

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

531 19

**ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ  
МЕХАНИКИ \*)****Г. Уленбек \*\*)**

## СОДЕРЖАНИЕ

|   |     |
|---|-----|
| I. Проблема Больцмана                     | 275 |
| II Проблема фазовых переходов             | 288 |
| III Проблема макроскопической причинности | 301 |
| IV. Распространение звука                 | 312 |
| V Гидродинамическая теория флуктуаций     | 314 |
| Цитированная литература                   | 318 |

## I ПРОБЛЕМА БОЛЬЦМАНА

Я попытаюсь в этих лекциях представить некий эскизный набросок статистической механики. Этот эскиз будет, конечно, очень неполным, но, надеюсь, он покажет вам, что статистическая механика в определенном смысле содержит больше белых пятен, чем освоенных областей. В ней имеется такое множество нерешенных вопросов, которые остаются без внимания, что мне представляется очень полезным попытаться как-то систематизировать их. Я могу заметить, что в течение многих лет, занимаясь статистической механикой, я пытался написать книгу об этом предмете, но и ныне не добился в этом плане успеха. Однако я прочел, естественно, много книг, посвященных статистической механике; весьма примечательно, что в изложениях предмета отсутствует надлежащая стройность (книги столь сильно отличаются друг от друга, что иногда кажется, что они посвящены разным вопросам). Поскольку авторы интересуются столь различными проблемами, очень трудно выявить какое-либо подобие общей системы. То, о чем я буду пытаться вам рассказать на протяжении этих пяти лекций, и будет представлять собой некое приближение к построению подобной системы

Переходя к изложению, следует подчеркнуть, что задача статистической механики *всегда* заключается в отыскании соответствия между микроскопическим, или атомным, миром и миром макроскопическим. Я нарочно использую слово «соответствие», а не «объяснение», так как часто не очень интересуются количественным объяснением. Интерес представляет вопрос

\*) Курс лекций, прочитанный профессором Г. Уленбеком 12—18 мая 1968 г. Перевод с препринта выполнен В. Я. Френкелем и А. П. Бухвостовым

\*\*\*) Г. Е. Уленбек является профессором Рокфеллеровского университета, ранее он был профессором Мичиганского университета и университета в Утрехте (Голландия). Он особенно хорошо известен своими исследованиями по статистической механике, а также совместной с С. А. Гаудсмитом работой, в которой было введено представление о спине электрона, эта идея проложила пути к пониманию структуры атомных спектров. Интерес Г. Е. Уленбека к проблемам статистической механики восходит к тем временам, когда он работал у своего учителя, Пауля Эренфеста, в Лейденском университете (Голландия). Сам Пауль Эренфест был учеником Больцмана.

о том, почему макроскопический мир столь отличается от микроскопического и в чем заключаются характерные особенности их обоих, а также взаимоотношение между ними. На рис. 1 представлена небольшая схема, которую я хотел бы предложить вашему вниманию.

Классическая статистическая механика имеет дело с линией *A* на рис. 1, представляющей соотношение между микроскопическим и макроскопическим аспектами природы или способами ее описания. Соотношение, представленное линией *B*, также достаточно хорошо известно (я совсем не буду обсуждать здесь соотношение между классической и квантовой механикой в описании атомных явлений). В схеме имеются дополнительные линии, *C* и *D*. Макроскопическая квантовая теория включает в себя теорию сверхпроводимости и квантовых жидкостей. Я не буду в этих лекциях обсуждать вопрос о том, как микроскопическая квантовая теория соотносится с макроскопической классической теорией, а также и с квантовой теорией атомного мира, хотя эти вопросы сегодня являются

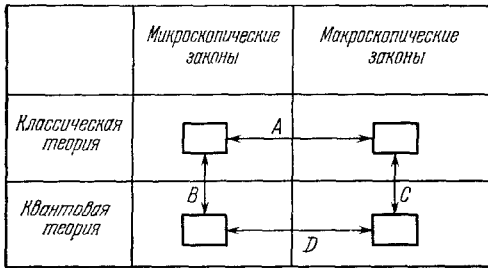


Рис. 1.

