Вестник
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
№ 5 — 1969

УДК 531.19

А. С. БЛОХИН, Г. А. МАРТЫНОВ

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИБЛИЖЕННОГО ЛИНЕЙНОГО УРАВНЕНИЯ ДЛЯ БИНАРНОЙ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МОДЕЛИ ТВЕРДЫХ СФЕР

В работе изучается приближенное уравнение для бинарной корреляционной функции. Найденное решение исследуемого уравнения позволяет построить уравнение состояния для модели твердых сфер непосредственно и через сжимаемость $\beta = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\theta$, где $v = V/N$. Эти уравнения состояния для газа твердых сфер сравниваются с уравнениями состояния, полученными другими способами. При $\rho = \frac{\pi N}{V} < 0{,}75$ все сравниваемые уравнения состояния удовлетворительно согласуются друг с другом.

Задачи статистической термодинамики требуют изучения приближенных уравнений для бинарной корреляционной функции $F_2(q_1, q_2)$. Эти уравнения могут быть получены в результате расцепления системы уравнений для $s$-частичных функций распределения $F_s(q_1, \ldots, q_s)$ [1].

В настоящей работе рассматривается классическая динамическая система из $N$ одинаковых частиц, заключенных в объеме $V$ с бинарным взаимодействием $\Phi(r)$, гамильтониан которой запишем так:

$$H_N(p_1, q_1; \ldots; p_N, q_N) = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{1 \leqslant i < j \leqslant N} \Phi(|q_i - q_j|). \tag{1}$$

Для получения замкнутого уравнения для бинарной корреляционной функции воспользуемся следующей аппроксимацией:

$$F_2(q_1, q_2) = \exp\{-\Phi(|q_1 - q_2|)/\theta\}\,(1 + g(|q_1 - q_2|)),$$
$$F_3(q_1, q_2, q_3) = \exp\{-(\Phi(|q_1 - q_2|) + \Phi(|q_1 - q_3|) + \Phi(|q_1 - q_2|))/\theta\}\,(1 + g(|q_1 - q_2|) + g(|q_1 - q_3|) + g(|q_2 - q_3|)). \tag{2}$$

Такое расцепление системы уравнений для $s$-частичных функций распределения было предложено впервые в работах [2], [3], а затем использовано одним из авторов в серии работ [4] для построения статистической термодинамики растворов сильных электролитов. Получающиеся при этом уравнения достаточно сложны и их удается решить только для некоторых предельных случаев. Необходимо детальное изучение на простой модели уравнений, получающихся в результате обсуждаемого обрыва [2] цепочки уравнений для $s$-частичных корреляционных функций.

Используя модель твердых незаряженных шариков, потенциальная функция которой равна

$$\Phi(r)=\begin{cases}+\infty, & r\leqslant r_0\\ 0 & r>r_0\end{cases},$$

мы значительно упрощаем исследуемые уравнения, сохраняя особенности их структуры, а также получаем возможность сравнить наши результаты с результатами других работ [5, 6, 7], посвященных этой простой модели.

При таком выборе потенциала взаимодействия приближенное уравнение, соответствующее расцеплению (2), может быть представлено в виде:

$$1\leqslant r\leqslant 2$$

$$g(r)=-\rho\int\limits_{1}^{r+1}\frac{r'(1-(r-r')^2}{r}g(r')\,dr'+\frac{1}{4}\rho\int\limits_{r}^{2}(4-r'^2)\,g(r')\,dr'+$$

$$+\rho\lambda\left(\frac{r^3}{12}-r+\frac{4}{3}\right),$$

$$r>2 \tag{3}$$

$$g(r)=-\rho\int\limits_{r-1}^{r+1}\frac{r'(1-(r-r')^2)}{r}g(r')\,dr',$$

$$\lambda=1+g(1),$$

где $\rho=\pi N/V$, а за единицу длины взято $r_0$.

