Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Ю. Г. Рудой, Обобщение теоремы Боголюбова–Зубарева для динамического давления на случай учета сжимаемости, *ТМФ*, 2018, том 194, номер 1, 137–150

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf9391>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением <http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 54.198.67.100

26 апреля 2023 г., 13:40:09

© 2018 г.

Ю. Г. Рудой*

ОБОБЩЕНИЕ ТЕОРЕМЫ БОГОЛЮБОВА–ЗУБАРЕВА ДЛЯ ДИНАМИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА СЛУЧАЙ УЧЕТА СЖИМАЕМОСТИ

Представлены мотивировка, формулировка и модифицированное доказательство теоремы Боголюбова–Зубарева, связывающей давление динамического объекта с его энергией в рамках классического описания, а также получено обобщение этой теоремы на случай учета динамической сжимаемости. В обоих случаях объем объекта вводится в рассмотрение посредством сингулярной добавки к функции Гамильтона физического объекта, что позволяет явно использовать понятие квазисредних Боголюбова уже на динамическом уровне описания. Обсуждается также связь с аналогичным результатом, известным как теорема Гельмана–Фейнмана в рамках квантового описания физического объекта.

Ключевые слова: давление, сжимаемость, функция Гамильтона, каноническое масштабное преобразование, квазисредние, однородные потенциалы.

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf9391>

1. ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что динамические и термодинамические свойства физических объектов (ФО) описываются посредством их энергии, а именно функцией Гамильтона для объектов классической природы и оператором Гамильтона (гамильтонианом) для объектов квантовой природы. Динамика указанных объектов, если рассматривать их как адиабатически изолированные, описывается уравнениями Гамильтона (для классических объектов) и уравнением Шредингера (для квантовых объектов). Соответственно, равновесная термодинамика указанных объектов, если рассматривать их как открытые (например, находящиеся в термостате), описывается статистическим интегралом или суммой, которые вычисляются в рамках вероятностного подхода, основанного на функции распределения Гиббса или матрице плотности фон Неймана.

Однако наряду с указанной хорошо разработанной схемой нередко возникает необходимость в вычислении на динамическом уровне для изолированного объекта

Публикация подготовлена при поддержке Программы РУДН “5-100”.

*Российский университет дружбы народов, Москва, Россия. E-mail: rudikar@mail.ru

ряда других физических величин, например обобщенных сил, в том числе давления. Подобное вычисление основано на том, что функция (оператор) Гамильтона наряду с зависимостью от канонических переменных (координат и импульсов, проекций углового момента и т. п.) содержит, как правило, зависимость от некоторых внешних параметров, например обобщенных координат, в том числе объема объекта. Такая задача обычно не представляет трудностей, поскольку обобщенные координаты входят в функцию (оператор) Гамильтона линейно, однако для важного случая изохорической ситуации, т. е. объекта с фиксированным объемом, ситуация далеко не столь проста. Другим интересным примером является ситуация в квантовой химии, где в низшем (адиабатическом) приближении рассматривается динамика только электронной подсистемы, тогда как массивные ядра считаются неподвижными, а их координаты – заданными внешними параметрами. Именно для этой ситуации Гельман [1] и несколько позднее независимо Фейнман [2] в конце 30-х годов прошлого века сформулировали подход, посредством которого можно вычислять внутримолекулярные взаимодействия (силы); позднее этот подход был назван теоремой Гельмана–Фейнмана (современный обзор этой темы см., например, в [3]).

Что касается объема, то здесь ситуация оказалась значительно сложнее – в первую очередь ввиду существенно нелинейного (более того, сингулярного) характера зависимости энергии от объема. В рамках квантового подхода конечность объема играет роль граничного условия, которое приводит к квантованию энергии, причем объем входит в спектр энергии в качестве s -численного параметра. Фейнман [4] показал (см. § 1 в указанной монографии) возможность введения оператора давления, а пример вычисления собственных значений этого оператора для простого случая свободной частицы в трехмерном прямоугольном “ящике” приведен в [5] (см. гл. 4.8).

Аналогичная задача для классического объекта оказалась существенно более сложной: насколько нам известно, подобная задача была впервые решена Боголюбовым в 40-х годах прошлого века (см. [6], § 1, а также [7]) и лишь спустя 30 лет более полный вывод был опубликован Зубаревым в разделах 5.2 и 5.3 его замечательной монографии [8], что дает основание назвать этот результат теоремой Боголюбова–Зубарева¹⁾. Этот вывод был проведен в рамках микроканонического ансамбля, причем фактически (но в неявной форме) были использованы идеи квазисредних, введенные Боголюбовым [10] (см. также [7]).

В дальнейшем потребовалось обобщить этот результат на случай вычисления не только динамического давления, но и динамической сжимаемости, позволяющей, например, вычислить равновесные флуктуации давления для открытого объекта в термостате. Указанное обобщение было сделано в работе [11], однако ввиду слишком большого объема и разнородности тематики этой работы данный результат, по-видимому, не стал в достаточной мере известен.

Ниже мы приведем краткое и несколько модернизированное изложение как теоремы Боголюбова–Зубарева, так и ее обобщения, основанное на использовании канонического ансамбля и с явным введением понятия квазисредних Боголюбова [10] (см. также [7]). При этом используются оба известных способа введения понятия объема в статистическую механику, а именно кинематический и динамический способы.

¹⁾К сожалению, этот материал не вошел в существенно расширенное переиздание [9] монографии [8].

2. ДАВЛЕНИЕ И СЖИМАЕМОСТЬ КАК КВАЗИДИНАМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ

2.1. Основные определения. Следуя Боголюбову [6], [10] и Зубареву [8], рассмотрим корректное определение давления, а также сжимаемости, которые представляют собой наиболее сложные динамические величины, характеризующие ФО. Однако для связности изложения напомним сначала постановку задачи в целом, имея в виду, что дальнейшее рассмотрение объекта как термодинамического возможно только в том случае, если этот объект является пространственно-ограниченным.

