УДК 517.9+531.19+530.145

О. Л. Ребенко, В. А. Болух

Про нову форму запису розкладів Майєра

(Представлено членом-кореспондентом НАН України А. Г. Нікітіним)

Розглянуто нескінченну систему точкових частинок у рамках класичної статистичної механіки. Побудовано нові розклади для термодинамічних потенціалів статистичної механіки, які дають можливість покращити радіус збіжності розкладів Майєра.

Ключові слова: термодинамічні потенціали, разклад Майєра.

Дослідження термодинамічних потенціалів є основним математичним засобом для розуміння природи фазових переходів у системах взаємодіючих частинок. Математичні аспекти дослідження нескінченних систем точкових частинок описані в роботах [1–3]. У цій роботі запропонована нова форма запису розкладів Майєра для термодинамічних потенціалів нескінченних систем статистичної механіки. Ідея полягає в тому, щоб розділити додатну і від'ємну частини потенціалу взаємодії між частинками і побудувати розклад тільки за функціями Урселла від'ємної частини, яка інтегрується за мірою Гіббса, що визначається додатною частиною потенціалу. Такий запис дає можливість покращити радіус збіжності розкладів Майєра і дослідити деякі нові властивості термодинамічних потенціалів.

1. Простори конфігурацій системи частинок та їх взаємодія. Визначимо простір конфігурацій (множину положень частинок) в $\mathbb{R}^d$ як множину локально скінченних підмножин:

$$\Gamma = \Gamma_{\mathbb{R}^d} := \{\gamma \subset \mathbb{R}^d \big| |\gamma \cap \Lambda| < \infty, \qquad \text{для всіх} \qquad \Lambda \in \mathcal{B}_c(\mathbb{R}^d)\}, \tag{1}$$

де $|A| := \mathrm{card}\{A\}$ — кількість точок множини A, а через $\mathcal{B}_c(\mathbb{R}^d)$ будемо позначати систему всіх обмежених борелівських множин в $\mathbb{R}^d$. Позначимо через Γ_0 і Γ_Λ множини скінченних конфігурацій відповідно в $\mathbb{R}^d$ і в $\Lambda \in \mathcal{B}_c(\mathbb{R}^d)$, а через σ — міру Лебега на $(\mathbb{R}^d, \mathcal{B}(\mathbb{R}^d))$. Мірою Лебега–Пуассона будемо називати σ-скінченну міру λ_σ на Γ_0, яка визначається формулою

$$\int\limits_{\Gamma_0} F(\gamma)\lambda_{z\sigma}(d\gamma) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{n!} \int\limits_{\mathbb{R}^d} \ldots \int\limits_{\mathbb{R}^d} F(\{x_1, \ldots, x_n\})\sigma(dx_1)\ldots\sigma(dx_n) =$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{n!} \int\limits_{\mathbb{R}^d} \ldots \int\limits_{\mathbb{R}^d} F_n(x_1, \ldots, x_n) dx_1 \ldots dx_n, \tag{2}$$

для всіх вимірних функцій $F = \{F_n\}_{n\geqslant 0}$, $F_n \in L^1(\mathbb{R}^{dn})$. Звуження міри λ_σ на $\mathcal{B}(\Gamma_\Lambda)$ ми також будемо позначати $\lambda_\sigma \equiv \lambda_\sigma^\Lambda$, але всі інтеграли за простором $\mathbb{R}^d$ треба замінити інтегралами за Λ.

Потенціальну енергію довільної конфігурації $\gamma \in \Gamma_0$ для частинок, взаємодію яких описує парний потенціал ϕ, записують таким чином:

$$U(\gamma) = U_\phi(\gamma) := \sum_{\{x,y\}\subset\gamma} \phi(|x-y|) := \sum_{\{x,y\}\subset\gamma} \phi_{xy}. \tag{3}$$

Будемо розглядати мінімальні обмеження на потенціал ϕ: *стійкість* і *регулярність* (див., наприклад, [1, §§3.1–3.2]), а його графічне зображення буде мати вигляд потенціалу Ленарда–Джонсона.

