

## СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ ЖИДКОСТЕЙ

*И. З. Фишер*

## § 1. ВВЕДЕНИЕ

Современный этап развития теории жидкого состояния вещества ведет свое начало главным образом от многочисленных работ Якова Ильича Френкеля, подытоженных им в классической монографии «Кинетическая теория жидкостей»<sup>1</sup>. Он один из первых обратил внимание на необходимую близость структур и характера теплового движения атомов и молекул в кристалле и его расплаве, продиктованную примерно одинаковой плотностью частиц в обеих фазах и вследствие этого примерно одинаковой интенсивностью межмолекулярного взаимодействия. Отсюда вытекает известный параллелизм в физических свойствах твердых и жидких тел и создается реальная база для теорий процессов, связывающих обе фазы. Развитие Я. И. Френкелем взгляды оказались одинаково плодотворными и для теории кристаллов и для теории жидкостей. Это — взгляды о появлении и увеличении с ростом температуры элементов б е с п о р я д к а в реальных кристаллах и наличии элементов п о р я д к а в жидкостях. Разработка идей о дефектах (в широком смысле) в кристаллах и их роли в термодинамических, электрических, кинетических и оптических свойствах реальных твердых тел явилась важнейшим шагом в развитии теории твердого тела. С другой стороны, разработка идей о ближнем порядке и сильном взаимодействии частиц в жидкости с их специфическим влиянием на физические свойства привела к созданию нового раздела физики — статистической теории жидкостей.

В настоящей статье мы попытаемся дать краткий обзор современного состояния статистической теории простых жидкостей, имея при этом в виду лишь некантовую теорию. За исключением жидкого гелия и в некоторой степени жидкого неона, все одноатомные жидкости хорошо удовлетворяют условиям справедливости классического метода рассмотрения.

Отсутствие простой и легко обозримой модели для жидкости, которая могла бы служить «нулевым приближением» при построении теории жидкостей (в противоположность моделям идеального газа и идеального кристалла в теориях газов и твердых тел), крайне затрудняет ее развитие. Математические трудности, стоящие на пути развития теории жидкого состояния вещества, настолько велики, что в настоящее время речь может идти только о статистической теории простых одноатомных жидкостей. Сжиженные благородные газы и расплавленные металлы представляют реальный пример простых жидкостей. Приблизенно сюда можно отнести и некоторые многоатомные жидкости, молекулы которых и их силовые поля в какой-то мере обладают сферической симметрией.

Многие вопросы статистической теории жидкостей получили в последнее время хорошее освещение в обзорной и монографической литературе<sup>2-6</sup>.

Поэтому мы старались в этой статье посвятить больше внимания вопросам, являющимся сравнительно новыми или же недостаточно освещенными в обзорной литературе. Многие вопросы теории жидкостей оказались совсем не затронутыми.

## § 2. РАВНОВЕСНЫЕ КОРРЕЛЯТИВНЫЕ ФУНКЦИИ

1. **О п р е д е л е н и е к о р р е л я т и в н ы х ф у н к ц и й.** Математическим аппаратом современной теории жидкостей и плотных газов является аппарат молекулярных функций распределения или коррелятивных функций<sup>2,3,7</sup>. Ниже мы приводим краткий перечень их основных свойств. Для равновесной системы  $N$  частиц, заключенных в объеме  $V$  и находящихся при температуре  $T$ , координатная часть гиббсовской функции распределения равна

$$D_N(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) = Q_N^{-1} \exp \left\{ -\frac{U_N(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)}{kT} \right\}, \quad (2.1)$$

где  $Q_N$  — конфигурационный интеграл, нормирующий  $D_N$  на единицу, а  $U_N$  — полная энергия взаимодействия частиц системы. Как уже говорилось, мы предполагаем, что положение каждой частицы вполне характеризуется координатами ее центра масс. Коррелятивные функции  $F_s(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$  могут быть определены соотношениями

$$F_s(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s) = V^s \int_V \dots \int_V D_N(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) d\mathbf{q}_{s+1} \dots d\mathbf{q}_N, \quad (2.2)$$

так что выражения

$$dW(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s) = F_s(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s) \frac{d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_s}{V^s}, \quad s = 1, 2, \dots, N, \quad (2.3)$$

определяют вероятности определенных конфигураций групп из  $s$  частиц, независимо от положений остальных  $N-s$  частиц системы. Отсюда вытекают условия нормировки

$$\frac{1}{V} \int_V F_1(\mathbf{q}) d\mathbf{q} = 1, \quad (2.4)$$

$$\frac{1}{V} \int_V F_{s+1}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_{s+1}) d\mathbf{q}_{s+1} = F_s(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s). \quad (2.5)$$

Кроме того, функции  $F_s$ , по определению, симметричны по отношению к перестановкам троек координат различных частиц и должны удовлетворять условиям ослабления корреляции

$$F_s(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s) \rightarrow F_1(\mathbf{q}_1) \dots F_s(\mathbf{q}_s) \quad (2.6)$$

при взаимном удалении всех частиц друг от друга<sup>7</sup>.

Из уравнений (2.1) и (2.2) можно получить интегро-дифференциальные уравнения, связывающие функции  $F_s$  разных индексов. Если принять, что полная энергия взаимодействия  $U_N$  представляет собой сумму парных взаимодействий

$$U_N = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi_{ij} = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|), \quad (2.7)$$

то в качестве уравнений для  $F_s$  получаются<sup>7</sup>

$$kT \frac{\partial F_s}{\partial \mathbf{q}_1} + F_s \frac{\partial U_s}{\partial \mathbf{q}_1} + \frac{1}{V} \int \frac{\partial \Phi_{1, s+1}}{\partial \mathbf{q}_1} F_{s+1} d\mathbf{q}_{s+1} = 0, \quad (2.8)$$

где  $v = V/N$ , и совершен предельный переход  $N, V \rightarrow \infty$ .  $U_s$  означает энергию взаимодействия выбранной группы  $s$  частиц

$$U_s = \sum_{1 \leq i_1 < i_2 \leq s} \Phi_{i_1 i_2}. \quad (2,9)$$

В однородном случае вдали от ограничивающих систему стенок все положения одной частицы равноправны. Для пары частиц также окажется существенной только их взаимная удаленность, а не общее положение или ориентация. Таким образом, в этом случае

$$F_1(\mathbf{q}) = 1, \quad (2,10)$$

$$F_2(\mathbf{q}, \mathbf{q}') = g(|\mathbf{q} - \mathbf{q}'|). \quad (2,11)$$

Аналогичные упрощения имеют место и для  $F_s$  с  $s > 2$  (но  $s \ll N$ ). Можно также ввести условные коррелятивные функции  $F_s(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s | \mathbf{q}_{s+1}, \dots, \mathbf{q}_{s+p})$ , которые определяли бы условные вероятности положений группы из  $s$  частиц при фиксированных положениях другой группы из  $p$  частиц, независимо от положений остальных  $N - s - p$  частиц системы. Теорема умножения вероятностей приводит тогда к соотношениям

$$F_s(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s | \mathbf{q}_{s+1}, \dots, \mathbf{q}_{s+p}) = \frac{F_{s+p}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s, \mathbf{q}_{s+1}, \dots, \mathbf{q}_{s+p})}{F_p(\mathbf{q}_{s+1}, \dots, \mathbf{q}_{s+p})}. \quad (2,12)$$

Например, в однородном случае при  $s = p = 1$  мы имеем отсюда

$$F_1(\mathbf{q} | \mathbf{q}') = F_2(\mathbf{q}, \mathbf{q}') = g(|\mathbf{q} - \mathbf{q}'|), \quad (2,13)$$

так что функция  $g(r)$  из (2,11) одновременно является условной простой (унарной) коррелятивной функцией и называется поэтому радиальной функцией распределения частиц системы. Вероятность взаимного удаления произвольной пары частиц на расстояние от  $r$  до  $r + dr$  равна

$$d\omega(r) = g(r) \frac{4\pi r^2 dr}{V}. \quad (2,14)$$

Отклонение функции  $g(r)$  от единицы является простейшей и важнейшей характеристикой существующей в жидкости упорядоченности.

2. Средние значения. Знание функций  $F_s$  позволяет определить средние значения величин  $M_s$  типа

$$M_s = \sum_{1 \leq i_1 < i_2 < \dots < i_s \leq N} f(\mathbf{q}_{i_1}, \dots, \mathbf{q}_{i_s}). \quad (2,15)$$

Простым расчетом из (2,1) и (2,2) получается, что<sup>7</sup>

$$\bar{M}_s = \frac{N(N-1) \dots (N-s+1)}{V^s s!} \int_V \dots \int_V f(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s) F_s(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s) d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_s. \quad (2,16)$$

Нас будут главным образом интересовать величины аддитивного типа  $M_1$  и бинарного типа  $M_2$  при  $f(\mathbf{q}, \mathbf{q}') = f(|\mathbf{q} - \mathbf{q}'|)$  в однородном случае. Тогда из (2,10), (2,11) и (2,16) получается

$$M_1 = \frac{1}{v} \int f(\mathbf{q}) d\mathbf{q}, \quad (2,17)$$

$$\bar{M}_2 = \frac{2\pi N}{V} \int_0^\infty f(r) g(r) r^2 dr, \quad (2,18)$$

где предположено, что  $N$  и  $V$  очень велики.