наиболее интересными в квантовой механике. Я буду говорить только о проблемах, представленных на схеме линией *A*.

Мы хотим найти соотношение между макроскопическим и микроскопическим явлениями. К числу наиболее хорошо известных законов макроскопического мира относятся законы термодинамики. Статистическая механика фактически возникла из рассмотрения вопросов о том,

как можно объяснить или интерпретировать законы термодинамики на основе классической механики. Эту проблему я называю проблемой Больцмана. Именно этими вопросами Больцман занимался всю свою жизнь. На первый взгляд задача представляется неразрешимой из-за совершенно различной роли, которую играет время в термодинамике и в классической механике. С одной стороны, известно, что основным законом термодинамики является так называемый нулевой закон. Согласно этому закону, если вы имеете замкнутую макроскопическую систему, она всегда будет стремиться прийти в состояние равновесия или в состояние с максимальной энтропией, и если это состояние достигнуто, то система продолжает оставаться в этом состоянии и все ее макроскопические характеристики не будут даже изменяться. Это означает, что в законах термодинамики существует «стрелка» — направление времени. Система движется к равновесию. С другой стороны, мы очень хорошо знаем, что выделенное направление времени в классической механике отсутствует; ее законы инвариантны по отношению к обращению знака времени. Если вы измените направления скоростей на обратные, механическая система пройдет свой путь в обратном направлении, и не существует возможности определить, какое из двух этих движений в действительности является истинным или предпочтительным. Наиболее ярко этот факт обратимости классического движения демонстрируется так называемой теоремой Пуанкаре. Поскольку я собираюсь вернуться к ней позднее, позвольте мне объяснить здесь только, в чем она состоит.

Если мы рассмотрим для простоты систему из  $N$  молекул, заключенных в замкнутый сосуд и взаимодействующих друг с другом, мы можем представить состояние этого газа точкой в фазовом пространстве. Это фазовое пространство будет иметь  $6N$  измерений: по три измерения будет

приходиться на координаты и по три измерения — на импульс каждой молекулы. Такое пространство мы будем называть  $\Gamma$ -пространством. В  $6N$ -мерном  $\Gamma$ -пространстве точка, описывающая систему, движется по поверхности  $6N - 1$  измерений. Эта  $(6N - 1)$ -мерная поверхность характеризуется фиксированным значением энергии, и на ней имеется одна точка, которая представляет состояние газа в данный момент времени. Такая точка с течением времени будет двигаться по поверхности, но никогда не пересечет траекторию в каком-либо месте, соответствующем более ранним временам, как это показано на рис. 2. Такое пересечение никогда не произойдет, поскольку если бы оно имело место, это означало бы, что система в точке пересечения не знала бы, в каком направлении двигаться. Поскольку же уравнения механики однозначны, они всегда дают ответ на вопрос о том, как происходит движение.

Теорема Пуанкаре утверждает, что если взять некоторую точку и рассмотреть произвольно малую область вокруг нее (рис. 2), то спустя достаточно большой промежуток времени траектория движения пройдет через эту область. Доказательство этого утверждения крайне просто

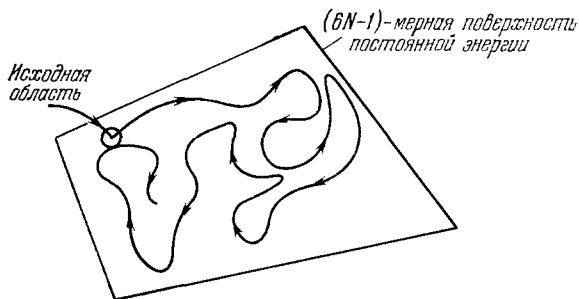


Рис. 2.

(для тех, кто им интересуются, я могу указать, например, мою книгу «Лекции по статистической механике»<sup>1</sup>; большая часть того, о чем я здесь говорю, содержится в этой книге).