Позначимо також через a_0 відстань, для якї $\phi(a_0) = 0$.

2. Термодинамічні потенціали. Термодинамічні потенціали визначають основні макроскопічні характеристики системи: тиск, вільну енергію тощо. Аналітично ці характеристики визначаються за допомогою статистичних сум великого та малого статистичних ансамблів $Z_\Lambda(z,\beta)$ і $Z_\Lambda^{(N)}(v,\beta)$:

$$Z_\Lambda(z,\beta) = \int\limits_{\Gamma_\Lambda} e^{-\beta U(\gamma)} \lambda_{z\sigma}(d\gamma) = \sum_{N\geqslant 0} z^N \int\limits_{\Gamma_\Lambda^{(N)}} e^{-\beta U(\gamma)} \lambda_{z\sigma}(d\gamma) = \sum_{N\geqslant 0} z^N Z_\Lambda^{(N)}(v,\beta), \tag{4}$$

де z — активність, v — питомий об'єм (об'єм, що припадає на одну частинку) і $\beta = 1/kT$ — обернена температура системи, такими формулами:

$$f(v,\beta) = -kT \lim_{\substack{N,V\to\infty \\ V/N\to v}} \frac{1}{N} \log Z_\Lambda^{(N)}(v,\beta), \tag{5}$$

$$p(z,\beta) := kT \lim_{\Lambda\uparrow\mathbb{R}^d} \frac{1}{V} \log Z_\Lambda(z,\beta). \tag{6}$$

3. Побудова розкладів Майєра. Стандартною процедурою є зображення експоненти у виразі (4) у вигляді:

$$e^{-\beta U(\gamma)} = \begin{cases} 1, & \text{для} \quad |\gamma| = 0 \vee 1, \\ \prod\limits_{\{x,y\}\subset\gamma} (C_{xy}+1), & \text{для} \quad |\gamma| \geqslant 2. \end{cases} \tag{7}$$

де $C_{xy} := e^{-\beta\phi_{xy}} - 1$, і запис її за допомогою функцій Урсела $\Phi^T(\gamma)$ (див., наприклад, [1, п. 4.4.2]):

$$e^{-\beta U(\gamma)} = \sum_{k=1}^{|\gamma|} \sideset{}{^*}\sum_{\{\gamma_1,\ldots,\gamma_k\}\subset\gamma} \Phi^T(\gamma_1)\ldots\Phi^T(\gamma_k), \tag{8}$$

де сума з зірочкою означає підсумовування за усіма розбиттями множини γ на k непорожніх множин, які не перетинаються між собою:

$$\bigcup_{j=1}^{k} \gamma_j = \gamma, \qquad \gamma_i \bigcap \gamma_j = \varnothing \qquad \text{для всіх} \qquad i \neq j, \qquad \gamma_i \neq \varnothing, \qquad i,j \in \{1,\ldots,k\}. \tag{9}$$

Тоді велику статистичну суму $Z_\Lambda(z,\beta)$ можна записати у вигляді

$$Z_\Lambda(z,\beta) = e^{\int\limits_{\Gamma_\Lambda} \Phi^T(\gamma)\lambda_{z\sigma}(d\gamma)}. \tag{10}$$

Після підстановки виразу (10) у формулу (6) і з урахуванням визначення міри λ_σ (2) отримаємо відомий розклад тиску за степенями активності.