Простейшим примером величины типа  $M_2$  является энергия взаимодействия частиц системы  $U_N$  по (2,7). Совместно с кинетическим вкладом мы по (2,18) получаем для полной энергии системы

$$E = N \left\{ \frac{3}{2} kT + \frac{2\pi}{v} \int_0^\infty \Phi(r) g(r) r^2 dr \right\}. \quad (2,19)$$

В аналогичном виде, но с несколько более сложным доказательством, получается и уравнение для давления в системе<sup>7</sup>

$$p = \frac{kT}{v} - \frac{2\pi}{3v^2} \int_0^\infty \Phi'(r) g(r) r^3 dr, \quad (2,20)$$

где штрих означает дифференцирование. Последнее уравнение является частным случаем более сложного уравнения, выражающего упругие натяжения в жидкости через функцию  $F_2^{3,4}$ . Простым образом выражаются через  $g(r)$  квадратичные флуктуации числа частиц в некотором объеме  $G$  внутри системы

$$\overline{(\Delta N_G)^2} = \bar{N}_G \left\{ 1 + \frac{4\pi}{v} \int_0^\infty (g(r) - 1) r^2 dr \right\}. \quad (2,21)$$

В связи с известным уравнением, связывающим флуктуации плотности со сжимаемостью, отсюда, далее, следует, что

$$\frac{kT}{v^2} \left( - \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = 1 + \frac{4\pi}{v} \int_0^\infty (g(r) - 1) r^2 dr. \quad (2,22)$$

Через функции  $F_1$  и  $F_2$  можно выразить также и многие другие термодинамические и механические характеристики жидкости или плотного газа. Таким образом, оказывается, что для большинства интересующих нас в теории жидкостей вопросов достаточно знание только двух младших коррелятивных функций  $F_1$  и  $F_2$ .

3. Рассеяние света и рентгеновских лучей жидкостями. Существующие в жидкости корреляции между положениями частиц определяют собой характер рассеяния электромагнитных волн всей совокупностью частиц, и это также можно выразить на языке радиальной функции распределения. Известный расчет<sup>1,3,4</sup> приводит к результату для интенсивности рассеянных волн:

$$I(s) = I_0 \left\{ 1 + \frac{4\pi}{v} \int_0^\infty (g(r) - 1) \frac{\sin(sr)}{sr} r^2 dr \right\}, \quad (2,23)$$

где

$$s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\phi}{2}, \quad (2,24)$$

а  $I_0$  есть интенсивность рассеяния системой независимых частиц. В выражении (2,24)  $\lambda$  — длина волны и  $\phi$  — угол рассеяния.

Для волн в оптической области длина  $1/s$  (за исключением случая очень малых углов  $\phi$ ) много больше «радиуса корреляции», на расстоянии которого  $g(r)$  отлично от единицы. Поэтому функцию  $\sin(sr)/sr$  можно заменить ее значением при  $r=0$  (т. е. единицей), и мы получаем

$$I(s) = I_0 \left\{ 1 + \frac{4\pi}{v} \int_0^\infty (g(r) - 1) r^2 dr \right\}. \quad (2,25)$$

Это выражение не зависит от угла рассеяния и в связи с (2,21) и (2,22) мы получаем результат такой же, как и в обычной термодинамической теории рассеяния света на флуктуациях плотности.

Иначе обстоит дело в случае рентгеновских лучей, где длина  $1/s$  оказывается сравнимой с межатомными расстояниями в жидкости, так что дальнейшее упрощение уравнения (2,23) невозможно. Если ввести относительную интенсивность рассеяния  $i(s)=I(s)/I_0$ , то можем записать

$$(i(s) - 1)s = \frac{4\pi}{v} \int_0^{\infty} (g(r) - 1)r \sin(sr) dr. \quad (2,26)$$

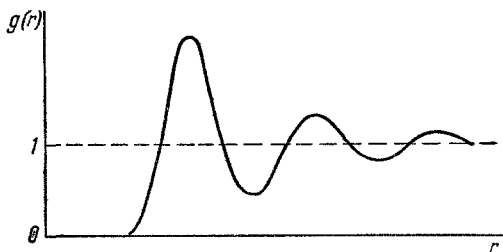
Здесь правая сторона может рассматриваться как синус-преобразование Фурье функции  $(4\pi/v)(g(r) - 1)r$ . Применяя обратное преобразование, получим

$$(g(r) - 1)r = \frac{v}{2\pi^2} \int_0^{\infty} (i(s) - 1)s \sin(rs) ds. \quad (2,27)$$

Поэтому если экспериментальным путем определить функцию  $i(s)$  для некоторой жидкости, то по ней возможно восстановить функцию  $g(r)$  этой жидкости.

### § 3. О СТРУКТУРЕ ПРОСТЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Для многих одноатомных жидкостей из рентгенографических данных действительно были определены радиальные функции распределения  $g(r)$ , причем в некоторых случаях удалось проследить температурную зависимость  $g(r)$  в широком интервале температур (см. обзоры<sup>8,9</sup>). Типичная кривая  $g(r)$  схематически изображена на рисунке. Из этих данных вытекает наличие в простых жидкостях ближней плотной (радиальной) упорядоченности в пределах нескольких атомных размеров, с преимущественно послойным распределением соседей каждой частицы. Неразрешимость пиков функции  $g(r)$  прямо связана с перемещениями частиц в жидкости из одних слоев ближнего окружения некоторой частицы в другие. На расстоянии, превышающем несколько атомных размеров,  $g(r)=1$ , и взаимное распределение частиц совершенно неупорядоченно. С повышением температуры или уменьшением плотности жидкости изображенная на рисунке картина размывается, пики становятся менее четкими, что соответствует уменьшению степени ближней упорядоченности. Однако следы упорядоченности такого же типа сохраняются также и в газовом состоянии вещества (кроме случая бесконечного разведения).



Было найдено, что вблизи температуры плавления расстояния до первого пика  $g(r)$ , а иногда и до второго, близко соответствуют во многих случаях расстояниям между ближайшими узлами (или соответственно до следующих узлов) в кристаллических решетках тех же веществ перед плавлением. Далее можно ввести величины

$$z_1 = \frac{4\pi}{v} \int_0^{r_1} g(r) r^2 dr, \quad (3,1)$$

где  $r_{1\min}$  — абсцисса первого минимума на графике  $g(r)$ , равного среднему числу ближайших соседей некоторой частицы в соответствующей жидкости («первое координационное число» жидкости). Аналогично можно определить несколько следующих координационных чисел  $z_2, z_3, \dots$ . Оказалось, что числа  $z_1$ , а иногда также и  $z_2$  или  $z_2$  и  $z_3$ , также во многих случаях близки (но несколько меньше) к координационным числам в соответствующих кристаллах<sup>8-10</sup>.

Указанными свойствами выражается «квазикристаллический» ближний порядок в простых жидкостях. Разумеется, эти свойства еще никак не указывают на наличие, хотя бы в малых объемах, приближенной кристаллической упорядоченности в смысле эффектов анизотропии структуры и ее трансляционной повторяемости. Отсутствие такой квазикристаллическости, по крайней мере в простых жидкостях с ненаправленными и ненасыщающимися межчастичными силами, действительно вытекает из оценок среднеквадратичных флуктуаций координационных чисел  $z_k$ <sup>8,11</sup>. Координационные числа в жидкости, в отличие от случая кристалла, являются не постоянными числами, характеризующими тип кристаллической решетки, а лишь средними значениями числа ближних соседей, и должны быть подвержены тепловым флуктуациям. Если  $H$  — некоторая область, неподвижно связанная с некоторой частицей в точке  $\mathbf{q}_0$ , то квадратичная флуктуация числа частиц в этой области равна

$$\overline{(\Delta N_H)^2} = \bar{N}_H + \frac{1}{v^2} \int_H \int_H \{F_2(\mathbf{q}, \mathbf{q}' | \mathbf{q}_0) - F_1(\mathbf{q} | \mathbf{q}_0) F_1(\mathbf{q}' | \mathbf{q}_0)\} d\mathbf{q} d\mathbf{q}'. \quad (3,2)$$

При соответствующем подборе области  $H$  мы отсюда можем получить оценки флуктуаций координационных чисел  $z_1, z_2, \dots$ . При этом функция  $F_1(\mathbf{q} | \mathbf{q}_0) = g(|\mathbf{q} - \mathbf{q}_0|)$  может быть взята непосредственно из рентгенографических данных, а функцию  $F_2(\mathbf{q}, \mathbf{q}' | \mathbf{q}_0) = F_3(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{q}_0)$  можно приближенно выразить через комбинации  $g(r)$  с помощью «суперпозиционного приближения» (см. ниже), причем можно показать, что это приводит лишь к занижению полученной оценки для  $\overline{(\Delta N_H)^2}$ . Такие расчеты были произведены для большого числа одноатомных жидкостей, и оказалось, что почти во всех случаях  $z_1$  флуктуирует примерно на 20% и более,  $z_2$  — на 35—40% и более<sup>11</sup>. Столь высокий уровень флуктуаций координационных чисел совершенно несовместим с представлением о примерно кристаллической упорядоченности частиц жидкости в малых объемах, и ближний порядок в простых жидкостях следует понимать лишь в плотностном смысле.