Для того чтобы оценить точность сделанного приближения (2), построим уравнение состояния газа твердых шариков, используя решения уравнения (3) $g(r)$ [8]:

$$P=\frac{pv}{\theta}=1-\frac{2}{3}\frac{\rho}{\theta}\int\limits_{0}^{\infty}\Phi'(r)\,F_2(r)\,r^3dr=1+\frac{2}{3}\rho\,(1+g(1)) \tag{4}$$

(где $v=V/N$ — удельный объем) и сравним его с уравнением, полученным на основании термодинамических соотношений с учетом сжимаемости $\beta$:

$$P_\beta=\frac{pv}{\theta}=\frac{\pi}{\rho}\int\limits_{0}^{\rho}\frac{d\rho'}{\theta\rho'\beta}, \tag{5}$$

где

$$\beta=-\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\theta=\frac{\pi}{\rho\theta}\left\{1+2\rho\int\limits_{0}^{\infty}(F_2(r)-1)\,r^2dr\right\}. \tag{6}$$

При этом разность $\Delta P=P-P_\beta$ и будет характеризовать точность сделанных аппроксимаций.

Сравним уравнение состояния (4) с уравнением состояния, полученным Эверетом [5] на основании решения уравнения Перкуса — Йевика, а также с уравнением, полученным Ree и Hover суммированием семи членов вириального ряда [6].

Предложенная Кирквудом линеаризация уравнения «суперпозиционного» приближения [7]

$$
\begin{gathered}
1 \leqslant r \leqslant 2 \\
g(r) = -\rho \int_{1}^{r+1} \frac{r'\left(1-(r-r')^2\right)}{r} g(r')\,dr' + \rho\left(\frac{r^3}{12} - r + \frac{4}{3}\right), \\
r > 2 \\
g(r) = -\rho \int_{r-1}^{r+1} \frac{r'\left(1-(r-r')^2\right)}{r} g(r')\,dr'
\end{gathered}
\tag{7}
$$

отличается от уравнения (3) лишь отсутствием члена

$$\frac{1}{4}\rho \int_{r}^{2} (4 - r'^2)\, g(r')\,dr'$$

и множителя $\lambda$. Отсутствие этих членов резко ухудшает точность приближения, определяемого уравнением (7). Так, бинарная функция, определяемая уравнением (7), дает уравнения состояния непосредственно и через сжимаемость, хуже согласующиеся друг с другом и с уравнениями состояния, полученными Эверетом [5] и Ree и Hover [6], чем бинарная функция, получающаяся в результате решения уравнения (3).

Для решения уравнения (3) можно воспользоваться стандартным приемом, разлагая $g(r)$ в ряд по степеням плотности $\rho$:

$$g(r) = \sum_{n=1}^{\infty} \rho^n g_n(r). \tag{8}$$

При этом

$$g_1(r) = \begin{cases} \dfrac{1}{12} r^3 - r + \dfrac{4}{3}, & 1 \leqslant r \leqslant 2 \\ 0, & r > 2, \end{cases}$$

$$g_2(r) = \begin{cases} \dfrac{1}{288} r^6 - \dfrac{1}{12} r^4 + \dfrac{7}{48} r^3 + \dfrac{1}{2} r^2 - \dfrac{47}{30} r + \dfrac{35}{36} + \dfrac{9}{70}\dfrac{1}{r}, & 1 \leqslant r \leqslant 2, \\ -\dfrac{1}{1260} r^6 + \dfrac{1}{20} r^4 - \dfrac{1}{6} r^3 - \dfrac{1}{4} r^2 + \dfrac{9}{5} r - \dfrac{9}{4} + \dfrac{27}{70}\dfrac{1}{r}, & 2 < r \leqslant 3, \\ 0, & r > 3. \end{cases}$$

Соответственно для уравнения состояния соотношение (4) позволяет получить разложение по степеням $\rho$:

$$P = \frac{pv}{\theta} = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \rho^{n-1}.$$

Значения первых семи коэффициентов $B_n$, рассчитанных нами на ЭВМ, приведены в левом столбце табл. 1. В правом столбце приведены