Для побудови розкладу, який ми хочемо розглянути в цій роботі, скористаємося вищенаведеною процедурою тільки для експоненти від енергії, яка враховує лише від'ємну частину потенціалу ϕ^- ($\phi = \phi^+ + \phi^-$), і запишемо її у вигляді

$$e^{-\beta U^-(\gamma)} = \sum_{\eta\subset\gamma} \widetilde{F}(\eta), \qquad \widetilde{F}(\varnothing) = 1, \tag{11}$$

$$\widetilde{F}(\eta) = \sum_{k=1}^{|\eta|} \sum_{\{\eta_1,\ldots,\eta_k\}\subset\eta}^{*} F(\eta_1)\ldots F(\eta_k), \tag{12}$$

$F(\{x\}) = 0$ і $F(\eta) = \Phi_-^T(\eta)$ для $|\eta| \geqslant 2$, а вираз для $\Phi_-^T(\eta)$ відрізняється від функцій Урсела $\Phi^T(\eta)$ тим, що в кожному зв'язному графі, внесок якого входить у визначення $\Phi_-^T(\eta)$, аналітичний вираз C_{xy}, який відповідає кожній лінії графа, треба замінити на функції $C_{xy}^- := e^{-\beta\phi_{xy}^-} - 1$. Тоді велика статистична сума набуває вигляду

$$Z_\Lambda(z,\beta) = Z_\Lambda^{(+)}(z,\beta) \int\limits_{\Gamma_\Lambda} \sum_{\eta\subset\gamma} \widetilde{F}(\eta)\mu_\Lambda^+(d\gamma), \tag{13}$$

де μ_Λ^+ — міра Гіббса в Λ, яка відповідає взаємодії ϕ^+. До правої частини рівності (13) застосуємо формулу (див., наприклад, [4])

$$\int\limits_{\Gamma_\Lambda} \sum_{\eta\subset\gamma} \widetilde{F}(\eta)\mu_\Lambda^+(d\gamma) = \int\limits_{\Gamma_\Lambda} \widetilde{F}(\eta)\rho^{(+)}(\eta)\lambda_\sigma(d\eta), \tag{14}$$

де $\rho^{(+)}(\eta)$ — сім'я кореляційних функцій, які відповідають взаємодії ϕ^+. Враховуючи вигляд функції $\widetilde{F}(\eta)$ в (12), підінтегральний вираз в (14) зобразимо у вигляді:

$$\sum_{k=1}^{|\eta|} \sum_{\{\eta_1,\ldots,\eta_k\}\subset\eta}^{*} F(\eta_1)\ldots F(\eta_k)\rho^{(+)}(\eta) = \sum_{k=1}^{|\eta|} \sum_{\{\eta_1,\ldots,\eta_k\}\subset\eta}^{*} X(\eta_1)\ldots X(\eta_k), \tag{15}$$

де функції X визначаються з рівняння (15) методом математичної індукції:

$$X(\eta) = \sum_{k=1}^{|\eta|} \sum_{\{\eta_1,\ldots,\eta_k\}\subset\eta}^{*} F(\eta_1)\ldots F(\eta_k)\rho^{(+),T}(\eta_1,\ldots,\eta_k \mid \eta), \tag{16}$$

де $\rho^{(+),T}(\eta_1,\ldots,\eta_k \mid \eta)$ — *узагальнені зв'язні кореляційні функції* [5], які відповідають взаємодії ϕ^+. Вони визначаються як звичайні зв'язні кореляційні функції по відношенню до підмножин $\eta_1,\ldots,\eta_k$ конфігурації η, тобто є звичайними зв'язними кореляційними функціями у випадку, коли кожна з підмножин $\eta_1,\ldots,\eta_k$ містить по одній точці. Враховуючи (15) і теорему 2.1 роботи [6], отримуємо рівність

$$\int\limits_{\Gamma_\Lambda} \widetilde{F}(\eta)\rho^{(+)}(\eta)\lambda_\sigma(d\eta) = e^{\int\limits_{\Gamma_\Lambda\setminus\{\varnothing\}} X(\gamma)\lambda_{z\sigma}(d\gamma)}. \tag{17}$$