#### § 4. СУПЕРПОЗИЦИОННОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

1. Интегральное уравнение для радиальной функции распределения. Основные уравнения (2,8) связывают между собой всю бесконечную совокупность коррелятивных функций  $F_s$ ,  $s=1, 2, \dots$ , и их решение в случае жидкости невозможно. Но выше мы видели, что для большинства задач было бы достаточно знание лишь функций  $F_1$  и  $F_2$ , а в однородном случае — только функции  $g(r)$ . Поэтому для теории жидкостей было бы очень важно получить замкнутое уравнение для  $g(r)$ . Простейший приближенный путь получения такого уравнения связан с обрывом цепочки уравнений (2,8) на уравнении с  $s=2$  введением «суперпозиционного приближения» Кирквуда:

$$F_3(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{q}'') = g(|\mathbf{q} - \mathbf{q}'|) g(|\mathbf{q} - \mathbf{q}''|) g(|\mathbf{q}' - \mathbf{q}''|) \quad (4,1)$$

(предполагается, что  $F_1 = 1$ ). С помощью условных коррелятивных функций это можно записать также в виде

$$F_1(\mathbf{q} | \mathbf{q}', \mathbf{q}'') = F_1(\mathbf{q} | \mathbf{q}') F_1(\mathbf{q} | \mathbf{q}''), \quad (4,2)$$

откуда ясно, что приближение (4,1) не учитывает корреляции во влияниях частиц в точках  $\mathbf{q}'$  и  $\mathbf{q}''$  на вероятность положения третьей частицы в точке  $\mathbf{q}$ . Поэтому суперпозиционное приближение может лишь очень грубо отразить действительные корреляции между частицами в жидкости. Тем не менее построение теории жидкостей в таком приближении представляет некоторый интерес, и этому вопросу было посвящено много работ. Заметим, что приближение (4,1) оказывается довольно точным в случае не слишком плотного газа, а также в плотном газе или жидкости при больших расстояниях между частицами, как это ясно из сделанного выше в связи с (4,2) замечания.

Подстановка (4,1) в уравнение (2,8) при  $s=2$  после некоторых преобразований приводит к замкнутому нелинейному интегральному уравнению для функции  $g(r)$ , имеющему вид <sup>7</sup>

$$kT \ln g(r) + \Phi(r) + \frac{2\pi}{rv} \int_0^\infty \left\{ \int_{|r-q|}^{r+q} \mathcal{E}(t) t dt \right\} (g(q) - 1) q dq = 0, \quad (4,3)$$

где

$$\mathcal{E}(t) = \int_0^t \Phi'(t) g(t) dt. \quad (4,4)$$

Таким образом, ядро интегрального уравнения само зависит от неизвестной функции. Уравнение (4,3) при заданных термодинамических параметрах  $v$  и  $T$  определяет радиальную функцию распределения  $g(r; v, T)$  по заданному межмолекулярному потенциалу  $\Phi(r)$  и тем самым в принципе решает (в рассматриваемом приближении) основную задачу теории простых жидкостей. Уравнение (4,3) в другой форме записи было получено также в работе <sup>12</sup>.

Фактическое решение уравнения (4,3) при заданной функции  $\Phi(r)$  возможно лишь численным образом. Подробные решения были получены Кирквудом с сотрудниками для случая модели твердых невзаимодействующих шариков <sup>13</sup> и для модели твердых шариков с взаимодействием Ленард-Джонса <sup>14</sup>:

$$\left. \begin{aligned} \Phi(r) &= +\infty \quad \text{при } r < a, \\ \Phi(r) &= 4\varepsilon \left\{ \left( \frac{a}{r} \right)^{12} - \left( \frac{a}{r} \right)^6 \right\} \quad \text{при } r > a. \end{aligned} \right\} \quad (4,5)$$

В этом случае параметры  $a$  и  $\varepsilon$  были подобраны так, чтобы потенциал  $\Phi(r)$  наиболее близко соответствовал свойствам действительного потенциала в газообразном аргоне (что может быть сделано сравнением расчетных и экспериментальных значений коэффициента Джоуля — Томсона и других свойств).

Результаты вычислений для «реалистического» потенциала (4,5) и их обсуждение изложены, кроме работы <sup>14</sup>, также в других работах <sup>2,3,6,15</sup>, и мы здесь не будем на них подробно останавливаться. Отметим только, что найденная для широких интервалов значений  $v$  и  $T$  функция  $g(r, v, T)$ , а также вычисленные по ней термодинамические свойства изученной модели качественно весьма удовлетворительным образом соответствуют известным свойствам реальных простых жидкостей, включая такие сложные явления, как фазовый переход жидкость — газ и критические

явления. Однако количественные результаты оказались не столь удовлетворительными, например, давление и энтропия в жидком состоянии оказались заметно заниженными по сравнению с их фактическими значениями в жидком аргоне.

2. Поведение  $g(r)$  на больших расстояниях и предел устойчивости однородной фазы. При больших  $r$  функция  $g(r)$  мало отклоняется от единицы, и если при этом потенциал  $\Phi(r)$  достаточно быстро исчезает, то возможна линейаризация уравнения (4,3) и его общее исследование<sup>3,16</sup>. Соответствующий анализ показывает, что асимптотический вид  $g(r)$  при больших  $r$  есть

$$g(r) = 1 + \frac{1}{r} \sum_{(n)} A_n e^{-|\alpha_n| r} \cos(\beta_n r + \delta_n), \quad (4,6)$$

где  $\alpha_n$  и  $\beta_n$  определяются свойствами  $\Phi(r)$  и  $g(r)$  при малых  $r$ , а  $A_n$  и  $\delta_n$  в линейном приближении остаются неопределенными. Очевидно, что общий характер функции  $g(r)$ , по (4,6), правильно отражает свойства  $g(r)$ , известные из экспериментов. Можно, далее, показать, что решения уравнения (4,3) сохраняют физический смысл бинарной функции распределения некоторой устойчивой системы только при условии, что все  $|\alpha_n| \neq 0$ . В противном случае, когда хотя бы одно  $\alpha_n = 0$ , описываемые уравнением (4,3) функции  $g(r)$  соответствуют абсолютно неустойчивым, т. е. не существующим состояниям<sup>16</sup>.

Указанное свойство может быть использовано для определения границ устойчивости однородной фазы (газа или жидкости) как линий на  $v-T$  плоскости, где наименьшее из  $\alpha_n$  обращается в нуль. Это приводит к аналитическим условиям границы абсолютной устойчивости однородной фазы в виде<sup>3</sup>

$$-\frac{4\pi}{vkT} \int_0^\infty \frac{\sin \beta r}{\beta r} \left\{ \int_0^r \Phi'(t) g(t) dt \right\} r^2 dr = 1, \quad (4,7)$$

$$\int_0^\infty \frac{\sin \beta r - \beta r \cos \beta r}{\beta r} \left\{ \int_0^r \Phi'(t) g(t) dt \right\} r^2 dr = 0. \quad (4,8)$$

Эти уравнения в параметрическом виде (через параметр  $\beta$ ) определяют линию  $v=\alpha(T)$  границы устойчивости системы. С помощью уравнения (2,20) можно тогда получить аналогичную линию на  $p-T$  плоскости. Уравнение (4,7) впервые было получено в работе<sup>17</sup>.

Указанный метод, в частности, может быть применен к задаче о нахождении линии плавления — кристаллизации простого вещества. При степенной аппроксимации сил отталкивания между молекулами это приводит к приближенному уравнению для кривой плавления в виде<sup>18</sup>

$$p_{пл} = -A + BT^m, \quad (4,9)$$

где величины  $A$ ,  $B$  и  $m$  могут быть выражены через параметры межмолекулярного взаимодействия. Закон (4,9) хорошо соответствует экспериментальным данным для простых веществ<sup>19</sup>.

## § 5. О БОЛЕЕ ТОЧНЫХ ПРИБЛИЖЕНИЯХ В ТЕОРИИ ЖИДКОСТЕЙ

1. Обзор различных теорий. В последние годы было сделано много попыток получения замкнутых уравнений для младших коррелятивных функций, более точных, чем в суперпозиционном приближении. Некоторые из них, по-видимому, в самом деле могли бы послужить основой для построения более точной теории простых жидкостей, но

насколько нам известно, пока еще не было опубликовано ни одной работы с подробными расчетами и их обсуждением, использующей эти теории. Ниже перечисляются некоторые из новых теорий.

В работе <sup>20</sup> был исследован некий общий метод построения приближений к точным уравнениям (2,8). При этом приближения, существенно лучшие чем суперпозиционное, приводят к необычайно сложным и громоздким уравнениям, которые далее не исследовались. В работе <sup>21</sup> был введен новый аппарат коррелятивных функций специального вида, связывающих только частицы, непосредственно взаимодействующие с некоторой выбранной частицей. Для строго близкоедействующих сил это приводит к системе двенадцати уравнений для такого же числа неизвестных функций (по наибольшему числу геометрически возможных близких соседей).

Поскольку при малых плотностях частиц в системе суперпозиционное приближение является точным, то естественно попытаться сделать его более пригодным и для больших плотностей путем введения в правую часть (4,1) поправочного множителя:

$$F_3(q, q', q'') = g(|q - q'|) g(|q - q''|) g(|q' - q''|) \varphi(q, q', q''). \quad (5,1)$$

В работе <sup>22</sup> было дано формально полное решение задачи о построении функции  $\varphi$  в виде некоторого бесконечного ряда по степеням плотности, построенного с помощью групповых интегралов теории реальных газов. Практически этим рядом можно пользоваться только для газа.

В работе <sup>23</sup> было введено «надсуперпозиционное» приближение:

$$F_4(q, q', q'', q''') = \frac{F_3(q, q', q'') F_3(q, q', q''') F_3(q, q'', q''') F_3(q', q'', q''')}{F_2(q, q') F_2(q, q'') F_2(q, q''') F_2(q', q'') F_2(q', q''') F_2(q'', q''')}, \quad (5,2)$$

обрывающее бесконечную цепочку уравнений (2,8) на одно звено дальше, чем в случае (4,1). Совместно с (5,1) это приводит к системе двух уравнений для функций  $\varphi$  и  $g(r)$ ; было показано, что в газовом случае эти уравнения правильно воспроизводят четыре первых вириальных коэффициента. Разложение функции  $\varphi$  в ряд по степеням плотности имеет первыми членами выражение

$$\varphi(q, q', q'') = 1 + \frac{1}{v} \int f(|q - q'''|) f(|q' - q'''|) f(|q'' - q'''|) dq''' + \dots, \quad (5,3)$$

где

$$f(|q|) = e^{-\frac{\Phi(|q|)}{kT}} - 1, \quad (5,4)$$

что совпадает с таким же приближением в работе <sup>22</sup>.

