения $\{F_s^{(N)}(q_1, \ldots, q_s;\ V_N)\}$ ($N = 1,\ 2, \ldots;\ s = 1, \ldots,\ N$) для систем указанного типа, предполагая, ради упрощения формул, что частицы, составляющие систему, тождественны и что положение каждой из них вполне определяется заданием трех декартовых координат $q = \{q^{(1)}, q^{(2)}, q^{(3)}\}$. Тогда, как известно,

$$F_s^{(N)} = \frac{V^s}{Q(N, V_N)} \int\limits_{V_N} \cdots \int\limits_{V_N} \exp\left\{-\frac{1}{\theta} \sum_{(1 \leqslant i < j \leqslant N)} \Phi(|q_i - q_j|)\right\} dq_{s+1} \cdots dq_N$$

где $\Phi(r)$ — потенциал попарного взаимодействия частиц, а $Q(N, V_N)$ — конфигурационный интеграл системы; области V_N можно представлять себе сферами объема vN.

Теорема 1. *Если выполнены условия:*

1) *существует такое r_0, что $\Phi(r) = \infty$ при $0 < r < r_0$;*
2) *$\Phi(r)$ непрерывна в интервале (r_0, ∞), причем $\Phi(r_0 + 0) = \infty$;*
3) *существует положительное число γ такое, что*

$$\lim_{r \to \infty} r^{3+\gamma} \,|\, \Phi(r) \,|\, = 0;$$

4) $\displaystyle\frac{4\pi}{v} \int\limits_0^\infty |\, f(r) \,|\, r^2 dr < 1; \; f(r) = e^{-\Phi(r)/\theta} - 1,$

то семейство функций распределения $\{F_s^{(N)}(q_1, \ldots, q_s; V_N)\}$ при всяком фиксированном s является компактным в том смысле, что из любой бесконечной совокупности функций $\{F_s^{(N)}\}$ можно выделить последовательность, сходящуюся равномерно в произвольной замкнутой области изменения $q_1, \ldots, q_s$.

Для систем предельных функций распределения, существование которых утверждается теоремой 1, имеет место следующая

Теорема 2. *Если выполнены условия теоремы 1 и, кроме того, условия:*

5) *$\Phi(r)$ непрерывно дифференцируема в интервале (r_0, ∞);*

6) $\displaystyle\int\limits_{r_0}^\infty r^2 \,|\, f'(r) \,|\, dr < \infty,$

то всякая система предельных функций, к которым стремятся $F_s^{(N)}$ одновременно для всех s при $N \to \infty$ по соответствующей подпоследовательности, является решением системы уравнений

$$\frac{\partial F_s}{\partial q_i^{(\alpha)}} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial W_s}{\partial q_i^{(\alpha)}} F_s + \frac{1}{\theta v} \int\limits_{E'} \frac{\partial \Phi(|q_i - q_{s+1}|)}{\partial q_i^{(\alpha)}} F_{s+1} dq_{s+1} = 0^*;$$

$$W_s = \sum_{(1 \leqslant i < j \leqslant s)} \Phi(|q_i - q_j|), \tag{1}$$

$$s = 1, \ldots; \quad i = 1, \ldots, s; \quad \alpha = 1, 2, 3,$$

в той части пространства $q_1, \ldots, q_s$, в которой $|q_i - q_j| > r_0$ $(1 \leqslant i < j \leqslant s)$.

Из физических соображений ясно, что в общем случае нельзя утверждать однозначность предельных функций распределения.

---

* $\int\limits_{E'}$ обозначает интеграл по всему пространству изменения q_{s+1} за исключением сферы $|q_i - q_{s+1}| \leqslant r_0$.

3°. Для достаточно разреженных систем, при несколько иных предположениях относительно потенциальной функции $\Phi(r)$, доказывается следующее предложение об единственности предельных функций распределения и о характере их зависимости от плотности.

Теорема 3. *Пусть выполнены условия:*

1') $\Phi(r) \geqslant 0, \; 0 < r < \infty$;

2') $\Phi(r)$ *непрерывно дифференцируема в интервале* $(0, \infty)$;

3') $\int\limits_0^\infty r^3 \, | f'(r) | \, dr < \infty$,

а также условия 3 и 4 теоремы 1.