Итак, мы видим, что с механической точки зрения движение системы является «квазипериодическим». Здесь нет ничего похожего на «стремление к равновесию». Для системы совершенно безразлично, находится ли она в состоянии равновесия или нет. С другой стороны, термодинамика утверждает, что система должна приближаться к равновесию.

Таким образом, создается впечатление, что эти две точки зрения логически *несовместимы*. Мы не можем объяснить законы термодинамики исходя из механики, потому что роль времени в этих двух подходах столь различается.

Этот парадокс, связанный с различной ролью времени (наличие направления времени в термодинамике и отсутствие его — в механике), разрешен Больцманом, а затем более изящным способом Гиббсом. Они просто указали на то обстоятельство, что термодинамика относится к «макроскопической» колонке схемы рис. 1, а классическая механика — к «микроскопической» ее колонке. Понятие теплового равновесия является понятием макроскопическим. Основой для его определения является тот факт, что ряд макроскопических величин — температура, плотность и т. д. — имеют тенденцию к однородному распределению. Поэтому для разрешения противоречия, с которым пришлось иметь дело Больцману, необходимо иметь в виду указанное различие в уровнях описания. В чем же это проявляется? Позвольте мне рассказать об этом вначале несколько абстрактно; в дальнейшем я постараюсь пояснить то же самое на более конкретных примерах.

Можно утверждать, что указание значений координат и импульсов всех частиц не является подходящим способом описания макроскопического состояния системы. Знание их не является необходимым. Все, что нас интересует, — это небольшое число макроскопических величин, кото-

рые я буду обозначать  $Y_j$ . Эти величины  $Y_j$  являются функциями фазовых координат всех частиц:  $Y_j(x_1, \dots, x_N)$ , где  $x_i = (r_i, p_i)$  — сокращенное обозначение для координат и импульса  $i$ -й частицы. Имеется определенное число  $M$  функций такого типа, причем это  $M$  в огромное число раз меньше, чем  $N$ . Итак:

$$j=1, 2, \dots, M, \quad i=1, 2, \dots, N,$$

причем  $M \ll N$ .

Эти функции мы назовем макроскопическими переменными. Нужно иметь в виду, что задание значений этих переменных не определяет всех фазовых координат системы. Можно только утверждать, что данной совокупности значений макроскопических переменных соответствует определенная область на поверхности фиксированного значения энергии. На рис. 3 ее условно изображает заштрихованная область поверхности.

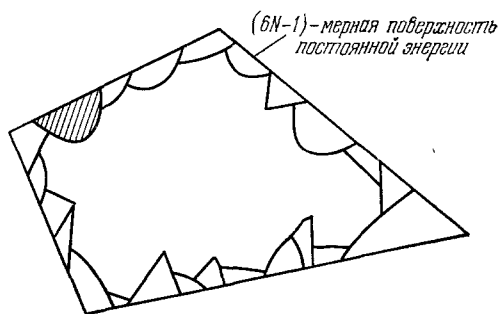


Рис. 3.

Для всех точек этой области переменные  $Y_j$  имеют одни и те же значения.

Выделим это утверждение особо:

1. Набор макроскопических переменных соответствует области в  $\Gamma$ -пространстве. (1,1)

В дополнение к этому я буду предполагать, что существует такая совокупность значений  $Y_j$ , которой соответствует *гораздо* большая область, чем для каких-либо других значений  $Y_j$ .

Всего имеется очень много различных областей (см. рис. 3), но одна из них подавляюще велика по сравнению с остальными.