Згідно з формулами (13)–(17) та визначеннями (6) отримаємо розклад тиску за степенями z:

$$p(z,\beta) := p^{(+)}(z,\beta) + kT\sum_{n=2}^{\infty}\frac{z^n}{n!}\int\limits_{\mathbb{R}^d}\dots\int\limits_{\mathbb{R}^d} X_n(x_1,\dots,x_n)\,dx_2\dots dx_n. \tag{18}$$

Збіжність розкладу (18) випливає з оцінок функцій $\rho^{(+),T}(\eta_1,\dots,\eta_k \mid \eta)$(див. [5]) і внесків $F(\eta)$ зв'язних графів, побудованих за допомогою функцій C^-_{xy}, вирішальною властивістю яких є умови

$$C^-_{xy} = 0 \qquad \text{при} \qquad |x-y| \leqslant a_0 \qquad \text{і} \qquad C^-(\beta,a_0) = \int\limits_{\mathbb{R}^d} C^-_{0x}dx < \infty. \tag{19}$$

Цитована література

1. *Ruelle D.* Statistical Mechanics: Rigorous results. – New York; Amsterdam: Benjamin, 1969. – 219 p.
2. *Minlos R. A.* Introduction to Mathematical Statistical Physics. – Providence, R. I.: AMS, 1999. – 103 p. – (University Lecture Series; Vol. 19).
3. *Petrina D. Ya., Gerasimenko V. I., Malyshev P. V.* Mathematical foundations of classical statistical mechanics. – London; New York: CRC Press, 2002. – 352 p.
4. *Lenard A.* States of classical statistical mechanical systems of infinitely many particles. II // Arch. Ration. Mech. Anal. – 1975. – **59**. – P. 241–256.
5. *Duneau M., Iagolnitzer D., Souillard B.* Decrease Properties of Truncated Correlation Functions and Analyticity Properties for Classical Lattices and Continuous Systems // Commun. Math. Phys. – 1973. – **31**. – P. 191–208.
6. *Boluh V. A., Rebenko A. L.* An exponential representation for some integrals with respect to Lebesgue-Poisson measure // Methods Funct. Anal. and Topol. – 2014. – **20**, No 2. – P. 186–192.

References

1. *Ruelle D.* Statistical Mechanics: Rigorous results, New York; Amsterdam: Benjamin, 1969.
2. *Minlos R. A.* Introduction to Mathematical Statistical Physics, University Lecture Series, Vol. 19, Providence, R.I.; AMS, 1999.
3. *Petrina D. Ya., Gerasimenko V. I, Malyshev P. V.* Mathematical foundations of classical statistical mechanics, London; New York: CRC Press, 2002.
4. *Lenard A.* Arch. Ration. Mech. Anal., 1975, **59**: 241–256.
5. *Duneau M., Iagolnitzer D., Souillard B.* Commun. Math. Phys., 1973; **31**: 191–208.
6. *Boluh V. A., Rebenko A. L.* Methods Funct. Anal. and Topol., 2014, **20**, No 2: 186—192.

Інститут математики НАН України, Київ *Надійшло до редакції 04.06.2015*

А. Л. Ребенко, В. А. Болух

О новой форме записи разложений Майера

Институт математики НАН Украины, Киев

Рассмотрена бесконечная система точечных частиц в рамках классической статистической механики. Построены новые разложения для термодинамических потенциалов статистической механики, которые позволяют улучшить радиус сходимости разложений Майера.

Ключевые слова: термодинамические потенциалы, разложение Майера.

A. L. Rebenko, V. A. Boluh

On a new form of the Mayer expansion

Institute of Mathematics of the NAS of Ukraine, Kiev

The infinite system of point particles is considered in the framework of classical statistical mechanics. A new form of the Mayer expansion for thermodynamic potentials of statistical mechanics is presented, which improves the radius of convergence of the previous one.

Keywords: thermodynamic potentials, Mayer expansion.