Адиабатически изолированный макроскопический ФО, состоящий из $N \gg 1$ взаимодействующих микрочастиц, является по своей природе чисто динамическим. Описание такого объекта строится с использованием набора динамических переменных (наблюдаемых) $X_V(\Gamma; \{a\})$, где $\{a\} = (a_1, a_2, \dots)$ – совокупность механических параметров (как правило, внешних силовых полей), V – объем, занимаемый данным объектом в конфигурационном пространстве.

Величины $X_V(\Gamma; \{a\})$ определены на фазовом пространстве $\{\Gamma\}$, которое представляет собой совокупность всех физически допустимых значений канонически-сопряженных импульсов $\{p\}$ и координат $\{q\}$ данного объекта. Если какие-либо внешние ограничения отсутствуют (например, объем $V \rightarrow \infty$), то все f импульсов и координат ($\alpha = 1, \dots, f$) каждой из N частиц ($i = 1, \dots, N$) принимают любые из следующих вещественных значений:

$$-\infty < p_i^{(\alpha)} < \infty, \quad -\infty < q_i^{(\alpha)} < \infty. \quad (2.1)$$

Размерности координатной $\{q\}$ и импульсной $\{p\}$ частей $\{\Gamma\}$ одинаковы и равны fN , где $f = 1, 2, 3$ – число трансляционных степеней свободы каждой частицы.

Таким образом, если ФО свободен (все $\{a\} = 0$) и неограничен ($V \rightarrow \infty$), то его функция Гамильтона $H^{(0)}(\Gamma) = H^{(0)}(q, p)$ зависит только от динамических переменных p и q самого объекта. При наличии механических внешних параметров, или обобщенных координат $\{a\}$, вводятся канонически-сопряженные к этим параметрам обобщенные силы $\{A\} = (A_1, A_2, \dots)$:

$$A_k(\Gamma; \{a\}) = -\frac{\partial H(\Gamma; \{a\})}{\partial a_k}. \quad (2.2)$$

Обычно в качестве внешних параметров $\{a\}$ выступают однородные статические силовые поля, которые не зависят от Γ и входят в функцию Гамильтона $H(\Gamma; \{a\})$ линейно:

$$H(\Gamma; \{a\}) = H(\Gamma) - \sum_k a_k A_k(\Gamma), \quad (2.3)$$

тогда сами обобщенные силы $A_k(\Gamma)$ уже не зависят от $\{a\}$, так что для любых k и l справедливо равенство

$$\frac{\partial A_k(\Gamma)}{\partial a_l} = -\frac{\partial^2 H(\Gamma; \{a\})}{\partial a_l \partial a_k} = 0. \quad (2.4)$$

Однако для случая, когда роль внешнего параметра a играет объем объекта V , определения (2.2) и (2.4) сохраняют свой вид лишь формально, поскольку включить объем в функцию Гамильтона в виде (2.3) невозможно; в частности, для функции Гамильтона $H^{(0)}(\Gamma) = H^{(0)}(q, p)$ свободного и неограниченного объекта имеем

тривиальный результат:

$$P^{(0)}(\Gamma) = \frac{\partial H^{(0)}(\Gamma)}{\partial V} = 0, \quad \Psi^{(0)}(\Gamma; a) = \frac{\partial P^{(0)}(\Gamma; a)}{\partial V} = \frac{\partial^2 H^{(0)}(\Gamma; \{a\})}{\partial V^2} = 0. \quad (2.5)$$

2.2. Динамическое и кинематическое введение объема. Таким образом, возникает вопрос о наиболее целесообразном введении объема как экстенсивной обобщенной координаты. Хорошо известно (см., например, [12]), что ограниченный объем, или конфайнмент, можно вводить двумя способами: 1) кинематическим – как связь (ограничение) на значения координат частиц объекта; 2) динамическим – как сингулярное отталкивающее взаимодействие стенки сосуда (непроницаемой для частиц) с любой из этих частиц. В дальнейшем будут использованы оба указанных способа.

Для вывода теоремы Боголюбова–Зубарева и ее обобщения основным является динамический способ введения объема, поскольку именно этот способ позволяет в полной мере использовать введенное Боголюбовым фундаментальное понятие квазисредних; специфика его использования в данном контексте будет подробно описана ниже.

Ограниченность объекта означает наличие у него конечного объема V , который отделяется от внешнего окружения границами, или “стенками”, конфигурация которых для простоты принимается в виде f -мерного кубического “ящика” с ребром L и объемом $V = L^f$. Непроницаемость стенок для частиц с кинематической точки зрения означает, что для данного объекта становится доступной не вся координатная часть $\{q\}$ фазового пространства Γ . Точнее, часть $\{q\}$ разбивается на две области: $\{q\} = \{q\}^{(I)} \oplus \{q\}^{(II)}$, где $\{q\}^{(I)}$ соответствует области внутри “ящика”, а $\{q\}^{(II)}$ – области на поверхности “ящика” или вне его, причем импульсная часть $\{p\}$ остается неизменной.

Тогда для возможных значений p и q при любых i и α вместо (2.1) имеем

$$\begin{aligned} -\infty < p_i^{(\alpha)} < \infty, \quad -\frac{L}{2} < q_i^{(\alpha)} < \frac{L}{2}, \\ \{q_i^{(\alpha)}\} \in \{q\}^{(I)}, \quad L = V^{1/f}, \quad f = 1, 2, 3, \quad 0 < V < \infty. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Динамическая реализация условия (2.6) для координатной части $\{q\}^{(I)}$ фазового пространства достигается посредством включения в функцию Гамильтона внешнего сингулярного потенциала (типа “твердой сердцевины” при упругих соударениях частиц)

$$U_V(q) = \begin{cases} 0, & \text{если все } \{q_i^{(\alpha)}\} \in \{q\}^{(I)}, \\ \infty, & \text{если любая из } \{q_i^{(\alpha)}\} \in \{q\}^{(II)}. \end{cases} \quad (2.7)$$

Имея в виду использование далее метода квазисредних Боголюбова, примем полную функцию Гамильтона ограниченного объекта в виде

$$H_V^{(\varepsilon)}(\Gamma; \{a\}) = H^{(0)}(\Gamma; \{a\}) + \varepsilon U_V(q), \quad (2.8)$$

где $\varepsilon > 0$ – любое положительное число, причем, как будет показано ниже, слагаемое $\varepsilon U_V(q)$ снимает вырождение всей системы “объект+окружение” и обеспечивает содержательную реализацию определений (2.5).