Таблица 1

| $n$ | $B_n$ Приближенные значения | $B_n$ Истинные значения |
|---|---|---|
| 1 | 1 | 1 |
| 2 | 2/3 | 2/3 |
| 3 | 5/18 | 5/18 |
| 4 | $0{,}497\cdot10^{-1}$ | $0{,}8502\cdot10^{-1}$ |
| 5 | $0{,}704\cdot10^{-2}$ | $0{,}2179\cdot10^{-1}$ |
| 6 | $0{,}98\cdot10^{-2}$ | $0{,}5083\cdot10^{-2}$ |
| 7 | $0{,}2\cdot10^{-4}$ | $0{,}1212\cdot10^{-2}$ |

Таблица 2

| $\rho$ | 0,750 | | 0,875 | | 1,000 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $k$ | $P_{2k-1}$ | $P_{2k}$ | $P_{2k-1}$ | $P_{2k}$ | $P_{2k-1}$ | $P_{2k}$ |
| 1 | 1,7273 | 1,6860 | 1,9180 | 1,8434 | 2,1429 | 2,0150 |
| 2 | 1,7055 | 1,6946 | 1,8842 | 1,8573 | 2,0944 | 2,0346 |
| 3 | 1,7016 | 1,6966 | 1,8774 | 1,8608 | 2,0857 | 2,0373 |
| 4 | 1,7003 | 1,6974 | 1,8754 | 1,8619 | 2,0859 | 2,0351 |
| 5 | 1,6998 | 1,6978 | 1,8746 | 1,8623 | 2,0904 | 2,0293 |
| 6 | 1,6995 | 1,6980 | 1,8745 | 1,8622 | 2,0990 | 2,0196 |

значения первых семи вириальных коэффициентов, полученных в работах (6) вычислением неприводимых групповых интегралов в маейровском разложении статистической суммы. Сопоставление левого и правого столбцов табл. 1 говорит о том, что только первые три коэффициента $B_n$, вычисленные при помощи разложения (8), совпадают с точными значениями вириальных коэффициентов. Проведенные нами численные расчеты показывают, что первая часть уравнения состояния $P$, полученная на основе решения уравнения (3), отличается от суммы семи членов вириального ряда меньше, чем от суммы трех членов при $\rho \leqslant 1$ (см. табл. 3).

Запишем решение уравнения (3) в виде

$$g(r) = \lambda \sum_{n=1}^{\infty} \rho^n g_n^*(r), \tag{9}$$

так как $\lambda = 1 + g(1)$,

$$g(r) = \frac{\sum\limits_{n=1}^{\infty} \rho^n g_n^*(r)}{1 - \sum\limits_{n=1}^{\infty} \rho^n g_n^*(1)}. \tag{10}$$

Подставляя (9) в (3), после стандартных преобразований получаем

$$g_1^*(r) = \begin{cases} \frac{1}{12} r^3 - r + \frac{4}{3}, & 1 \leqslant r \leqslant 2, \\ 0, & r > 2, \end{cases}$$

$$1 \leqslant r \leqslant 2$$

$$g^*_{n+1}(r) = -\int\limits_1^{r+1} \frac{r'(1-(r-r')^2)}{r} g^*_n(r')\,dr' + \int\limits_r^2 \frac{4-r'^2}{4} g^*_n(r')\,dr', \tag{11}$$

$$r > 2$$

$$g^*_{n+1}(r) = -\int\limits_{r-1}^{r+1} \frac{r'(1-(r-r')^2)}{r} g^*_n(r')dr'.$$

Отсюда, в частности, следует, что

$$g^*_2(r) = \begin{cases} \frac{1}{288}r^6 - \frac{1}{12}r^4 + \frac{1}{9}r^3 + \frac{1}{2}r^2 - \frac{23}{20}r + \frac{5}{12} + \frac{9}{70}\frac{1}{r}; & 1 \leqslant r \leqslant 2; \\ -\frac{1}{1260}r^6 + \frac{1}{20}r^4 - \frac{1}{6}r^3 - \frac{1}{4}r^2 + \frac{9}{5}r - \frac{9}{4} + \frac{27}{70}\frac{1}{r}; & 2 \leqslant r \leqslant 3; \\ 0 & ; \quad r > 3. \end{cases} \tag{12}$$

Аналогичные выражения можно получить для $g^*_3(r)$, $g^*_4(r)$ и т. д. Однако получающиеся выражения слишком громоздки, и мы их приводить не будем.