Приближенные уравнения для  $g(r)$ , более точные в газовой области, чем уравнение (4,3), могут быть получены путем частичного суммирования диаграмм теории реальных газов <sup>24-26</sup>. Например, уравнение, полученное в работе <sup>26</sup>, может быть записано в виде

$$kT \ln g(r) + \Phi(r) + \frac{2\pi}{rv} \int_0^\infty \left\{ \int_{|r-q|}^{r+q} [\Phi(t) + kT(1 - g(t) + \ln g(t))] t dt \right\} \times \\ \times (g(q) - 1) q dq = 0 \quad (5,5)$$

и учитывает большее число простейших диаграмм, чем в случае (4,3). Аналогичный вид имеют и уравнения в работах <sup>24,25</sup>. Хотя в принципе все эти уравнения являются точными только для не слишком плотного газа, можно надеяться, что и в случае жидкости они приводят к приближенным результатам, лучшим, чем в суперпозиционном приближении.

2. В а р и а ц и о н н ы е т е о р и и. Свободная энергия большой, но конечной системы частиц может быть выражена через самую старшую коррелятивную функцию  $F_N$  в виде

$$A_N = A_N^0 + \frac{1}{V^N} \int_V \dots \int_V \{U_N + kT \ln F_N\} F_N d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_N, \quad (5,6)$$

где  $A_N^0$  — свободная энергия идеального газа. Рассматривая  $A_N$  как функционал от  $F_N$ , из требования минимальности  $A_N$  по отношению к вариациям  $F_N$  и при наложении условия нормировки на  $F_N$  отсюда легко получить решение для  $F_N$  в виде гиббсовского распределения (2,1):  $F_N = V_N D_N$ .

В работе <sup>27</sup> была предложена вариационная теория определения коррелятивных функций, сводящаяся к приближенному представлению  $F_N$  через произведения некоторого числа вспомогательных функций более простой структуры и последующему определению «наилучших» таких функций путем решения соответствующей вариационной задачи. При этом в зависимости от количества и характера множителей, факторизующих  $F_N$ , можно получать приближения различной степени точности. Фактически в этой работе было рассчитано лишь несколько очень грубых приближений. Аналогичная теория, основывающаяся на большом каноническом распределении и использующая термодинамический потенциал  $\Omega_N$  вместо свободной энергии  $A_N$ , была развита в работе <sup>28</sup>.

Уже в работе <sup>27</sup> была отмечена трудность вариационной теории, возникающая при переходе к пределу неограниченно расширяющейся системы (при постоянной плотности), в связи с появлением несобственных интегралов в свободной энергии, значения которых зависят от способа перехода к пределу  $V, N \rightarrow \infty$ . Более строгий анализ показывает <sup>29,30</sup>, что первоначальные варианты вариационной теории не являются корректными во многих других отношениях; например, очень сложен (и в работах <sup>27,28</sup> неправильно решен) вопрос об учете при варьировании свободной энергии зависимостей между используемыми вспомогательными функциями, возникающих из-за условий нормировки (2,5) или их предельных выражений при  $V \rightarrow \infty$ .

В работах <sup>29,30</sup> была развита вполне корректная вариационная теория построения интегральных уравнений для корреляционных функций. Для большой, но конечной системы частиц автор вводит систему «корреляционных» функций  $\varphi_3, \varphi_4, \dots$  и систему «псевдокорреляционных» функций  $\psi_2, \psi_3, \dots$  по соотношениям

$$F_s = \prod_{(1 \leq i < j \leq s)} F_2(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j) \prod_{(1 \leq i < j < k \leq s)} \varphi_3(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j, \mathbf{q}_k) \dots \varphi_s(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s), \quad (s > 2), \quad (5,7)$$

$$F_N = \prod_{(1 \leq i < j \leq N)} \psi_2(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j) \prod_{(1 \leq i < j < k \leq N)} \psi_3(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j, \mathbf{q}_k) \dots \psi_N(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N). \quad (5,8)$$

Благодаря связям  $F_s$  между собой и с  $F_N$  функции  $\psi_s$  и  $F_2, \varphi_s$  могут быть в принципе выражены друг через друга, и предполагается, что это фактически можно сделать. Для получения реальных приближенных результатов при минимизации свободной энергии необходимо наложить какие-то ограничения на функции  $\psi_s$  и  $\varphi_s$ . В работах <sup>29,30</sup> рассматриваются аппроксимации, сводящиеся к тому, что 1) при всех  $n \geq \alpha$  полагают  $\varphi_{n+1} = 1$ , и 2) при всех  $m \geq \beta$  полагают  $\psi_m = 1$ , где  $\alpha$  и  $\beta$  — некоторые целые числа. Например, аппроксимация  $\{\alpha=3, \beta=4\}$  сводится к приближенным

соотношениям

$$F_N = \prod_{1 \leq i < j \leq N} \psi_2(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j) \prod_{(1 \leq i < j < k \leq N)} \psi_3(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j, \mathbf{q}_k), \quad (5,9)$$

$$F_2 = \frac{1}{V^{N-2}} \int_V \dots \int_V F_N d\mathbf{q}_3 \dots d\mathbf{q}_N, \quad (5,10)$$

$$F_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) = F_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) F_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_3) F_2(\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) \psi_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3), \quad (5,11)$$

причем справа в (5,10) надо подставить значение (5,9). Переходя ко все более высоким значениям чисел  $\alpha$  и  $\beta$ , можно получить последовательность все более точных приближений. Вопрос о предельном переходе  $N, V \rightarrow \infty$  и функциональной зависимости  $\varphi_s$  или  $\psi_s$  между собой остается актуальным и в рассматриваемой теории. Однако ее автор сумел развить строгую теорию «перенормировки» свободной энергии, снимающую эти трудности и позволяющую надежно получать корректные результаты.

## § 6. НЕРАВНОВЕСНЫЕ КОРРЕЛЯТИВНЫЕ ФУНКЦИИ

1. Коррелятивные функции в фазовом пространстве. Перейдем теперь к обзору состояния теории кинетических свойств простых жидкостей. Теория снова может быть выражена на языке коррелятивных функций групп частиц, которые теперь должны быть определены уже в фазовом пространстве группы, и могут зависеть явно от времени. Если  $\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i$  — набор координат и импульсов  $i$ -й частицы и  $d\tau_i = d\mathbf{q}_i d\mathbf{p}_i$ , то коррелятивную функцию  $F_s = F_s(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_s; t)$  определим соотношением

$$dW(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_s; t) = F_s \frac{d\tau_1 \dots d\tau_s}{V^s}, \quad s = 1, 2, \dots, N, \quad (6,1)$$

где  $dW(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_s; t)$  есть вероятность одновременно обнаружить координаты и импульсы избранных  $s$  частиц в момент  $t$  возле заданных значений, независимых от положений и импульсов остальных  $N-s$  частиц. Как и в равновесном случае, функции  $F_s$  должны быть симметричны и должны удовлетворять условиям нормировки типа (2,4) — (2,5), но с заменой интегрирования в пространстве координат на интегрирование в полном фазовом пространстве соответствующих частиц. В специальном случае статистического равновесия распределения координат и импульсов независимы, и учитывая максвелловский закон распределения для импульсов, будем иметь

$$F_s = F_s^0(\mathbf{q}, \dots, \mathbf{q}_s) (2\pi m k T)^{-\frac{3}{2}s} \prod_{(1 \leq i \leq s)} \exp\left(-\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m k T}\right), \quad (6,2)$$

где  $F_s^0$  — обычные равновесные коррелятивные функции в пространстве координат частиц.

Можно также ввести различного вида условные коррелятивные функции при отсутствии равновесия. Некоторые из них нам ниже встретятся.

Аналогично равновесному случаю, пары функций  $F_s$  и  $F_{s+1}$  должны удовлетворять некоторому связывающему их интегро-дифференциальному уравнению. Если считать систему в целом замкнутой, то на основании теоремы Лиувилля будем иметь

$$\frac{dF_N}{dt} = \frac{\partial F_N}{\partial t} + \sum_{(1 \leq i \leq N)} \frac{\partial F_N}{\partial \mathbf{q}_i} \frac{\mathbf{p}_i}{m} + \sum_{(1 \leq i \leq N)} \frac{\partial F_N}{\partial \mathbf{p}_i} \mathbf{K}_i = 0, \quad (6,3)$$

где  $\mathbf{K}_i$  — сила, действующая на  $i$ -ю частицу. Умножая это на  $V^{-(N-s)} d\mathbf{r}_{s+1} \dots d\mathbf{r}_N$  и интегрируя по всему фазовому пространству  $(s+1)$ -й, ...,  $N$ -й частиц, после простых преобразований и перехода к пределу  $N, V \rightarrow \infty$  получим уравнения<sup>7,31</sup>.