2.3. О подходе квазисредних Боголюбова. Действительно, для свободного и неограниченного $\Phi\mathcal{O}$ в силу однородности конфигурационного пространства имеет место вырождение состояний (при неизменной энергии). Это происходит благодаря инвариантности функции Гамильтона $H^{(0)}(\Gamma) = H^{(0)}(q, p)$ по отношению к любому преобразованию координат $\{q\}$, в том числе отображения друг в друга частей $\{q\}^{(I)}$ и $\{q\}^{(II)}$; очевидно, взаимодействие (2.8) при конечном значении объема V нарушает эту симметрию.

Как показал Боголюбов [10] (см. также [7]), тот или иной вид вырождения состояний присущ многим $\Phi\mathcal{O}$, что приводит к тождественному аннулированию соответствующей физической величины при ее усреднении (например, по Гиббсу). Для получения ненулевых значений этой величины – по крайней мере, в некоторой области значений других физических параметров – необходимо это вырождение снять, что достигается введением внешнего поля, или “источника”, в определенном смысле сопряженного искомой физической величине и пропорционального некоторому множителю $\varepsilon \geq 0$.

Наличие вырождения всегда проявляется в том, что при снятии поля, т. е. в пределе $\varepsilon \rightarrow +0$, возникает отличное от нуля среднее значение искомой вырожденной физической величины, для которой, таким образом, имеет место неаналитическое поведение по параметру ε . Иначе говоря, операции усреднения и предельного перехода по ε , посредством которого вводится бесконечно малый “источник внешнего поля”, не перестановочны между собой, поскольку результат зависит от порядка их проведения.

В целом метод квазисредних Боголюбова представляет собой физически естественную, математически корректную и достаточно универсальную процедуру для широкого класса физических задач с различным характером “вырождения”. Особенность подхода, предложенного ранее Боголюбовым и Зубаревым и далее развитого нами, состоит в том, что процедуру снятия вырождения целесообразно провести еще до усреднения, т. е. на стадии определения (квази)динамических величин (см. ниже). В дальнейшем для простоты будем полагать всюду $\{a = 0\}$.

2.4. Определения давления и сжимаемости в духе квазисредних Боголюбова. Для функции Гамильтона (2.8) определения вида (2.5) с заменой $H^{(0)}(\Gamma)$ на $H_V^{(\varepsilon)}(\Gamma;)$ при конечном значении ε приобретают физический смысл, однако конструктивное вычисление величин (2.5), которые в конечном счете должны зависеть только от внутренних переменных $\{\Gamma\}$ и внешнего параметра V , требует на заключительном этапе вычислений перехода к пределу $\varepsilon \rightarrow 0$ в соответствии с общей идеологией метода квазисредних [10] (см. также [7]).

Таким образом, следуя Боголюбову и Зубареву, целесообразно принять следующие определения квазидинамических величин (помеченных тильдой над символом): для квазидавления

$$\tilde{P}_V^{(0)}(\Gamma) = \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} P_V^{(\varepsilon)}(\Gamma) = \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \left(-\frac{\partial H_V^{(\varepsilon)}(\Gamma)}{\partial V} \right) \quad (2.9)$$

и для квазисжимаемости

$$\tilde{\Psi}_V^{(0)}(\Gamma) = \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \left(-\frac{\partial P_V^{(\varepsilon)}(\Gamma)}{\partial V} \right) = \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \left(-\frac{\partial^2 H_V^{(\varepsilon)}(\Gamma)}{\partial^2 V} \right), \quad (2.10)$$

причем ввиду отсутствия перестановочности операций дифференцирования по объему V и перехода к пределу по $\varepsilon \rightarrow 0$ обычное соотношение (2.5) между P и Ψ не имеет места, т. е.

$$\Psi_V^{(0)}(\Gamma) \neq -\frac{\partial \tilde{P}_V^{(0)}(\Gamma)}{\partial V}. \quad (2.11)$$

Выражения (2.9) и (2.10) естественно называть бароэнергетическими уравнениями состояния, поскольку они связывают между собой квазидинамические величины – давление P и сжимаемость Ψ – с основной энергетической характеристикой ФО – функцией Гамильтона H .

Еще раз подчеркнем, что здесь и всюду ниже речь идет об “уравнениях состояния”, связывающих между собой макроскопические величины, характеризующие ФО на динамическом уровне. В дальнейшем эти уравнения могут быть подвергнуты операции усреднения с введением температуры, после чего они приобретут статус термодинамических (в данном случае – барокалорических) уравнений состояния (подробнее об этом см. [11]).

Как обычно в методе квазисредних, квазидинамические величины $P_V^{(0)}(\Gamma)$ и $\Psi_V^{(0)}(\Gamma)$ полностью определяются лишь видом исходной функции Гамильтона $H^{(0)}(\Gamma)$ для свободного объекта и зависят от внешнего параметра V (или V^2) только как от множителя, но при этом вовсе не зависят от конкретного выбора “возмущения” $U_V(q)$.

Однако ввиду наличия в выражениях (2.8)–(2.10) сингулярного слагаемого $U_V(q)$ из (2.7) прямое вычисление производных по V от полной функции Гамильтона вида (2.8) не является математически корректной операцией и должно быть каким-либо образом “регуляризовано”. Согласно правилам действий с обобщенными функциями (см., например, книгу Владимирова [13]) можно свести дело к вычислению производных от регулярных “носителей”, перейдя от самих обобщенных функций к функционалам для них и используя далее прием интегрирования по частям (подробнее см. ниже раздел 3).