II. Один из наборов значений макроскопических величин соответствует подавляюще большой области. (1,2)

Пока это не более чем предположение. Оно без сомнения звучит весьма абстрактно. Поэтому я сразу же перейду к хорошо известному примеру. Вместо произвольной системы из  $N$  частиц рассмотрим идеальный газ, молекулы которого не взаимодействуют друг с другом. В этом случае не обязательно применять описание с помощью  $\Gamma$ -пространства. Для идеального газа достаточно ввести  $6$ -мерное фазовое пространство молекулы, которое называется  $\mu$ -пространством. При этом с макроскопической точки зрения, более грубой, чем соответствующая описанию в  $\Gamma$ -пространстве, состояние газа будет описываться на основе подразделения  $\mu$ -пространства на области. Газ изображается облаком из  $N$  точек в фазовом пространстве, поскольку каждой молекуле соответствует в нем определенная точка. Необходимо найти их распределение, т. е. решить обычную статистическую задачу. Для этого мы подразделяем фазовое пространство на  $m$  областей, или ячеек.  $6$ -мерные объемы которых равны  $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_m$ . Распределение в  $\mu$ -пространстве дается числами  $n_i$  молекул, находящихся в  $i$ -й ячейке. Это и составляет макроскопическое описание. Чтобы перевести его на язык параметров  $Y_j$ , нужно записать

$$n_i = \sum_{k=1}^N \Delta_i(x_k),$$

где функция  $\Delta_i(x)$  задается условием

$$\Delta_i(x) = \begin{cases} 1, & \text{если } x \text{ находится в пределах } i\text{-й ячейки,} \\ 0 & \text{во всех остальных случаях.} \end{cases}$$

Видно, что  $n_i$  — симметричная функция фазовых координат всех молекул; ее значения, очевидно, являются не чем иным, как числом частиц в ячейке. Очевидно, что задание точек в  $\Gamma$ -пространстве однозначно определяет значения  $n_i$ , но не наоборот. Каждому набору значений  $n_i$  соответствует множество точек в  $\Gamma$ -пространстве, число которых нетрудно подсчитать: это — известная задача комбинаторики. Объем  $\Gamma$ -пространства, который соответствует набору чисел  $n_1, n_2, \dots$ , дается Больцмановской формулой

$$W = \frac{N!}{n_1!n_2!\dots} \omega_1^{n_1}\omega_2^{n_2}\dots$$

Весь этот объем относится к одному макроскопическому состоянию в  $\mu$ -пространстве. Поэтому ясно, что совокупности значений  $n_i$  соответствует определенная область в  $\Gamma$ -пространстве. Далее, согласно классическому результату, полученному Больцманом, функция  $W$ , выражающая указанный объем, имеет очень острый максимум для определенной совокупности значений  $n_i$ . Поэтому в рассматриваемом случае два свойства макроскопического описания (1,1) и (1,2) являются очевидными. Мы будем считать, что они справедливы и в произвольном случае макроскопического описания.

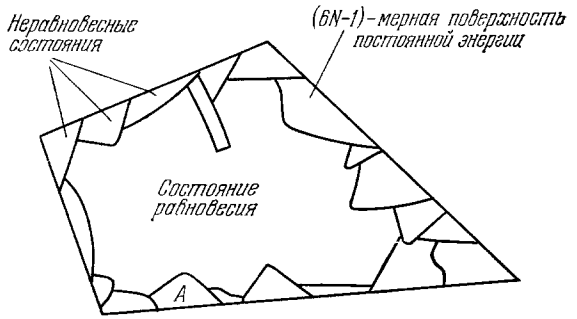


Рис. 4.

Если теперь свойства (1,1) и (1,2) удовлетворяются, проблема Больцмана решается следующим образом. Состоянию равновесия в смысле нулевого закона соответствует максимальная область. Если система не находится в состоянии равновесия, то она находится в одной из «маленьких» областей, например, в области  $A$  (рис. 4). Кроме этой области, имеются также и многие другие, но все они малы по сравнению с максимальной. Тогда, если все точки  $\Gamma$ -пространства равноправны, изображающая точка данной системы почти безусловно вскоре окажется в максимальной области. Это означает, что система почти всегда будет двигаться в направлении к состоянию равновесия. Когда она достигнет состояния равновесия, она почти наверное будет оставаться в нем. Это, конечно, не противоречит тому, что возможны небольшие флуктуации, при которых система удаляется от состояния равновесия, как видно из рис. 4. Траектория почти всегда заключена в большой области равновесия, но иногда проходит и через области, соответствующие неравновесным состояниям. Таким образом, на этом языке не возникает никакого противоречия между теоремой Пуанкаре и нулевым законом. Действительно, изображающая точка возвращается в любую произвольно малую область поверхности энергии, как и утверждает теорема Пуанкаре; в то же время система почти всегда находится в состоянии равновесия, в полном соответствии с нулевым законом.