Исследовать решение уравнения (3) в форме (9) удобнее, чем в виде непосредственного разложения по степеням $\rho$ (8), по крайней мере в двух отношениях. Во-первых, рекуррентные соотношения, связывающие $g^*_{n+1}(r)$ и $g^*_n(r)$ проще, нежели соответствующие соотношения для $g_{n+1}(r)$ и $g_n(r)$. Это позволяет доказать сходимость используемых рядов при $\rho < 0{,}75$ (см. Приложение). Во-вторых, решение в виде (9) более удобно для численных расчетов. Функции $g^*_n(r)$ обладают свойством знакопеременности:

$$\begin{cases} g^*_{2n-1}(r) \geqslant 0, \\ g^*_{2n}(r) \leqslant 0, \end{cases} \quad n = 1, 2, 3, \ldots$$

поэтому для правых частей уравнений состояния $P(\rho)$ (4) и $P_\beta(\rho)$ (5) получаются последовательности приближений, дающие чередующиеся оценки сверху и снизу.

Таблица 3

| $\rho$ | $P_3$ | $P_7$ | $P$ | $P_\beta$ | $\delta_1 = \frac{P-P_\beta}{P}$ (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,125 | 1,0877 | 1,0878 | 1,0878 | 1,0878 | 0,00 |
| 0,250 | 1,1840 | 1,1855 | 1,1852 | 1,1853 | 0,01 |
| 0,375 | 1,2891 | 1,2944 | 1,2938 | 1,2924 | 0,08 |
| 0,500 | 1,4028 | 1,4149 | 1,4138 | $1{,}4075 \pm 2 \cdot 10^{-4}$ | 0,4 |
| 0,625 | 1,5252 | 1,5498 | 1,5481 | $1{,}5250 \pm 5 \cdot 10^{-3}$ | 1,5 |
| 0,750 | 1,6562 | 1,7004 | $1{,}6990 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}6500 \pm 6 \cdot 10^{-2}$ | 3,0(?) |
| 0,875 | 1,7960 | 1,8689 | $1{,}8680 \pm 5 \cdot 10^{-3}$ | — | — |
| 1,000 | 1,9444 | 2,0575 | $2{,}0600 \pm 2 \cdot 10^{-2}$ | — | — |

Алгоритм, определяемый рекуррентными соотношениями (11), был реализован на ЭВМ, причем было вычислено 12 приближений ($g_1(r), g_2(r), \ldots, g_{12}(r)$). Затем по формулам (4) и (5) были рассчитаны $P(\rho)$ и $P_\beta$ $(\rho)$.

Так как значения $P_{2k-1}$, полученные при удержании нечетного числа членов ряда, всегда больше $P_{2k}$ (см. табл. 2), то истинное значение $P=P_\infty$ лежит где-то между $P_{2k-1}$ и $P_{2k}$ $(P_{2k-1}\geqslant P\geqslant P_{2k})$. Поэтому в качестве $P$ мы всегда брали $P=\frac{P_{2k-1}+P_{2k}}{2}$ при том значении индекса $k$, при котором разность $P_{2k-1}—P_{2k}$ минимальна. Из данных табл. 2 видно, что при $\rho=0{,}75$ значения $P_{2k-1}$ и $P_{2k}$ с ростом $k$ меняются монотонно. Тогда как при $\rho=0{,}875$ (при $k=6$) значение $P_{2k}$ начинает убывать, а при $\rho=1{,}00$ разность $P_{2k-1}—P_{2k}$ возрастает (с $k=3$), что указывает на асимптотический характер ряда (9) при $\rho>0{,}75$.