2.5. Классический и квантовый подходы. При классическом описании ФО в качестве подобного регуляризирующего функционала используется статистический интеграл (см. ниже раздел 4)

$$Z^{(\varepsilon)}(\beta, V) = \int d\Gamma e^{-\beta H_V^{(\varepsilon)}(\Gamma)},$$

а при квантовом – среднее значение гамильтониана $\langle q | H_V(\varepsilon) | q \rangle$ по состоянию $|q\rangle$ (см. наш обзор [11]); в обоих случаях сингулярный потенциал $U_V(\Gamma)$ действует как оператор проецирования на состояния объекта с конечным объемом V .

При классическом описании в качестве пространства состояний ФО выбирается координатная часть $\{q\}$ его фазового пространства Γ , а при квантовом – волновые функции $|q\rangle$ ФО в координатном q -представлении в картине Шредингера. Тогда в классическом случае проецирование проводится на внутренний объем “ящика” – конечную область $\{q\}^{(1)}$ всего фазового подпространства $\{q\}$, а в квантовом – на семейство волновых функций $|q\rangle$, удовлетворяющих граничному условию $|q\rangle = 0$ на внутренней поверхности “ящика”.

Поясним эти формальные представления физическими соображениями. В чисто классическом случае, когда мы полностью пренебрегаем волновыми свойствами

частиц объекта, эти частицы “чувствуют” лишь локальные свойства потенциала стенок (2.7). Это означает, что взаимодействие частиц со стенкой носит контактный характер и проявляется лишь при непосредственных соударениях. При этом граничные условия на стенках (и, соответственно, объем V) входят лишь в пределы интегрирования по координатной части $\{q\}$ фазового пространства Γ для статистического интеграла $Z^{(\varepsilon)}(\beta, V)$.

Это создает серьезные технические трудности для вычисления величин (2.9) и (2.10), поэтому в классическом случае эти величины удастся получить лишь посредством вспомогательного приема, а именно масштабного канонического преобразования всех переменных фазового пространства Γ , а затем посредством обобщенной теоремы Боголюбова–Зубарева получить искомые выражения для квазидинамических давления и сжимаемости.

В квантовом или даже квазиклассическом случае микрочастицы благодаря своим волновым свойствам “чувствуют” глобальные свойства потенциала стенок (2.7). Это означает, что собственные функции и собственные значения оператора энергии – гамильтониана ΦO – приобретают зависимость от объема V . Дифференцируя эту зависимость согласно предписаниям теоремы Гельмана–Фейнмана, можно также получить искомые выражения, однако это существенно сложнее, чем в классическом случае, ввиду необходимости предварительного решения уравнения Шредингера для соответствующей квантовой задачи.

3. ТЕОРЕМА БОГОЛЮБОВА–ЗУБАРЕВА: ФОРМУЛИРОВКА, ОБОБЩЕНИЕ И СЛЕДСТВИЯ

Таким образом, применимость результатов вычисления квазидинамического давления и сжимаемости при классическом описании объекта значительно шире, чем при квантовом. Как будет показано ниже в разделе 4, в классическом случае достаточно лишь, чтобы функция Гамильтона была дважды дифференцируемой по координатам и импульсам. В квантовом случае необходимо получить для соответствующего гамильтониана спектр энергии, что в столь общей постановке не всегда возможно.

Основной интерес представляет вопрос о том, существуют ли (конечные) пределы (2.9) и (2.10) и если да, то как они связаны с функцией Гамильтона данного ΦO . Теорема Боголюбова–Зубарева утверждает, что предел (2.9) существует и равен

$$\tilde{P}_V^{(0)}(\Gamma) \equiv \tilde{P}_V^{(0)}(p, q) = -\frac{1}{fV} \left[\frac{\partial H^{(0)}(p/\lambda, \lambda q)}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=1} \right]. \quad (3.1)$$

На основе того же метода можно показать – и в этом состоит обобщение теоремы Боголюбова–Зубарева, впервые полученное в работе Рудого и Суханова [11], – что предел (2.10) также существует и равен

$$\begin{aligned} \tilde{\Psi}_V^{(0)}(\Gamma) \equiv \tilde{\Psi}_V^{(0)}(p, q) = & \frac{1}{V} \tilde{P}_V^{(0)}(p, q) + \\ & + \frac{1}{(fV)^2} \left[\frac{\partial H^{(0)}(p/\lambda, \lambda q)}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=1} + \frac{\partial^2 H^{(0)}(p/\lambda, \lambda q)}{\partial \lambda^2} \Big|_{\lambda=1} \right]. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Детальный вывод соотношений (3.1) и (3.2) представлен ниже в разделе 4, а в этом разделе мы ограничимся лишь схематическим указанием основных идей этого вывода. Исходными для доказательства указанных соотношений являются функционалы от соответствующих функций Гамильтона, представляющие собой канонические статистические интегралы, заведомо сходящиеся для всех разумных функций Гамильтона:

$$Z_V^{(\varepsilon)} = \int d\Gamma e^{-\beta H_V^{(\varepsilon)}(\Gamma)}, \quad (3.3)$$

$$Z^{(0)}(V) = \int_{\dots V \dots} d\Gamma e^{-\beta H^{(0)}(\Gamma)}. \quad (3.4)$$

В (3.3) интегрирование ведется по всему фазовому пространству, а в (3.4) – по ограниченной стенками объекта части фазового пространства, причем предполагается, что оба функционала существуют, т. е. интегралы в правых частях (3.3) и (3.4) сходятся. Тогда дифференцирование по V в (3.1) рассматривается как дифференцирование несобственного интеграла по параметру, а в (3.2) – как дифференцирование по верхнему пределу.