В этом заключается сущность объяснения парадокса Больцманом. Теперь я попытаюсь кратко описать взгляды Гиббса на эту проблему. Его точка зрения не очень отличалась от Больцмановской, но была более четко сформулирована. Прежде всего Гиббс по-новому вводит понятие вероятности. Пусть нам известно, говорит он, что система не находится в состоянии равновесия, т. е. представлена некоторой точкой,

расположенной в какой-либо из малых областей на рис. 4. Тогда задание значений макроскопических параметров определяет ту область, из которой начинается движение системы, но ничего не говорит нам о том, какая именно точка этой области является исходной. Все точки в этом смысле являются равноправными. Поэтому мы можем принять для этой области однородное распределение вероятности. Поскольку полная вероятность равна единице, ее можно условно представлять себе как некую жидкость, заключенную в рассматриваемую область. Таким является начальное распределение, которое учитывает тот факт, что в начальный момент нам известны значения  $Y_i$ . Что произойдет далее? Гиббс рассматривает движение жидкости по поверхности энергии, которое подчиняется так называемой теореме Лиувилля; я сейчас поясню, в чем она состоит.

По истечении какого-то времени жидкость, конечно, вытечет за пределы рассматриваемой области, поскольку все ее точки переместятся в новое положение. Таким образом, жидкость будет теперь заполнять другую область, которая в общем случае будет иметь совершенно иные очертания, но объем ее обязательно должен в точности равняться объему исходной области. Точки, которые вначале находились очень близко друг к другу, через некоторое время могут разой-

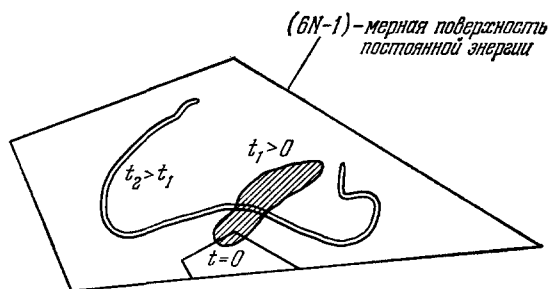


Рис. 5.

тись на большое расстояние. Но полный объем области должен оставаться тем же. В этом и заключается теорема Лиувилля.

Движение описываемой условной жидкости обсуждается Гиббсом в знаменитой 12-й главе его книги <sup>2</sup> (глава посвящена изучению процесса перемешивания красных и синих чернил). Гиббс указывает, что область, занимаемая жидкостью, постепенно вытягивается в одних направлениях и сплющивается в других — наподобие тонкой ленты (с сохранением величины полного объема), и в конце концов эта лента покрывает собой всю поверхность энергии (начальные стадии подобной эволюции показаны на рис. 5). При этом в среднем распределение этой ленты, если можно так выразиться, становится однородным на всей поверхности энергии. Такую систему Гиббс называет микроканоническим ансамблем, а соответствующее распределение вероятности — микроканоническим распределением.