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_s}{\partial t} + \sum_{(1 \leq i \leq s)} \left\{ \frac{\partial F_s}{\partial \mathbf{q}_i} \frac{\mathbf{p}_i}{m} + \frac{\partial F_s}{\partial \mathbf{p}_i} \left( \mathbf{X}_i - \frac{\partial U_s}{\partial \mathbf{q}_i} \right) \right\} = \\ = \frac{1}{v} \sum_{(1 \leq i \leq s)} \int \frac{\partial \Phi_{i, s+1}}{\partial \mathbf{q}_i} \frac{\partial F_{s+1}}{\partial \mathbf{p}_i} d\mathbf{r}_{s+1} \quad (s = 1, 2, \dots). \quad (6,4) \end{aligned}$$

Здесь  $U_s$  определено по (2,9), а  $\mathbf{X}_i$  означает внешнюю силу, действующую на  $i$ -ю частицу. Нетрудно проверить, что при  $\mathbf{X}_i = 0$  равновесные функции (6,2) удовлетворяют уравнениям (6,4).

Как и в равновесном случае, главный интерес представляют только две функции:  $F_1$  и  $F_2$ . Заметим, что кинетическая теория газов строится исключительно на знании функции  $F_1$ . Это связано с тем, что в разреженном газе перенос массы, импульса и энергии производится почти целиком движением самих частиц. В противоположность этому в жидкости большая часть потоков импульса и энергии связана с взаимодействием частиц, и знание функции  $F_2$  для большинства задач необходимо.

2. Начальные условия. Обратимость и необратимость. За исключением стационарных неравновесных состояний и некоторых других особых задач во всех остальных случаях уравнения (6,4) надо решать с соблюдением определенных начальных условий. Типичным является задание в некоторый начальный момент времени  $t = t_0$  распределения групп частиц:  $F_s(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_s; t_0) = f_s(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_s)$ . Здесь выделяется случай, когда начальное состояние группы частиц точно задано, например, для  $s=1$

$$F_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}; t_0) = V \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}_0) \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0), \quad (6,5)$$

где  $\mathbf{q}_0$  и  $\mathbf{p}_0$  — два постоянных вектора. В этом случае решение должно иметь вид  $F_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t | \mathbf{q}_0, \mathbf{p}_0, t_0)$  и имеет смысл условной вероятности обнаружить частицу в момент  $t$  возле фазовой точки  $\mathbf{q}, \mathbf{p}$ , если известно, что в момент  $t_0$  она находилась в точке  $\mathbf{q}_0, \mathbf{p}_0$ . Аналогичная задача может быть поставлена и при  $s > 1$ .

Если начальное распределение  $f_s$  не было равновесным, как, например, в (6,5), то в соответствии с предполагаемыми эргодическими свойствами изучаемой системы мы ожидаем, что спустя соответствующее время релаксации и в отсутствие внешних сил система придет к равновесному состоянию с распределением вероятностей (6,2). Однако уравнения (6,4) представляют известные трудности при изучении таких релаксационных процессов, а также и стационарных необратимых процессов типа вязкости, теплопроводности и т. д., поскольку эти уравнения обратимы во времени: одновременная замена  $t \rightarrow -t$  и  $\mathbf{p}_i \rightarrow -\mathbf{p}_i$  оставляет эти уравнения инвариантными. По существу, они, как и исходное уравнение Лиувилля (6,3), являются еще уравнениями динамики, а не статистики. Положение в этом вопросе, разумеется, не может измениться и при обрыве бесконечной цепочки уравнений (6,4), например, с помощью суперпозиционного приближения, как это было сделано в работе<sup>32</sup> в надежде получить необратимые кинетические уравнения для  $F_1$  и  $F_2$  в жидкости.

Чтобы получить решения, описывающие необратимые процессы необходимо или решать уравнения (6,4) при начальных или других дополнительных условиях для  $F_s$ , несимметричных по отношению к прошедшему и будущему, или же перейти к новым функциям распределения  $\bar{F}_s$  и уравнениям для них, явно содержащим необратимость во времени. Последнее

может быть достигнуто путем перехода к  $\bar{F}_s$ , являющемся результатом усреднения или размазывания точных функций  $\bar{F}_s$  и уравнений движения для них по соответствующе подобранным малым, в макроскопической шкале, интервалам времени. Получающиеся таким путем необратимые уравнения для  $\bar{F}_s$  называются кинетическими.

Типичным и хорошо известным примером решения релаксационной задачи с помощью обратимых уравнений, но с выделенным направлением течения времени в дополнительных условиях, является произведенный Ландау расчет затухания плазменных колебаний<sup>33</sup>. Аналогичным образом Гринном была показана принципиальная возможность изучения необратимых явлений в простых жидкостях, исходя из обратимых уравнений (6,4)<sup>5</sup>. Более общим является метод кинетических уравнений. Весьма совершенная теория кинетических уравнений была развита Боголюбовым<sup>7</sup>, однако она эффективна только для газовых систем. Кирквудом были предложены кинетические уравнения для функций  $\bar{F}_s$  в жидкости, построенные по образцу уравнений теории броуновского движения. Несмотря на приближенный характер этой теории, в настоящее время она является наиболее хорошо развитой. Ее краткое изложение будет дано в следующих параграфах.

3. Рассеяние медленных нейтронов в жидкости. Наряду с определенными выше функциями  $F_s$ , для многих задач интересно знание неравновесных функций распределения только в конфигурационном или только в импульсном пространстве, например,

$$F_s(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s; t) = \int \dots \int F_s(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_s; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_s; t) d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_s, \quad (6,6)$$

и аналогично для  $F_s(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_s; t)$ , а также знание различных условных функций распределения в каждом из этих пространств.

Особый интерес имеют две функции,  $F_1(\mathbf{q}, t | \mathbf{q}^0 t_0)$  и  $F_1(\mathbf{q}, t | \mathbf{q}'^0, t_0)$ , где  $\mathbf{q}^0$  соответствует начальному положению той же частицы, что и в основном аргументе  $F_1$ , а  $\mathbf{q}'^0$  — начальному положению некоторой другой частицы. В однородной и в целом равновесной системе эти функции могут зависеть только от расстояний между точками  $\mathbf{q}$  и  $\mathbf{q}^0$  или  $\mathbf{q}'^0$  и от промежутка времени  $t - t_0$ :

$$F_1(\mathbf{q}, t | \mathbf{q}^0, t_0) = V \varrho(|\mathbf{q} - \mathbf{q}^0|, t - t_0), \quad (6,7)$$

$$F_1(\mathbf{q}, t | \mathbf{q}'^0, t_0) = g(|\mathbf{q} - \mathbf{q}'^0|, t - t_0). \quad (6,8)$$

Функции  $\varrho(r, t)$  и  $g(r, t)$  являются естественными кинетическими обобщениями числовой плотности (для одной частицы) и радиальной функции распределения  $g_0(r)$  статической теории, в которые они переходят при исчезающем  $t$

$$\left. \begin{array}{l} \varrho(r, t) \rightarrow \delta(r) \\ g(r, t) \rightarrow g_0(r) \end{array} \right\} \text{ при } t \rightarrow 0. \quad (6,9)$$

Сумма

$$G(r, t) = \varrho(r, t) + g(r, t) \quad (6,10)$$

соответствует средней плотности всех частиц в момент  $t$  на расстоянии  $r$  от точки, где в момент  $t=0$  находилась некоторая выбранная частица. При  $t \rightarrow \infty$  или  $r \rightarrow \infty$  имеем  $\varrho(r, t) \rightarrow 0$  и  $g(r, t) \rightarrow 1$ , соответственно.

Оказывается, что, подобно тому как функция  $g_0(r)$  для реальной жидкости может быть восстановлена по результатам рассеяния рентгеновских лучей, функции  $\varrho(r, t)$  и  $g(r, t)$  могут быть восстановлены по результатам рассеяния медленных нейтронов<sup>34</sup>. Если обозначить через  $d^2\sigma/d\Omega d\varepsilon$

эффективное сечение (в расчете на одну частицу) упругого рассеяния в единичном телесном угле и единичном интервале энергий, то для когерентного и некогерентного рассеяния соответственно получается

$$\frac{d^2\sigma'}{d\Omega d\varepsilon} = \frac{\langle a \rangle^2 k}{2\pi\hbar k_0} \int \int \exp[i(\mathbf{x}\mathbf{r} - \omega t)] G(|\mathbf{r}|, t) d\mathbf{r} dt, \quad (6,11)$$

$$\frac{d^2\sigma''}{d\Omega d\varepsilon} = \frac{[\langle a^2 \rangle - \langle a \rangle^2] k}{2\pi\hbar k_0} \int \int \exp[i(\mathbf{x}\mathbf{r} - \omega t)] q(|\mathbf{r}|, t) d\mathbf{r} dt. \quad (6,12)$$

Здесь  $\mathbf{k}_0$  и  $\mathbf{k}$  — волновые числа падающего и рассеянного нейтронов,  $\mathbf{x} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ ,  $\omega = \varepsilon/\hbar$ ,  $a$  — длина рассеяния для нейтрона на ядрах данного сорта и скобки  $\langle \dots \rangle$  означают усреднение по спиновым и изотопным состояниям ядер. Обратным фурье-преобразованием по  $\mathbf{x}$  и  $\omega$  отсюда можно получить  $G(r, t)$  и  $q(r, t)$ , а следовательно, и  $g(r, t)$ .

Таким образом, подробное изучение рассеяния медленных нейтронов в принципе может дать более полную информацию о структуре и тепловом движении в жидкости, чем это достигается рентгеновскими методами. Причина этого заключается в простом факте, что время прохождения медленным нейтроном среднего межатомного расстояния в жидкости сравнимо с характерными временами теплового движения атомов, в то время как рентгеновский квант проходит это расстояние слишком быстро и его рассеяние определяется мгновенным распределением частиц. К сожалению, надежное экспериментальное определение энергетического спектра рассеянных под разными углами нейтронов представляет собой очень сложную задачу, пока еще не решенную. Однако можно надеяться на успехи в этом направлении в ближайшем будущем.