Тогда при достаточно малых плотностях $1/v$ *существуют для всех* s *пределы*

$$\lim_{N \to \infty} F_s^{(N)}(q_1, \ldots, q_s; \; V_N) = F_s(q_1, \ldots, q_s; \; v),$$

причем F_s *образуют решение системы интегральных уравнений**

$$F_s = (zv)^s F_s^0 \left[1 + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} \frac{1}{v^k} \int \cdots \int F_k \prod_{j=1}^{k} \{ \varphi_{q_1 \ldots q_s}(q_j^*) \, dq_j^* \} \right];$$

$$F_s^0 = \exp\left(-\frac{W_s}{\theta} \right); \quad \varphi_{q_1 \ldots q_s}(q^*) = e^{-\frac{1}{\theta} \sum\limits_{l=1}^{s} \Phi(|q_l - q^*|)} - 1 \tag{2}$$

и являются аналитическими функциями от плотности в некоторой окрестности точки $1/v = 0$.

Заметим, что в основе обычно применяемого при исследовании разреженных газов метода отбрасывания членов с высшими степенями плотности по существу лежит предположение о том, что предельные функции распределения допускают асимтотическое разложение по степеням плотности. Таким образом, для систем с чисто отталкивательными силами обоснование этого метода следует из теоремы 3.

Исходя из системы интегральных уравнений (2), можно доказать следующее важное свойство предельных функций распределения $F_s(q_1, \ldots, q_s)$.

Разобьем переменные $q_1, \ldots, q_s$ *на* l *групп без общих элементов и совершим предельный переход при условиях:*

$$| q_i^{(\nu)} - q_j^{(\mu)} | \to \infty, \; \nu \neq \mu;$$

$$| q_i^{(\nu)} - q_j^{(\nu)} | \; \text{фиксированы.}$$

Тогда

$$\lim F_s(q_1, \ldots, q_s) = F_{m_1}(q_1^{(1)}, \ldots, q_{m_1}^{(1)}) \ldots F_{m_l}(q_1^{(l)}, \ldots, q_{m_l}^{(l)}); \quad \sum_{j=1} m_j = s.$$

4°. Теоремы 1, 2 и 3 вместе с указанным свойством предельных функций распределения могут служить обоснованием (для случая неотрицательного потенциала $\Phi(r)$) упомянутого метода ([5]) отыскания предельных функций распределения для газов в виде решений систе-

---

* Система уравнений (2) была формальными методами получена Майером и Монтроллем ([6]).

мы (1), допускающих разложение по степеням плотности и удовлетворяющих условиям:

$$\lim_{V\to\infty}\frac{1}{V}\int\limits_V F_1(q)\,dq = 1;\qquad \lim_{V\to\infty}\frac{1}{V}\int\limits_V F_{s+1}(q_1,\ldots,q_{s+1})\,dq_{s+1} =$$

$$= F_s(q_1,\ldots,q_s);$$

$$\left| F_s(q_1,\ldots,q_s) - \prod_{j=1}^{s} F_1(q_j) \right| \to 0,\qquad |q_i - q_j| \to \infty.$$

Условия 2—6, которым была подчинена потенциальная функция $\Phi(r)$, представляются нестеснительными с физической точки зрения для систем рассматриваемого типа. Требование 1 наличия у частиц некоторого „радиуса непроницаемости" фактически используется в большинстве работ по теории уравнения состояния газов и может быть в известной мере оправдано чрезвычайно быстрым возрастанием отталкивательных сил при сближении частиц. Наиболее ограничительным является предположение $\Phi(r) \geqslant 0$; хотя оно часто вводится при исследовании газов при достаточно высоких температурах, представляется весьма желательным освободиться от него и обобщить теорему 3 на случай системы с потенциалом леннард-джонсовского типа. Однако это обобщение требует существенного улучшения используемых оценок, что, повидимому, сопряжено со значительными математическими трудностями.

Поступило
25 III 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] H. Ursell, Proc. Cambr. Phil. Soc., **23**, 685 (1927). [2] J. Mayer, J. Chem. Phys., **5**, 67 (1937). [3] M. Born and K. Fuchs, Proc. Roy. Soc., A, **166**, 391 (1938). [4] B. Kahn and G. Uhlenbeck, Phys., **5**, No. 5, 399 (1938). [5] Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, М., 1946. [6] J. Mayer and E. Montroll, J. Chem. Phys., **9**, No. 1, 2 (1941).