Таблица 4

| $\rho$ | $P_{P-I}$ | $P_{\beta P-I}$ | $\delta_{P-I}=\left\lvert\frac{P_{P-I}-P_{\beta P-I}}{P_{P-I}}\right\rvert$ (%) |
|---|---|---|---|
| 0,125 | 1,0878 | 1,0878 | 0 |
| 0,250 | 1,1853 | 1,1855 | 0,02 |
| 0,375 | 1,2933 | 1,2942 | 0,07 |
| 0,500 | 1,4132 | 1,4155 | 0,16 |
| 0,625 | 1,5462 | 1,5510 | 0,31 |
| 0,750 | 1,6942 | 1,7026 | 0,38 |
| 0,875 | 1,8579 | 1,8728 | 0,78 |
| 1,000 | 2,0400 | 2,0640 | 1 |

Последовательные приближения для $\Theta\beta(\rho)$ (формула (6)) также дают чередующиеся оценки сверху и снизу. Разность $\beta_{2k-1}—\beta_{2k}$ при $\rho\leqslant 0{,}75$ убывает с ростом $k$. При $\rho=0{,}8125$ эта разность возрастает уже с $k=2$, что позволяет предположить, что $\rho=0{,}75$ является радиусом сходимости ряда (9).

В табл. 3 приведена правая часть уравнения состояния, вычисленная различными способами: $P_3$—суммированием трех членов вириального ряда, $P_7$ — суммированием семи членов вириального ряда, $P$ — рассчитано по формуле (4) с использованием $g(r)$ в форме (10), $P_\beta$ — вычислено по формуле (5) с использованием (10). В правом столбце этой таблицы приведен «параметр несамосогласованности» уравнения (3): $\delta_1=(P—P_\beta)\ /P$.

В таблице 4 приведены значения правой части уравнения состояния, определенного на основе решения уравнения Перкуса — Йевика в работе [7] непосредственно:

$$P_{P-I}=\frac{36+12\rho+3\rho^2}{(6-\rho)^2}$$

и с учетом сжимаемости

$$P_{\beta P-I}=\frac{216+36\rho+6\rho^2}{(6-\rho)^3}.$$

Как видно из этих данных, $P$, рассчитанное на основе уравнения (3), ближе к сумме семи членов вириального ряда $P_7$, нежели к сумме трех членов $P_3$. Относительное несовпадение $\delta_1=|P-P_7|/P_7$ во всем исследованном интервале $\rho\leqslant 1{,}00$ не превосходит 0,1%, причем несовпадение $\delta_{1P-I}=|P_{P-I}-P_7|/P_7$ несколько больше при $\rho\leqslant 1$. Однако параметр несамосогласованности $\delta_{P-I}=|P_{P-I}-P_{\beta P-I}|/P_{P-I}$ значительно меньше, чем $\delta=|P-P_\beta|/P$.

В таблице 5 приведены результаты расчетов, сделанных на основе линеаризованного «суперпозиционного» приближения (уравнение (7)). Из анализа этой таблицы следует, что уравнение (7) значительно уступает по точности уравнению (3) во всей области $\rho\leqslant 1$.

Приведенные выше расчеты для модели твердых сфер позволяют заключить, что способ расцепления цепочки уравнений Боголюбова, основанный на аппроксимации (2) тройной корреляционной функции $F_3(q_1, q_2, q_3)$, приводит к уравнению состояния, совпадающему с высокой степенью точности во всей исследованной области $\rho < 1$ как с уравнением, получаемым суммированием вириальных рядов [6], так и с уравнением, полученным Эверетом [5]. Термодинамические соотношения для уравнения состояния выполняются также весьма удовлетворительно. Эти соотношения ввиду расходимости рядов для сжимаемости $\theta\beta$ удалось проверить в несколько более узкой области $\rho \leqslant 0,75$.