Конечно, это распределение никогда не является строго однородным, поскольку при очень детальном рассмотрении оказывается, что близлежащие отрезки ленты отделены друг от друга пустыми областями. Однако в среднем оно все же равномерно по поверхности. Описанный процесс со времен Гиббса называется процессом фазового перемешивания; его течение, по существу, также определяется полным равноправием всех точек на поверхности энергии, отсутствием каких-либо выделенных областей. Все сказанное здесь является, в сущности, другой формулировкой того же самого, что говорил по этому поводу Больцман. Но в некотором отношении эта формулировка представляет собой шаг вперед, потому что теперь мы можем в любой момент определить количество жидкости, содержащееся в любой из областей на рис. 4, где каждая область характеризуется определенными значениями  $Y_j$ . Это означает, что, зная начальное распределение вероятностей, мы в принципе можем найти для произвольного момента вероятность того, что переменные  $Y_j$  имеют некоторые

заданные значения, отличные от первоначальных. Правда, эта принципиальная возможность еще не означает, что ее можно реализовать на практике. Таково качественное решение парадокса, данное Больцманом и Гиббсом. Отметим, что точка зрения Гиббса также не противоречит теореме Пуанкаре. Хотя каждая точка совершает здесь квазипериодическое движение, вместе с тем вся жидкость в целом продолжает непрерывно вытягиваться в тонкую ленту. В этом процессе отсутствует какая-либо повторяемость, несмотря на то, что *каждая* точка жидкости движется квазипериодически.

Я не знаю, сколько математиков находится среди моих слушателей, но с ними особенно трудно вести такого рода разговор о «предпочтительности». Поэтому я хочу теперь сказать кое-что по поводу так называемой эргодической теоремы. При рассмотрении этой теоремы особенно ясно проявляется различие подходов физиков и математиков. Если встать на точку зрения математиков, представленную, например, книгой Хинчина<sup>3</sup>, у вас возникнет впечатление, что эргодические теоремы, впервые сформулированные Бирхгоффом, затем фон Нейманном, а впоследствии и многими другими, более или менее решают всю проблему. В то же время физики считают, что математики просто изменили определения. Иначе говоря, физики никогда не принимали эту теорему всерьез.

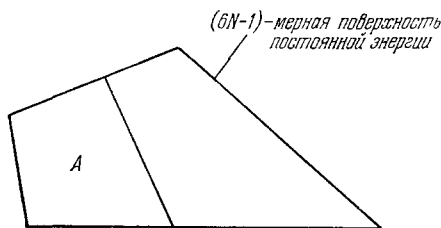


Рис. 6.

Я попытаюсь объяснить, в чем заключается, по моему мнению, положительное значение этой теоремы. Оно обнаруживается главным образом при попытках более строго сформулировать то, что имели в виду Больцман и Гиббс. При этом вместо их рассуждений об отсутствии предпочтительности должны быть введены совершенно четкие определения. В связи с этим вводится понятие так называемой метрической транзитивности.

Дело в том, что объяснение, данное Больцманом и Гиббсом, очевидно, предполагает наличие определенного свойства механической системы, которое не было ими точно сформулировано. И первая цель эргодической теоремы состоит в том, чтобы дать точную формулировку этого свойства. Делается это следующим образом.

Вначале мы введем определение метрически транзитивной механической системы. Так мы будем называть систему, для которой *невозможно* разделить поверхность энергии на две такие области конечных размеров, что если точка начинает свое движение в одной области, скажем, области *A* рис. 6, то она и всегда будет оставаться в ней и никогда не попадет в другую область.

(В действительности картина может быть гораздо более сложной, чем представлено на рис. 6. Две области могут переплетаться друг с другом весьма сложным образом, так что каждая из них оказывается рассредоточенной по всей поверхности почти равномерно, но все же, если система не является метрически транзитивной, ее движение будет ограничено пределами той области, в которой оно началось.)

Если теперь такое разделение невозможно, то можно совершенно строго доказать, что для любой области *A* доля времени  $t_A$ , проводимого в ней данной фазовой точкой за очень большой промежуток времени *T*, будет в точности равна

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{t(A)}{T} = \frac{V(A)}{V}.$$

Иначе говоря, пусть мы наблюдаем за системой очень долго, замечая время, в течение которого она находится в области  $A$ . Тогда, если система является метрически транзитивной, отношение, стоящее под знаком предела, равно отношению площади области  $A$  к площади всей поверхности энергии. Это означает, что площадь поверхности определяет время, в течение которого в ее пределах находится система. Разумеется, это и есть как раз то, что говорил Больцман: «...В больших областях система остается большую часть времени; в меньших соответственно более короткое время».