Очевидно, что

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow +0} Z_V^{(\varepsilon)} = Z^{(0)}(V); \quad (3.5)$$

дифференцируя (3.3) и (3.4) по объему V , можно убедиться (см. ниже раздел 4) в справедливости аналогичных равенств и для производных функционалов ($n = 1, 2$):

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \frac{\partial^n Z_V^{(\varepsilon)}}{\partial V^n} = \frac{\partial^n Z^{(0)}(V)}{\partial V^n}. \quad (3.6)$$

Основная идея доказательства соотношений (3.5) и (3.6) основана на том, что входящая в (3.3) подынтегральная функция может быть представлена в виде

$$e^{-\beta H_V^{(\varepsilon)}(\Gamma)} = e^{-\beta H_V^{(0)}(\Gamma)} \Delta_V^{(\varepsilon)}(q), \quad (3.7)$$

где существенную роль в дальнейшем играет множитель

$$\Delta_V^{(\varepsilon)}(q) \equiv e^{-\beta \varepsilon U_V(q)} = \begin{cases} 1, & \text{если все } \{q_i^{(\alpha)}\} \in \{q\}^{(I)}, \\ 0, & \text{если любая из } \{q_i^{(\alpha)}\} \in \{q\}^{(II)}. \end{cases} \quad (3.8)$$

Очевидно, что с учетом сингулярного вида потенциала стенки (2.7) величина (3.8) (при любом $\varepsilon > 0$) играет роль “режущего фактора”, или оператора проецирования всего конфигурационного пространства $\{q\}$ на подпространство $\{q\}^{(I)}$ внутренней области “ящика” с объемом V с отсечением внешней области $\{q\}^{(II)}$ (напомним, что определения этих областей даны выше перед (2.6)).

Ясно, что в отличие от сингулярного потенциала $\varepsilon U_V(q)$ проекционный оператор $\Delta_V^{(\varepsilon)}(q)$ при любом $\varepsilon > 0$ конечен и обладает “хорошими” свойствами. Сложность вывода выражений (3.1) и (3.2) состоит в том, чтобы доказать, что равенство (3.6) сохраняет применимость и в пределе $\varepsilon \rightarrow +0$ равномерно по ε и не дает неаналитических по ε вкладов.

Как показано ниже в разделе 4, левые части (3.6) при $n = 1, 2$ содержат определения квазидинамических величин – давления и сжимаемости из (2.9) и (2.10) – под

знаком корректно определенной интегральной операции $\int d\Gamma e^{-\beta H^{(0)}(\Gamma)}$, в которой вообще отсутствует параметр объема V . Что касается правых частей (3.6), то для их вычисления в [6], [8] предложен эффективный прием, позволяющий перенести дифференцирование с верхнего предела интеграла (3.4) на переменные p и q подынтегрального выражения, над которыми проводится каноническое, т. е. не меняющее элемент объема $d\Gamma$ фазового пространства, масштабное преобразование:

$$p \rightarrow p' = \lambda p, \quad q \rightarrow q' = \lambda^{-1} q, \quad d\Gamma' = d\Gamma, \quad H^{(0)}(p, q) = H^{(0)}\left(\frac{p'}{\lambda}; \lambda q'\right); \quad (3.9)$$

параметр λ может принимать любое отличное от нуля вещественное значение, но после дифференцирования по λ в (3.1) и (3.2) значение λ полагается равным единице.

Заметим, что при получении квазидинамических величин – давления и сжимаемости – потенциал стенок $\varepsilon U_V(q)$ играет хотя и необходимую, но вспомогательную роль, оправдывая приставку “квази”. Действительно, после выполнения роли оператора проецирования согласно (3.8) и перехода к пределу $\varepsilon \rightarrow +0$ в равенствах (3.6) этот потенциал полностью устраняется из дальнейших вычислений. В результате выражения (3.1) и (3.2) полностью определяются только видом функции Гамильтона $H(p, q)$ исходного неограниченного макроскопического объекта; здесь и в дальнейшем верхний индекс (0) становится излишен и снимается.

Заметим, что известные в литературе (см., например, [14], [15]) нефизические расходимости при вычислении дисперсии давления (даже в случае идеального газа!) объясняются именно тем обстоятельством, что в окончательных результатах содержалась зависимость от параметров потенциала стенок (который выбирался достаточно произвольно) в процессе предельного перехода к абсолютно упругой и непроницаемой для частиц стенке.

3.1. Аддитивный и однородный случай. Практически для любого реального ФО все функции, входящие в выражения (3.1) и (3.2), являются аддитивными относительно составляющих этот объект частиц, так что все экстенсивные величины пропорциональны числу частиц N . С другой стороны, эти функции имеют различный характер поведения относительно объема V :

$$H(q, p) = O(V^0) = O(1), \quad P(q, p; V) = O(V^{-1}), \quad \Psi(q, p; V) = O(V^{-2}).$$

Действительно, внешний параметр V входит в правые части (3.1) и (3.2) только в виде множителей $1/V$ и $1/V^2$, поэтому в пределе $V \rightarrow \infty$ для “свободного” ФО величины P и Ψ действительно стремятся к нулю, тогда как функция H остается в этом пределе неизменной. Ясно, что дифференцирование по q и/или p не может изменить характер поведения по V правых частей (3.1) и (3.2).

Для многих реальных объектов функция Гамильтона $H(p, q)$ может быть представлена как сумма двух слагаемых: кинетической энергии $H(p)$ и потенциальной энергии $H(q)$; как правило, величины $H(p)$ и $H(q)$ являются аддитивными:

$$H(p) = \sum_{i=1}^N H(p_i), \quad H(q) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N H(q_i, q_j), \quad (3.10)$$

т. е. кинетическая энергия включает в себя сумму одночастичных слагаемых, а потенциальная – сумму двухчастичных взаимодействий (этот случай изучался в [8]).

Во многих физически содержательных задачах обе энергии являются однородными (в смысле Эйлера) функциями своих аргументов с показателями k и l соответственно:

$$H(\lambda^{-1}p) = \lambda^{-k} H(p), \quad H(\lambda q) = \lambda^l H(q). \quad (3.11)$$

Тогда выражение для давления (2.9) принимает вид

$$P_V(p, q) = \frac{1}{fV} [kH(p) - lH(q)], \quad (3.12)$$

где величина $lH(q)$ вследствие однородности $H(q)$ имеет смысл так называемого вириала сил Клаузиуса

$$-lH(q) = qF(q), \quad F(q) \equiv -\frac{\partial H(q)}{\partial q}.$$

Аналогично, выражение для сжимаемости (2.10) принимает вид

$$\Delta\Psi(q, p; V) = \left(\frac{1}{fV}\right)^2 [k^2 H(p) + l^2 H(q)], \quad (3.13)$$

где по определению

$$\Delta\Psi(q, p; V) \equiv \Psi(q, p; V) - \frac{1}{V} P(q, p; V), \quad (3.14)$$

причем, как показано, например, в [11], величина (3.14) определяет дисперсию давления.