Таблица 5

| $\rho$ | $P_{kirk}$ | $P_{\beta kirk}$ | $\delta_{kirk} = \frac{P_{\beta kirk} - P_{kirk}}{P_{kirk}}$ (%) |
|---|---|---|---|
| 0,125 | 1,0874 | 1,0882 | 0,07 |
| 0,250 | 1,1821 | 1,1886 | 0,50 |
| 0,375 | 1,2832 | 1,3057 | 1,80 |
| 0,500 | 1,3898 | $1,4465 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ | 4,00 |
| 0,625 | $1,5014 \pm 10^{-3}$ | $1,6200 \pm 1 \cdot 10^{-2}$ | 8,00 |
| 0,750 | $1,6200 \pm 10^{-2}$ | — | — |
| 0,875 | $1,7400 \pm 4 \cdot 10^{-2}$ | — | — |
| 1,000 | $1,8600 \pm 7 \cdot 10^{-2}$ | — | — |

По нашему мнению, предложенная методика эффективна для построения термодинамических характеристик классических динамических систем в докритическом интервале плотностей.

В заключение авторы выражают благодарность А. Х. Рахматулиной и Б. И. Садовникову за многочисленные и полезные дискуссии.

## *Приложение*

Для членов ряда

$$g^*(r) = \sum_{n=1}^{\infty} \rho^n g_n^*(r) \tag{13}$$

получаем простые оценки

$$|g_{n+1}^*(r)| \leqslant c_1 \left(4 \frac{k \operatorname{ch} k - \operatorname{sh} k}{k^3}\right)^n \frac{e^{-kr}}{r}, \quad k > 0, \quad n = 1, 2, \ldots, \tag{14}$$

которые позволят исследовать вопрос о сходимости ряда (13).

Для того чтобы доказать эту оценку, представим рекуррентное соотношение (11) в виде

$$1 \leqslant r \leqslant 2$$

$$g_{n+1}^*(r) = -\int_1^r \frac{r'(1-(r-r')^2)}{r} g_n^*(r')\,dr' - \int_2^{r+1} \frac{r'(1-(r-r')^2)}{r} g_n^*(r')\,dr' -$$

$$-\int_r^2 \left(\frac{r'(1-(r-r')^2)}{r} - \frac{4-r'^2}{4}\right) g_n^*(r')\,dr' \tag{15}$$

и установим ряд вспомогательных неравенств.

Непосредственная проверка дает:

$$\begin{aligned}
&\frac{r'(1-(r-r')^2)}{r}-\frac{4-r'^2}{4}\geqslant 0 \text{ при } \begin{cases} r\leqslant r'\leqslant 2\\ 1\leqslant r\leqslant 2\end{cases},\\
&\frac{r'(1-(r-r')^2)}{r}\geqslant 0 \text{ при } \begin{cases} r-1\leqslant r'\leqslant r+1\\ 1\leqslant r\leqslant +\infty.\end{cases}
\end{aligned} \tag{16}$$

Проверяя (11), устанавливаем: $g_1^*(r)\geqslant 0$.

Исходя из этого неравенства и рекуррентных соотношений (11) (соотношение (11) используем в форме (15)) и принимая во внимание также неравенства (16) по индукции докажем:

$$\left.\begin{aligned} g_{2n-1}^*(r)\geqslant 0\\ g_{2n}^*(r)\leqslant 0\end{aligned}\right\} \quad n=1,\ 2,\ 3,\ \ldots \tag{17}$$

Эти неравенства совместно с ранее установленными неравенствами (16) позволяют из рекуррентных соотношений (11) получить рекуррентные неравенства:

$$\begin{gathered}
1\leqslant r\leqslant 2\\
|g_{n+1}^*(r)|\leqslant\int_1^{r+1}\frac{r'(1-(r-r')^2)}{r}|g_n^*(r')|\,dr',\\
r>2\\
|g_{n+1}^*(r)|\leqslant\int_{r-1}^{r+1}\frac{r'(1-(r-r')^2)}{r}|g_n^*(r')|\,dr'.
\end{gathered} \tag{18}$$

Анализируя выражение (11) для $g_1^*(r)$, убеждаемся, что всегда можно подобрать $c_1>0$, чтобы выполнялось неравенство

$$|g_1^*(r)|\leqslant c_1e^{-kr}/r, \text{ где } k\geqslant 0,\ 1\leqslant r<+\infty,$$

которое совместно с рекуррентными соотношениями (18) позволяет по индукции доказать оценку (14).