## § 7. УРАВНЕНИЕ ЛАНЖЕВЕНА ДЛЯ ДВИЖЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ ЖИДКОСТИ

1. Вывод уравнения Ланжевена. Кирквудом была предложена теория кинетических процессов в простых жидкостях, построенная в тесной аналогии с хорошо известной теорией броуновского движения. В этом параграфе мы рассмотрим уравнение движения отдельной частицы жидкости, следуя работе<sup>35</sup>. Здесь становится наглядно видно, как процедура временного усреднения в применении к обратимым законам динамики приводит к необратимым диссипативным эффектам.

Выделим в жидкости некоторую частицу, например первую, и напомним ее закон движения

$$\frac{d\mathbf{p}_1}{dt} = \mathbf{K}_1, \quad (7,1)$$

где  $\mathbf{K}_1$  — полная сила, действующая на выделенную частицу со стороны всех остальных частиц. Для простоты будем считать внешние силы отсутствующими, а саму жидкость — равновесной. Представим силу  $\mathbf{K}_1$  в виде ее среднего значения и флуктуирующей части:

$$\mathbf{K}_1 = {}^1\langle (\mathbf{K}_1)_\tau \rangle + G_1(t), \quad (7,2)$$

где  $(\dots)_\tau$  означает временное усреднение по интервалу длины  $\tau$  и  ${}^1\langle \dots \rangle$  означает статистическое усреднение по состояниям всех остальных частиц при фиксированном фазовом положении первой частицы:

$${}^1\langle (\mathbf{K}_1)_\tau \rangle = \frac{1}{V^{N-1}} \int \dots \int \left\{ \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \mathbf{K}_1(t+s) ds \right\} F_{N-1}^{(0)}(\mathbf{Q}^0, \mathbf{P}^0 | \mathbf{q}_1^0, \mathbf{p}_1^0) d\mathbf{Q}^0 d\mathbf{P}^0. \quad (7,3)$$

Здесь через  $\mathbf{Q}$  и  $\mathbf{P}$  для краткости обозначена вся совокупность координат и импульсов всех  $N-1$  частиц, кроме первой, и нулевые значки при пере-

менных указывают на принадлежность к начальному моменту времени  $t$ , для которого и выписано уравнение движения (7,1). Нулевой значок при  $F_{N-1}$  указывает на равновесное распределение. Длительность  $\tau$  предполагается очень малой в макроскопическом масштабе времен, но содержащей большое число изменений значений мгновенной силы  $\mathbf{K}_1$ .

Изменим в (7,3) порядок интегрирования по времени и по начальным состояниям и перейдем к интегрированию в полном фазовом пространстве системы, введя соответствующие  $\delta$ -функции

$${}^1\langle(\mathbf{K}_1)_\tau\rangle = \frac{1}{\tau V^{N-1}} \int_0^\tau ds \int \dots \int \mathbf{K}_1(t+s) F_{N-1}^{(0)}(\mathbf{Q}^0, \mathbf{P}^0 | \mathbf{q}_1^0, \mathbf{p}_1^0) \times \\ \times \delta(\mathbf{q}_1^0 - \mathbf{q}_1^0) \delta(\mathbf{p}_1^0 - \mathbf{p}_1^0) d\mathbf{Q}^0 d\mathbf{P}^0 d\mathbf{q}_1^0 d\mathbf{p}_1^0. \quad (7,4)$$

Затем перейдем от фазовых переменных в начальный момент времени к фазовым переменным в момент  $t+s$ . Якобиан такого преобразования равен единице, и далее по теореме Лиувилля и правилу умножения вероятностей имеем

$$F_{N-1}^{(0)}(\mathbf{Q}^0, \mathbf{P}^0 | \mathbf{q}_1^0, \mathbf{p}_1^0) F_N^{(0)}(\mathbf{q}_1^0, \mathbf{p}_1^0) = F_N^{(0)}(\mathbf{q}_1^0, \mathbf{p}_1^0, \mathbf{Q}^0, \mathbf{P}^0) = \\ = F_N^{(0)}(\mathbf{q}_1', \mathbf{p}_1', \mathbf{Q}, \mathbf{P}) = F_{N-1}^{(0)}(\mathbf{Q}, \mathbf{P} | \mathbf{q}_1', \mathbf{p}_1') F_1^{(0)}(\mathbf{q}_1', \mathbf{p}_1'). \quad (7,5)$$

Поэтому можем написать

$${}^1\langle(\mathbf{K}_1)_\tau\rangle = \frac{1}{\tau V^{N-1}} \int_0^\tau ds \int \dots \int \mathbf{K}_1(t+s) F_{N-1}^{(0)}(\mathbf{Q}, \mathbf{P} | \mathbf{q}_1', \mathbf{p}_1') \times \\ \times \frac{F_1^0(\mathbf{q}_1', \mathbf{p}_1')}{F_1^0(\mathbf{q}_1^0, \mathbf{p}_1^0)} \delta(\mathbf{q}_1^0 - \mathbf{q}_1^0) \delta(\mathbf{p}_1^0 - \mathbf{p}_1^0) d\mathbf{Q} d\mathbf{P} d\mathbf{q}_1' d\mathbf{p}_1'. \quad (7,6)$$

Но равновесная функция  $F_1^0$  есть просто максвелловская функция распределения по импульсам, так что

$$\frac{F_1^0(\mathbf{q}_1', \mathbf{p}_1')}{F_1^0(\mathbf{q}_1^0, \mathbf{p}_1^0)} = \exp\left(-\frac{\mathbf{p}_1'^2 - \mathbf{p}_1^{02}}{2mkT}\right) = 1 - \frac{\mathbf{p}_1^0}{mkT} \int_0^s \mathbf{K}_1(t+s') ds' + O[(\Delta\mathbf{p}_1')^2], \quad (7,7)$$

где

$$\Delta\mathbf{p}_1' = \mathbf{p}_1' - \mathbf{p}_1^0 = \int_0^s \mathbf{K}_1(t+s') ds'. \quad (7,8)$$

Аналогичное разложение для  $\delta$ -функций дает нам

$$\delta(\mathbf{p}_1^0 - \mathbf{p}_1^0) = \delta(\mathbf{p}_1' - \mathbf{p}_1^0 - \Delta\mathbf{p}_1') = \delta(\mathbf{p}_1' - \mathbf{p}_1^0) - \Delta\mathbf{p}_1' \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1^0} \delta(\mathbf{p}_1' - \mathbf{p}_1^0) + O[(\Delta\mathbf{p}_1')^2], \\ \delta(\mathbf{q}_1^0 - \mathbf{q}_1^0) = \delta(\mathbf{q}_1' - \mathbf{q}_1^0 - \Delta\mathbf{q}_1') = \delta(\mathbf{q}_1' - \mathbf{q}_1^0) + O(\Delta\mathbf{q}_1'). \quad (7,9)$$

Подставляя все это в (7,6) и учитывая, что при равновесии среднее значение силы  $\mathbf{K}_1$  равно нулю, получим после некоторых вычислений

$${}^1\langle(\mathbf{K}_1)_\tau\rangle = - \left( \frac{\mathbf{p}_1^0}{mkT} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1^0} \right) \frac{1}{V^{N-1}} \times \\ \times \int \dots \int \left\{ \frac{1}{\tau} \int_0^\tau ds \int_0^s \mathbf{K}_1(t+s) \mathbf{K}_1(t+s') ds' \right\} F_{N-1}^{(0)}(\mathbf{Q}, \mathbf{P} | \mathbf{q}_1^0, \mathbf{p}_1^0) d\mathbf{Q} d\mathbf{P}. \quad (7,10)$$

Здесь опущены малые члены, исчезающие при  $\tau \rightarrow 0$ . Под знаком интеграла стоит тензор-диада. Для однородной жидкости этот тензор пропорционален

единичному тензору, и естественно ввести скалярную величину  $\beta$ , равную

$$\beta = \frac{1}{3kT} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} ds \int_{-s}^0 {}^1\langle \mathbf{K}_1(t+s) \mathbf{K}_1(t+s+s') \rangle ds', \quad (7,11)$$

где под интегралом стоит обычное скалярное произведение и по сравнению с (7,10) сделана простая замена переменной интегрирования. Подстановка (7,10) и (7,11) в (7,1) и (7,2) приводит к уравнению движения отдельной частицы в виде

$$\frac{d\mathbf{p}_1}{dt} = -\frac{\beta}{m} \mathbf{p}_1 + kT \frac{\partial \beta}{\partial \mathbf{p}_1} + \mathbf{G}_1(t), \quad (7,12)$$

с точностью до членов, исчезающих при  $\tau \rightarrow 0$ , и при опущенных нулевых значках при  $\mathbf{p}_1$ .