“Однородные” выражения (3.10) и (3.11) обладают рядом полезных свойств.

1. При любых k и l обе энергии $H(p)$ и $H(q)$ входят в правые части (3.12) и (3.13) линейно, причем каждое дифференцирование по λ увеличивает на единицу степень показателей k и l , входящих в виде множителей перед $H(p)$ и $H(q)$.

2. Физическая размерность выражения (3.12) для давления соответствует объемной плотности энергии, а физическая размерность выражения (3.13) для динамической сжимаемости – объемной плотности давления, так что каждое дифференцирование по λ приводит к увеличению на единицу степени множителя $1/V$.

3. Существуют условия, при которых давление $P(q, p; V)$, а также сжимаемость $\Psi(q, p; V)$ пропорциональны полной энергии $H(q, p) = H(p) + H(q)$; при этих условиях согласно (3.12) и (3.13) среднее значение Ψ также пропорционально P и/или H .

4. Для однородного случая (3.11) указанные условия выполняются только в двух случаях: для P при $k = -l$, а для Ψ при $k = \pm l$; то же верно для случая, когда объект – идеальный газ, для которого $l = 0$ (по определению), тогда как значение k может быть произвольным.

В последнем случае можно упростить выражения (3.1) и (3.2):

$$P_V(p) = \frac{k}{fV} H(p), \quad H(q) \equiv 0, \quad H(p) = H(p, q), \quad (3.15)$$

$$\Psi_V(p) = \frac{1}{V} P_V(p) + \left(\frac{k}{fV}\right)^2 H(p) = \frac{1}{V} \left(1 + \frac{k}{f}\right) P_V(p). \quad (3.16)$$

3.2. Показатель подобия. Полезно ввести постоянную величину $\kappa = k/f$, равную отношению показателя однородности k кинетической энергии ФО к числу степеней свободы f каждой частицы ФО. Тогда выражения (3.10) и (3.11) с учетом определения (3.12) принимают вид

$$\begin{aligned} P(p; V) &= \kappa H_k(p; V), \quad \kappa = \frac{k}{f}, \quad H_k(p; V) \equiv \frac{H_k(p)}{V}, \\ \Delta\Psi(q, p; V) &= \frac{1}{V} \kappa P(p; V) = \frac{1}{V} \kappa^2 H_k(p; V). \end{aligned} \quad (3.17)$$

Величина κ характеризует данный динамический объект при описании его динамических и термодинамических свойств как в классическом, так и в квантовом режимах; κ является своего рода “показателем подобия” данного объекта.

Нетрудно показать, что при заданном значении f величина κ для идеального газа частиц с энергией покоя E_0 и импульсом p в разных диапазонах значений параметра $\eta = p/E_0$ может изменяться в пределах от $\kappa = k/f = 2/f$ в нерелятивистском пределе $\eta \ll 1$ до $\kappa = k/f = 1/f$ в ультрарелятивистском пределе $\eta \gg 1$, так что для обычных случаев $1 \leq k \leq 2$, $1 \leq f \leq 3$ показатель подобия κ ограничен значениями $1/3 \leq \kappa \leq 2$.

В некоторых специальных моделях “идеального газа”, например в астрофизике и космологии, интервалы изменения параметров k , f и $\kappa = k/f$ могут быть иными как по величине, так и, вообще говоря, по знаку; выражения (3.15) и (3.16) сохраняют применимость и для этих случаев. Если входящая в них плотность энергии положительна, то дисперсия давления также положительна независимо от знака κ , так что идеальный газ может быть механически устойчив, даже если его давление отрицательно (как это имеет место, например, в случае $\kappa < 0$).

В заключение заметим, что, несмотря на внешнюю простоту однородных выражений (3.10)–(3.12) для неидеальных объектов, они играют весьма важную роль, поскольку к ним можно свести и неоднородный случай, причем с любой желаемой точностью. Это связано с тем, что практически любая функция Гамильтона $H(p, q)$ может быть разложена в степенной ряд Тейлора по переменным p, q или обратным к ним – в зависимости от наличия малых параметров, характеризующих данный объект.

Ограничиваясь случаем идеального газа ($l = 0$), имеем

$$H(p) = \sum_{i \geq 1} H_i(p) = \sum_{i \geq 1} h_i p^{k_i}, \quad h_i > 0, \quad (3.18)$$

где все показатели k_i отличны от нуля, а их знак определяется характером малого параметра, пропорционального p или $1/p$. Поскольку все слагаемые $H_i(p)$ являются степенными функциями p , к ним применимы соотношения (3.11) и (3.12), так что

$$P_V(p) = \frac{1}{fV} \sum_{i \geq 1} k_i H_i(p) = \frac{1}{fV} \sum_{i \geq 1} k_i h_i p^{k_i}, \quad (3.19)$$

$$[\Delta P_V(p)]^2 = \frac{1}{(fV)^2} \sum_{i \geq 1} k_i^2 H_i(p) = \frac{1}{(fV)^2} \sum_{i \geq 1} k_i^2 h_i p^{k_i}; \quad (3.20)$$

существенно, что дисперсия давления (3.20), как и следовало ожидать, всегда неотрицательна не только при любых $h_i > 0$, но и при показателях k_i любого знака.