Остаток ряда (13) мажорируем с помощью (14):

$$\begin{aligned}
|R_n^*(r)|&=\left|\sum_{m=1}^{\infty}\rho^{n+m}g_{n+m}^*(r)\right|\leqslant\sum_{m=1}^{\infty}\rho^{n+m}\left|g_{n+m}^*(r)\right|\leqslant\\
&\leqslant c_1\frac{(\rho 4(k\operatorname{ch}k-\operatorname{sh}k)k^{-3})^n}{1-\rho 4(k\operatorname{ch}k-\operatorname{sh}k)k^{-3}}\cdot\frac{e^{-kr}}{r},
\end{aligned} \tag{19}$$

если

$$\rho 4k^{-3}(k\operatorname{ch}k-\operatorname{sh}k)<1. \tag{20}$$

Оценка (18) означает, что при условии (20) ряд (13) сходится абсолютно, причем для любого $k\geqslant 0$

$$|g^*(r)|<\frac{c_1}{1-\rho 4k^{-3}(k\operatorname{ch}k-\operatorname{sh}k)}\cdot\frac{e^{-kr}}{r}$$

при $1\leqslant r<+\infty$.

Неравенство (20) гарантирует сходимость ряда (13) для $\rho<3/4$, так как при $k\to 0$ достигается

$$\min\left\{4(k\operatorname{ch}k-\operatorname{sh}k)k^{-3}\right\}=4/3.$$

При достаточно больших $k$ (20) эквивалентно неравенству

$$\rho<\frac{1}{4}k^2e^{-k}.$$

Отсюда видно, что чем меньше радиус корреляции $r_k = 1/k$, тем меньше плотность системы.

Для достаточно больших $\rho$ ряд (13) расходится.

При $1 \leqslant r \leqslant 2$ справедлива оценка снизу

$$|g_n^*(r)| > c_2 \left(\frac{1}{2}\right)^{n-2}, \tag{21}$$

где $n=2, 3, 4, \ldots$, которая доказывается по индукции при помощи неравенств, справедливых при $1 \leqslant r \leqslant 2$:

$$|g_2^*(r)| > c_2 > 0, \tag{22}$$

$$|g_{n+1}^*(r)| > \int\limits_1^2 \frac{r'(1-(r-r')^2)}{r} |g_n^*(r')|\, dr' - \int\limits_r^2 \frac{4-r'^2}{4} |g_n^*(r')|\, dr' > 0. \tag{23}$$

Неравенство (22) получается непосредственной проверкой (12), а (23) следует из равенства (14) и неравенств (15), (16) и (17).

Из оценки (21) следует, что члены ряда (13) возрастают по модулю при $\rho > 2$ на отрезке $1 \leqslant r \leqslant 2$ и ряд расходится. Найти доказательства для решения вопроса о сходимости ряда (13) при $0{,}75 \leqslant \rho < 2$ в настоящее время представляется затруднительным.

## ЛИТЕРАТУРА


1. Боголюбов Н. Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. М., Гостехиздат, 1946.
2. Арнштейн Э. А., «Изв. вузов», № 2, 92, 1959.
3. Мартынов Г. А. ЖЭТФ, **45**, 656, 1963.
4. Мартынов Г. А. «Электрохимия», **2**, 131, 1966; ЖЭТФ, **54**, 159, 1968; «Успехи физич. наук», **91**, 455, 1967.
5. Everett T. J. Chem. Phys., **39**, 474, 1963.
6. Ree F. H., Hoover W. G. J. Chem. Phys., **40**, 939, 1964; Ree F. H., Hoover W. G. J. Chem. Phys., **46**, 418, 1967.
7. Kirkwood J. G., Booqs E. M. J. Chem. Phys., **10**, 394, 1942.
8. Фишер И. З. Статистическая теория жидкостей. М., Физматгиз, 1961.



Поступила в редакцию
26.12 1968 г.



Кафедра
физики моря и вод суши.
Ин-т физической химии