Если существует такой малый интервал времени  $\tau^*$ , что за время  $s' > \tau^*$  силы  $\mathbf{K}_1(t)$  и  $\mathbf{K}_1(t+s')$  оказываются не коррелированными, то величина

$$\int_{-s}^0 {}^1\langle \mathbf{K}_1(t+s) \mathbf{K}_1(t+s+s') \rangle ds' = \int_0^s {}^1\langle \mathbf{K}_1(t+s) \mathbf{K}_1(t+s+s') \rangle ds' \quad (7,13)$$

при  $s > \tau^*$  не зависит от  $s$  (а в силу однородности также и от  $t$ ), так что операция  $\frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} (\dots) ds$  в (7,11) оказывается излишней, и мы имеем

$$\beta = \frac{1}{3kT} \int_0^{\infty} {}^1\langle \mathbf{K}_1(0) \mathbf{K}_1(s) \rangle ds. \quad (7,14)$$

По той же причине, согласно (7,2), случайная сила  $\mathbf{G}_1(t)$  окажется некоррелированной в моменты  $t=0$  и  $t=s > \tau^*$ , и так как по (7,2) еще и  ${}^1\langle (\mathbf{G}_1)_\tau \rangle = 0$ , то уравнение (7,12) есть обычное уравнение Ланжевена, известное из теории броуновского движения<sup>36</sup>, и точно совпадает с ним при  $\beta = \text{const}$ . Стохастическое уравнение (7,12) явно содержит в себе диссипативные эффекты благодаря двум первым членам в правой стороне.

2. Коэффициент трения. Величина  $\beta$ , определенная по (7,14) как интеграл от автокорреляционной функции силы  $\mathbf{K}_1$ , вообще говоря, окажется зависящей от импульса первой частицы вследствие примененного способа усреднения (фиксированы значения  $\mathbf{q}_1$  и  $\mathbf{p}_1$ ). Из уравнений (6,4) легко видеть, что  $\beta$  может зависеть только от  $\mathbf{p}_1^2$ . Если поэтому ввести величину

$$\beta^* = \beta - \frac{2kT}{m} \frac{\partial \beta}{\partial \mathbf{p}_1^2}, \quad (7,15)$$

то уравнение (7,12) превратится в обычное уравнение Ланжевена

$$\frac{d\mathbf{p}_1}{dt} = -\frac{\beta^*}{m} \mathbf{p}_1 + \mathbf{G}_1(t), \quad (7,16)$$

но с зависящим от скорости коэффициентом трения  $\beta^*$ . Вопрос о различии между  $\beta^*$  и  $\beta$  обсуждался в работе<sup>35</sup>, где было показано, что для конденсированных систем зависимость коэффициента трения от скорости не очень существенна.

Более интересен вопрос о величине и температурной зависимости  $\beta$ . Прямой расчет по (7,14) в настоящее время невозможен из-за незнания точных решений уравнений (6,4) при интересующих нас начальных условиях. В работе<sup>35</sup> была дана оценка величины  $\beta$  через межмолекулярный

потенциал  $\Phi(r)$  и равновесную радиальную функцию распределения  $g_0(r)$  в виде

$$\beta = \left[ \frac{4\pi m}{3v} \int_0^\infty \Delta\Phi(r) \cdot g_0(r) r^2 dr \right]^{1/2}, \quad (7,17)$$

где  $\Delta$  — оператор Лапласа. Таким образом, температурная зависимость  $\beta$  целиком определяется температурной зависимостью  $g_0(r)$ . Аналогичные оценки были получены также в работах <sup>37,38</sup>.

В силу соотношения Эйнштейна,  $D = kT/\beta$ , где  $D$  — коэффициент самодиффузии. Если для некоторой жидкости  $D$  известно, то возможна прямая проверка теоретического результата (7,17). Так, для аргона вблизи тройной точки  $D_{\text{эксп}} = 2,06 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/сек, в то время как вычисленное по (7,17) значение равно  $D_{\text{теор}} = 2,60 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/сек<sup>5</sup>, что является вполне удовлетворительным. При расчетах были использованы экспериментально найденная функция  $g_0(r)$  и потенциал Ленард-Джонса для аргона. Аналогичные расчеты были выполнены в работе <sup>38</sup> для неопентана, которые также привели к удовлетворительному по порядку величины результату, но с большим различием между  $D_{\text{теор}}$  и  $D_{\text{эксп}}$ , чем у аргона.

В связи с оценками надежности теории в только что упомянутых работах надо сделать следующее замечание. Использованное соотношение Эйнштейна верно только для идеального газа или истинно броуновских частиц. В общем случае оно должно быть заменено соотношением <sup>39</sup>

$$D = v^2 \left( - \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \frac{1}{\beta}, \quad (7,18)$$

существенно зависящим от изотермической сжимаемости среды. Поэтому упоминавшиеся выше результаты для  $D_{\text{теор}}$  должны быть пересчитаны, и это может существенно повлиять на результаты сравнения с  $D_{\text{эксп}}$ .

## § 8. ТЕОРИЯ КИРКВУДА ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА В ПРОСТЫХ ЖИДКОСТЯХ

1. Уравнения для усредненных коррелятивных функций. Из теории броуновского движения известно, что в принципе любая задача этой теории может быть решена с помощью стохастического уравнения (7,16) при известном законе распределения для случайной силы  $G_1(t)$ . Однако более простой способ решения задач теории броуновского движения заключается в изучении уравнений в частных производных для функций распределения броуновской частицы <sup>36</sup>. Желательно иметь такой способ описания также и в теории жидкостей. Это было сделано в работе <sup>35</sup>, где были получены обобщенные уравнения Фоккера — Планка в качестве кинетических уравнений для частиц жидкости.

В соответствии с физическими идеями, изложенными в предыдущем параграфе, описание необратимого движения частиц жидкости должно вестись в терминах коррелятивных функций в фазовом пространстве, усредненных по макроскопически малым интервалам времени:

$$\begin{aligned} \overline{F}_s(q_1, \dots, q_s; p_1, \dots, p_s; t) = \\ = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau F_s(q_1, \dots, q_s; p_1, \dots, p_s; t+t') dt'. \end{aligned} \quad (8,1)$$

Применяя операцию такого усреднения к любому из уравнений (6,4) после некоторых преобразований, сходных с преобразованиями предыдущего параграфа, можно получить систему кинетических уравнений для

функций  $\bar{F}_s$ . Вполне строгий, но очень громоздкий вывод этих уравнений дан в работе <sup>35</sup>, упрощенный вывод приведен в работе <sup>40</sup>. Получающиеся уравнения представляют собой обобщенные уравнения Фоккера — Планка. Так, для  $\bar{F}_1$  получается

$$\frac{\partial \bar{F}_1}{\partial t} + \frac{\partial \bar{F}_1}{\partial \mathbf{q}} \frac{\mathbf{p}}{m} + \frac{\partial \bar{F}_1}{\partial \mathbf{p}} \mathbf{X}^* = \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \left\{ \beta \left[ \frac{\mathbf{p}}{m} \bar{F}_1 + kT \frac{\partial \bar{F}_1}{\partial \mathbf{p}} \right] \right\}, \quad (8,2)$$

где  $\mathbf{X}^*$  — сумма внешней силы и дополнительной силы статистического происхождения, связанной с неравновесностью системы. Для простоты в (8,2) предположено, что средняя скорость потока жидкости в данном месте  $\mathbf{u}$  равна нулю. В противном случае справа в (8,2) следует заменить  $\mathbf{p}/m$  на  $(\mathbf{p}/m) - \mathbf{u}$ . Коэффициент трения  $\beta$  в (8,2) определен по (7,14); опять пренебрежено членами, исчезающими при  $\tau \rightarrow 0$ .

Аналогично, для  $\bar{F}_2$  получается

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{F}_2}{\partial t} + \sum_{(1 \leq i \leq 2)} \left\{ \frac{\partial \bar{F}_2}{\partial \mathbf{q}_i} \frac{\mathbf{p}_i}{m} + \frac{\partial \bar{F}_2}{\partial \mathbf{p}_i} \left( \mathbf{X}_i^* - \frac{\partial \Phi(|\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2|)}{\partial \mathbf{q}_i} \right) \right\} = \\ = \sum_{1 \leq i \leq 2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \left\{ \beta \left[ \frac{\mathbf{p}_i}{m} \bar{F}_2 + kT \frac{\partial \bar{F}_2}{\partial \mathbf{p}_i} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (8,3)$$

и в таком же виде можно получить уравнения  $\bar{F}_s$  с  $s > 2$ . Для этих уравнений справедливы все те же замечания, что и выше в связи с уравнением (8,2). Кроме того, согласно <sup>35</sup> сделано допущение, что тензор коэффициентов трения в шестимерном конфигурационном пространстве пары частиц распадается на два диагональных (и изотропных) трехмерных тензора, так что в (8,3) входит та же скалярная величина  $\beta$ , что и в уравнение (8,2). Возможность такого допущения не очевидна, и этот вопрос обсуждается в работе <sup>41</sup>.

Интересной особенностью уравнений (8,2) и (8,3) является то, что в противоположность исходным уравнениям (6,4) они уже не имеют зацепляющегося характера: в каждое уравнение входит только одна функция  $\bar{F}_s$ . Связь различных функций  $\bar{F}_s$  между собой неявно содержится только в коэффициенте (или, точнее, в тензорах) трения.

2. Вязкость и теплопроводность простой жидкости. Задача об определении коэффициентов вязкости и теплопроводности на основе кинетических уравнений (8,2) и (8,3) рассматривалась в работах <sup>42,43</sup>, упрощенный вариант теории изложен в работе <sup>44</sup>. Некоторые предварительные общие результаты, касающиеся вязкости и теплопроводности в жидкостях, были получены в работе <sup>4</sup> (см. также <sup>5</sup>). Для упрощения и без того сложной задачи во всех этих работах принимается, что  $\beta = \text{const}$  и пренебрегается эффективной внешней силой, связанной с неравновесностью системы, входящей в  $\mathbf{X}_i^*$ .