4. ДОКАЗАТЕЛЬСТВО ОБОБЩЕННОЙ ТЕОРЕМЫ БОГОЛЮБОВА–ЗУБАРЕВА

4.1. Вывод соотношения (3.1) (теорема Боголюбова–Зубарева). Докажем прежде всего равенство (3.6) для случая $n = 1$, вычислив сначала левую часть этого (предполагаемого) равенства. Дифференцируя (3.3) по объему V , имеем

$$\frac{\partial Z_V^{(\varepsilon)}}{\partial V} = -\beta \int d\Gamma \frac{\partial H_V^{(\varepsilon)}(\Gamma)}{\partial V} e^{-\beta H_V^{(\varepsilon)}(\Gamma)}; \quad (4.1)$$

учитывая выражения (3.7) и (3.8), получим для области интегрирования (по $d\Gamma$) $\{q\}^{(1)} = V$:

$$\frac{\partial Z_V^{(\varepsilon)}}{\partial V} = -\beta \int_{\dots V \dots} d\Gamma \frac{\partial H_V^{(\varepsilon)}(\Gamma)}{\partial V} e^{-\beta H_V^{(0)}(\Gamma)}. \quad (4.2)$$

Переходя в (4.2) к пределу $\varepsilon \rightarrow 0$ и учитывая определение давления (2.9), получим

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \frac{\partial Z_V^{(\varepsilon)}}{\partial V} = \beta \int_{\dots V \dots} d\Gamma \tilde{P}^{(0)}(\Gamma) e^{-\beta H^{(0)}(\Gamma)}. \quad (4.3)$$

Для вычисления правой части равенства (3.6) учтем переменность объема V в пределах интегрирования выражений (3.4) и (4.3); следуя Боголюбову [6] (см. также [7]), введем для удобства вычислений множитель λ^f ($\lambda \neq 0$ – вещественное число), так что

$$Z^{(0)}(\lambda^f V) = \int_{\dots \lambda^f V \dots} d\Gamma e^{-\beta H^{(0)}(\Gamma)}. \quad (4.4)$$

Дифференцируя левую часть (4.4), имеем

$$\frac{\partial Z^{(0)}(\lambda^f V)}{\partial \lambda} = \frac{\partial Z^{(0)}(\lambda^f V)}{\partial \lambda^f V} \cdot \frac{\partial (\lambda^f V)}{\partial \lambda} = \frac{fV}{\lambda} \cdot \frac{\partial Z^{(0)}(\lambda^f V)}{\partial V}, \quad (4.5)$$

откуда получаем

$$\frac{\partial Z^{(0)}(\lambda^f V)}{\partial V} = \frac{\lambda}{fV} \cdot \frac{\partial Z^{(0)}(\lambda^f V)}{\partial \lambda}. \quad (4.6)$$

Полагая в этом равенстве $\lambda = 1$, находим

$$\frac{\partial Z^{(0)}(V)}{\partial V} = \frac{1}{fV} \cdot \left. \frac{\partial Z^{(0)}(\lambda^f V)}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=1}. \quad (4.7)$$

Для завершения доказательства необходимо вычислить производную в правой части (4.6). Следуя Боголюбову [6] (см. также [7]) и Зубареву [8], проведем для этого над переменными p и q фазового пространства Γ масштабное каноническое преобразование (3.9), которое не меняет элемента объема $d\Gamma$ этого пространства:

$$d\Gamma' = \frac{dp' dq'}{N! (2\pi\hbar)^{fN}} = \frac{dp dq}{N! (2\pi\hbar)^{fN}} = d\Gamma. \quad (4.8)$$

Подставляя преобразованную функцию Гамильтона из (3.9) в правую часть (4.4)

$$Z^{(0)}(\lambda^f V) = \int_{\dots \lambda^f V \dots} d\Gamma e^{-\beta H^{(0)}(p'/\lambda; q'/\lambda)}, \quad (4.9)$$

проводя под знаком интеграла замену переменных $p' \rightarrow p$, $q' \rightarrow q$ и учитывая, что пределы интегрирования преобразуются при этом в виде $\lambda^f V \rightarrow (\lambda^f V)(V/\lambda^f) = V$, получаем

$$Z^{(0)}(\lambda^f V) = \int_{\dots V \dots} d\Gamma e^{-\beta H^{(0)}(p/\lambda; \lambda q)}. \quad (4.10)$$

Дифференцируя (4.10) по λ , имеем

$$\begin{aligned} \frac{\partial Z^{(0)}(\lambda^f V)}{\partial \lambda} &= \int_{\dots V \dots} d\Gamma \frac{\partial}{\partial \lambda} e^{-\beta H^{(0)}(p/\lambda; \lambda q)} = \\ &= -\beta \int_{\dots V \dots} d\Gamma \left(\frac{-\partial H^{(0)}(p/\lambda; \lambda q)}{\partial \lambda} \right) e^{-\beta H^{(0)}(p/\lambda; \lambda q)}. \end{aligned} \quad (4.11)$$

Полагая в обеих частях этого равенства $\lambda = 1$ и учитывая соотношение (4.7), находим для правой части (3.6) при $n = 1$ выражение

$$\frac{\partial Z^{(0)}(V)}{\partial V} = \frac{\beta}{fV} \int_{\dots V \dots} d\Gamma \left(-\frac{\partial H^{(0)}(p/\lambda; \lambda q)}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=1} \right) e^{-\beta H^{(0)}(p, q)}. \quad (4.12)$$

Приравнявая согласно равенству (3.6) при $n = 1$ выражения (4.3) и (4.12), окончательно приходим к искомому выражению (3.1) для квазидинамического давления.

4.2. Вывод соотношения (3.2) (обобщение теоремы Боголюбова–Зубарева). Рассуждая по аналогии с разделом 4.1, докажем теперь равенство (3.2). Для этого вычислим сначала левую часть равенства (3.6) при $n = 2$. Дифференцируя полученное выше выражение (4.2) по объему V , находим

$$\frac{\partial^2 Z^{(\varepsilon)}}{\partial V^2} = -\beta \int_{\dots V \dots} d\Gamma \left\{ \frac{\partial^2 H_V^{(\varepsilon)}(\Gamma)}{\partial V^2} - \beta \frac{\partial H_V^{(\varepsilon)}(\Gamma)}{\partial V} \cdot \frac{\partial H^{(0)}(\Gamma)}{\partial V} \right\} e^{-\beta H^{(0)}(\Gamma)}. \quad (4.13)$$

Переходя затем к пределу $\varepsilon \rightarrow +0$ и учитывая определения (2.9) и (2.10), получаем

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \frac{\partial^2 Z^{(\varepsilon)}}{\partial V^2} = -\beta \int_{\dots V \dots} d\Gamma \left\{ \tilde{\Psi}_V^{(0)}(\Gamma) - \beta \tilde{P}_V^{(0)}(\Gamma)^2 \right\} e^{-\beta H_V^{(0)}(\Gamma)}. \quad (4.14)$$

Вычислим теперь правую часть равенства (3.6) при $n = 2$. Дифференцируя выражение (4.5) повторно по λ , имеем

$$\frac{\partial^2 Z^{(0)}(\lambda^f V)}{\partial \lambda^2} = (f-1) \frac{fV}{\lambda^2} \cdot \frac{\partial Z^{(0)}(\lambda^f V)}{\partial V} + \left(\frac{fV}{\lambda} \right)^2 \frac{\partial^2 Z^{(0)}(\lambda^f V)}{\partial V^2}; \quad (4.15)$$

полагая $\lambda = 1$, получаем

$$\frac{\partial^2 Z^{(0)}(V)}{\partial V^2} = \frac{1}{(fV)^2} \cdot \frac{\partial^2 Z^{(0)}(\lambda^f V)}{\partial \lambda^2} \Big|_{\lambda=1} - \frac{f-1}{fV} \cdot \frac{\partial Z^{(0)}(V)}{\partial V}, \quad (4.16)$$

причем

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 Z^{(0)}(\lambda^f V)}{\partial \lambda^2} \Big|_{\lambda=1} &= -\beta \int_{\dots V \dots} d\Gamma \left\{ -\frac{\partial H^{(0)}(p/\lambda; \lambda q)}{\partial \lambda^2} \Big|_{\lambda=1} - \right. \\ &\quad \left. -\beta \left(-\frac{\partial H^{(0)}(p/\lambda; \lambda q)}{\partial \lambda} \right)^2 \Big|_{\lambda=1} \right\} e^{-\beta H^{(0)}(\Gamma)}. \end{aligned} \quad (4.17)$$

Подставляя (4.17) в (4.16) и учитывая (4.12) совместно с определением (3.1), для правой части (3.6) при $n = 2$ получаем

$$\frac{\partial^2 Z^{(0)}(V)}{V^2} = -\beta \int_{\dots V \dots} d\Gamma e^{-\beta H^{(0)}(\Gamma)} \left\{ \frac{1}{(fV)^2} \cdot \frac{\partial^2 H^{(0)}(p/\lambda; \lambda q)}{\partial \lambda^2} \Big|_{\lambda=1} - \right. \\ \left. - \beta (\tilde{P}_V^{(0)}(\Gamma))^2 + \frac{1}{V} \tilde{P}_V^{(0)}(\Gamma) + \frac{1}{(fV)^2} \cdot \frac{\partial H^{(0)}(p/\lambda; \lambda q)}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=1} \right\}. \quad (4.18)$$

Приравнявая согласно (3.6) выражения (4.14) и (4.18), находим искомое выражение (3.2) для динамической сжимаемости; впервые в литературе оно было получено в работе [11].

5. ВЫВОДЫ

Представлены мотивировка, формулировка и модифицированное доказательство обобщенной теоремы Боголюбова–Зубарева, основанной на динамическом аналоге понятия квазисредних Боголюбова и связывающей давление и сжимаемость ФО с его энергией в рамках классического описания. Полученные выражения позволяют, в частности, решить давнюю проблему конечности флуктуаций давления. Рассмотрены некоторые частные случаи применения теоремы Боголюбова–Зубарева и обсуждается связь с аналогичным результатом, известным как теорема Гельмана–Фейнмана в рамках квантового описания ФО.

Список литературы

- [1] Г. Гельман, *Квантовая химия*, БИНОМ. Лаборатория знаний, М., 2012.
- [2] R. P. Feynman, “Forces in Molecules”, *Phys. Rev.*, **56**:4 (1939), 340–347.
- [3] S. Balasubramanian, “A note on the generalized Hellmann–Feynman theorem”, *Am. J. Phys.*, **58**:12 (1990), 1204–1205.
- [4] Р. Фейнман, *Статистическая механика*, Мир, М., 1975.
- [5] Ф. Рейф, *Статистическая физика*, Берклеевский курс физики, **5**, Наука, М., 1977.
- [6] Н. Н. Боголюбов, *Проблемы динамической теории в статистической физике*, Гостехиздат, М.–Л., 1946.
- [7] Н. Н. Боголюбов, *Собрание научных трудов в 12 томах. Статистическая механика*, т. 5: *Неравновесная статистическая механика*. 1939–1980, Наука, М., 2006.
- [8] Д. Н. Зубарев, *Неравновесная статистическая термодинамика*, Наука, М., 1971.
- [9] Д. Н. Зубарев, В. Г. Морозов, Г. Рёнке, *Статистическая механика неравновесных процессов*, т. 1, Физматлит, М., 2002.
- [10] Н. Н. Боголюбов, *Квазисредние в задачах статистической механики*, Препринт Д-781, ОИЯИ, Дубна, 1961.
- [11] Ю. Г. Рудой, А. Д. Суханов, “Термодинамические флуктуации в подходах Гиббса и Эйнштейна”, *УФН*, **170**:12 (2000), 1265–1296.
- [12] И. А. Квасников, *Термодинамика и статистическая физика*, т. 1: *Теория равновесных систем: термодинамика*, Изд-во МГУ, М., 1991.
- [13] В. С. Владимиров, *Обобщенные функции в математической физике*, Наука, М., 1976.
- [14] Я. П. Терлецкий, *Статистическая физика*, Высшая школа, М., 1994.
- [15] Yu. G. Rudoy, “The Bogolyubov method of quasiaverages solves the problem of pressure fluctuations in the Gibbs statistical mechanics”, *Cond. Mat. Phys.*, **12**:4 (2009), 581–592.