Перенос импульса или энергии складывается из двух частей — «кинетической», связанной с движением частиц, как в разреженном газе, и «потенциальной», связанной с взаимодействием частиц и представляющей в случае жидкости главный интерес. Наиболее важная часть задачи сводится к нахождению неравновесной бинарной функции распределения  $\bar{F}_2$ . Считая причины, отклоняющие систему от равновесия малыми, можно положить

$$\bar{F}_2 = g_0(r) \{1 + \chi\} \quad (8,4)$$

и воспользоваться малостью неравновесной поправки  $\chi$ . Например, для задачи о вязкости жидкости это приводит к следующей структуре

функции  $\chi^{43}$ :

$$\chi = \frac{\beta}{2kT} \left[ \frac{1}{r^2} \left( \mathbf{r} \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \mathbf{q}} \mathbf{r} \right) - \frac{1}{3} \operatorname{div}_{\mathbf{q}} \mathbf{u} \right] \psi_2(r) + \frac{\beta}{6kT} \operatorname{div}_{\mathbf{q}} \mathbf{u} \cdot \psi_0(r), \quad (8,5)$$

где  $r = |\mathbf{r}|$  и  $\mathbf{r}$  — вектор расстояния между парой частиц,  $\mathbf{q}$  — вектор положения центра масс пары частиц и  $\mathbf{u} = \mathbf{u}(\mathbf{q})$  — средняя скорость в точке  $\mathbf{q}$ ,  $\psi_0(r)$  и  $\psi_2(r)$  — две вспомогательные функции, которые должны быть определены из уравнений, получающихся после подстановки (8,5) в (8,3). В работе <sup>43</sup> эти функции для жидкого аргона были фактически найдены численным решением полученных для них уравнений и протабулированы. Последующий расчет тензора вязких напряжений с помощью (8,4) и (8,5) приводит тогда к следующим выражениям для коэффициентов сдвиговой и объемной вязкости (где учтены также «кинетические» вклады):

$$\eta = \frac{mkT}{2v\beta} + \frac{\pi\beta}{15v^2kT} \int_0^\infty \Phi'(r) g_0(r) \psi_2(r) r^5 dr, \quad (8,6)$$

$$\xi = \frac{mkT}{3v\beta} + \frac{\pi\beta}{9v^2kT} \int_0^\infty \Phi'(r) g_0(r) \psi_0(r) r^5 dr, \quad (8,7)$$

где  $\overline{\Phi}(r)$  — межмолекулярный потенциал.

Численный расчет коэффициента сдвиговой вязкости для жидкого аргона по уравнению (8,6) привел к результату, сильно зависящему от величины коэффициента трения  $\beta$ <sup>42</sup>. При двух разных оценках для  $\beta$  в результате расчетов для  $\eta$  было получено  $1,27 \cdot 10^{-3}$  пуаз и  $0,73 \cdot 10^{-3}$  пуаз соответственно, в то время как экспериментальное значение  $\eta$  для аргона равно  $2,39 \cdot 10^{-3}$  пуаз. Расчеты для коэффициента объемной вязкости не производились. Температурная зависимость коэффициентов  $\eta$  и  $\xi$  заключена главным образом в  $g_0(r)$ , и второе слагаемое в (8,6) и (8,7) имеет вследствие этого в основном экспоненциальную температурную зависимость, в согласии с экспериментальными данными.

Следует заметить, что не вполне ясен вопрос о граничных условиях при  $r=0$  для вспомогательных функций  $\psi_0$  и  $\psi_2$ . В упоминавшихся работах накладывалось требование конечности этих функций при  $r=0$ . Этот вопрос обсуждался в работах <sup>41,45,46</sup>, и была показана возможность других граничных условий.

Коэффициент теплопроводности для простой жидкости вычислялся в работе <sup>43</sup>. Очень громоздкий расчет привел к результату

$$\kappa = \frac{k^2T}{2v\beta} + \frac{k^2T^2}{6\beta v^2} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p + \frac{\pi kT}{3v^2\beta} \int_0^\infty \left( \frac{\Phi(r)}{r} \right)' g_0(r) \left( r \frac{\partial}{\partial r} - 1 \right) \frac{\partial \ln g_0(r)}{\partial T} r^4 dr. \quad (8,8)$$

Численный расчет для жидкого Ag привел к  $\kappa = 4,1 \cdot 10^{-4}$  кал/г·сек·град, что удовлетворительно согласуется с экспериментальным значением  $2,9 \cdot 10^{-4}$  кал/г·сек·град.

3. Общие замечания к теории Кирквуда. Теория Кирквуда является в настоящее время единственной, позволяющей выразить кинетические коэффициенты для жидкости через межмолекулярные силы и функции распределения частиц жидкости. Кроме упоминавшихся выше задач, на базе этой теории была также рассчитана оптическая анизотропия, возникающая в потоке жидкости <sup>46</sup>, и результаты опять оказались в удовлетворительном согласии с опытом. Много работ было выполнено по обобщению теории Кирквуда на многокомпонентные системы и ее приложения к необратимым процессам в этих системах.

Однако теория Кирквуда остается лишь приближенной из-за самого ее метода: модель броуновского движения, принятая здесь за образец, не

может быть вполне адекватной для движения молекулы в жидкости. В частности, это выражается в том, что из уравнения (8,2) вместо правильного выражения (7,18) с необходимостью следует соотношение Эйнштейна в форме  $D = kT/\beta$ <sup>36</sup>. Отсюда, казалось бы, следовало ожидать, что изложенная теория будет более верна для разреженного газа, однако это не так. В пределе исчезающего взаимодействия уравнения для коэффициентов вязкости и теплопроводности точно не совпадают с известными выражениями кинетической теории газов<sup>5</sup>. Дальнейшее развитие теории кинетических процессов в жидкостях остается очень важной задачей.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, М., Изд. АН СССР, 1945.
2. Т. Хилл, Статистическая механика, М., ИЛ, 1960.
3. И. З. Фишер, Статистическая теория жидкостей, М., Физматгиз, 1961.
4. H. S. Green, Molecular Theory of Fluids, Amsterdam, 1952.
5. H. S. Green, в сб. Handbuch der Physik, Bd. X, 1960.
6. Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд, Молекулярная теория газов и жидкостей, М., ИЛ, 1960.
7. Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике. М., Гостехиздат, 1946.
8. Н. Гингрич, Успехи химии 15, 297 (1946).
9. И. В. Радченко, УФН 21, 249 (1957).
10. О. Я. Самойлов, Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов, М., Изд. АН СССР, 1957.
11. И. З. Фишер, В. К. Прохоренко, ЖФХ 33, 1852 (1959).
12. M. Born, H. Green, Proc. Roy. Soc. A189, 455 (1947).
13. J. Kirkwood, E. Maun, B. Alder, J. Chem. Phys. 18, 1040 (1950).
14. J. Kirkwood, V. Levinson, B. Alder, J. Chem. Phys. 20, 929 (1952).
15. И. З. Фишер, УФН 51, 71 (1953).
16. И. З. Фишер, ЖЭТФ 28, 171 (1955).
17. С. В. Тябликов, ЖЭТФ 17, 386 (1947).
18. И. З. Фишер, ЖЭТФ 28, 447 (1955).
19. П. Бриджмен, Физика высоких давлений, М., Гостехиздат, 1935.
20. L. Sorelea, J. Mayer, Phys. Rev. 101, 1627 (1958).
21. J. Kirkwood, Disc. Faraday Soc. 15, 35 (1953).
22. R. Abe, Progr. Theor. Phys. 21, 421 (1959).
23. И. З. Фишер и Б. Л. Копелиович, ДАН СССР 133, 81 (1960).
24. J. van Zeeenman, T. Grenneveld, J. de Boer, Physica 25, 792 (1959).
25. T. Morita, K. Hiroike, Progr. Theor. Phys. 23, 1003 (1960).
26. L. Verlet, Nuovo cimento 18, 77 (1960).
27. J. M. Richardson, J. Chem. Phys. 23, 2304 (1955).
28. В. В. Ватолло, ЖФХ 33, 2393 (1959).
29. Ю. В. Гуриков, Укр. физ. ж. (1962) (в печати).
30. Ю. В. Гуриков, Укр. физ. ж. (1962) (в печати).
31. M. Born, H. Green, Proc. Roy. Soc. A188, 10 (1946).
32. G. Klein, J. Prigogine, Physica 19, 74 (1953).
33. Л. Д. Ландау, ЖЭТФ 16, 574 (1946).
34. L. Van Hove, Phys. Rev. 95, 249 (1954).
35. J. Kirkwood, J. Chem. Phys. 14, 180 (1946).
36. С. Чандрасекар, Стохастические проблемы в физике и астрономии, М., ИЛ, 1947.
37. S. Rice, J. Chem. Phys. 33, 1376 (1960).
38. D. Douglass, D. McCall, E. Anderson, J. Chem. Phys. 34, 152 (1961).
39. Л. Э. Гуревич, Основы физической кинетики, М., Гостехиздат, 1940.
40. F. Collins, H. Raffel, Advances Chem. Phys. 1, 135 (1958).
41. R. Eisenschitz, Proc. Roy. Soc. A215, 29 (1952).
42. J. Kirkwood, F. Buff, M. Green, J. Chem. Phys. 17, 988 (1949).
43. R. Zwanzig, J. Kirkwood, K. Stipp, J. Oppenheim, J. Chem. Phys. 21, 2050 (1953).
44. S. Rice, J. Kirkwood, J. Chem. Phys. 31, 901 (1959).
45. R. Eisenschitz, Proc. Phys. Soc. A62, 41 (1949).
46. A. Champion, Proc. Phys. Soc. A72, 711 (1958).