Мне представляется очень важным то обстоятельство, что введение более строгого определения позволяет нам сформулировать идеи Больцмана столь отчетливым образом. Но физики обычно не удовлетворяются этим, возражая: «Но как узнать, что механическая система является метрически транзитивной?». Поскольку математики не могут ответить на этот вопрос, то создается впечатление, что мы заменили одно неизвестное другим. Мы просто сказали, что если система эргодическая, то она метрически транзитивная, а если она метрически транзитивная, то она эргодическая. Вряд ли это выглядит серьезным достижением. Но я все же считаю, что в действительности здесь есть шаг вперед.

Важно отметить, что после того, как мы сформулировали проблему столь четко, решение вопроса о том, является ли данная система метрически транзитивной, становится совершенно строгой математической задачей. Недавно, примерно три года назад, этот вопрос изучался Синаем<sup>4</sup>, учеником Колмогорова. Он действительно доказал, что система, состоящая из трех или более жестких сфер, движущихся в замкнутом сосуде и сталкивающихся друг с другом, является метрически транзитивной. Поэтому для нее оказывается справедливой эргодическая теорема. Таким образом, в этом смысле здесь действительно имеется в некоторых случаях продвижение вперед. К сожалению, ситуация перестает быть столь ясной, как только мы вводим в рассмотрение силы притяжения. Возникающие здесь трудности связаны в первую очередь с возможностью захвата (даже в классическом смысле), причем оказываются возможными три или соответственно больше различных комбинаций. В результате доказательство, развитое Синаем, перестает быть действительным.

Теперь на основе описанного анализа идеи Больцмана и Гиббса можно сказать, что мы действительно поняли нулевой закон термодинамики. Конечно, наше понимание опирается на нетривиальное предположение, что любая молекулярная система обладает свойством метрической транзитивности, но по крайней мере у нас есть реалистический пример, для которого это свойство доказано. Что касается остальной части термодинамики, то тут все просто. Главной загадкой был нулевой закон. Именно в нем сосредоточены трудности понимания термодинамики. Дальше же имеется ряд доказанных теорем, которые я вкратце сформулирую. Я начну с известной теоремы, необходимой для введения понятия температуры. Эта теорема излагается почти во всех книгах по термодинамике. Пусть две системы,  $A$  и  $B$ , находятся в тепловом контакте, под которым я понимаю условие, что энергия (или, если угодно, гамильтониан) полной системы равна сумме энергий обеих систем и что обмен энергией происходит произвольно медленно. Последнее означает, что мы имеем слабо связанные системы. Представим себе теперь, что система  $A + B$  находится в состоянии теплового равновесия, которое описывается микроканоническим распределением в фазовом пространстве  $\Gamma_A + \Gamma_B$ . Тогда можно доказать, что если система  $B$  в каком-то смысле достаточно велика, то система  $A$  в своем фазовом пространстве описывается так называемым каноническим распределением, которое имеет вид

$$D_A d\Gamma_A = C e^{-\beta \mathcal{E}_A} d\Gamma_A. \quad (1,3)$$



В это выражение теоремы входят две постоянные. Постоянная  $C$  определяется условием нормировки — тем, что полная вероятность нахождения системы  $A$  в  $\Gamma_A$  равна единице. Постоянная же  $\beta$  зависит от системы  $B$ . Однако она определяется не размерами  $B$ : это есть такая характеристика системы  $B$ , которая для большой системы не зависит от ее размеров. Иначе говоря, величина  $\beta$  обладает свойствами температуры. В частности, она обладает циклическим свойством, которое означает, что если две системы,  $A$  и  $C$ , находятся в равновесии с большой системой  $B$ , то распределения  $A$  и  $C$  даются выражениями вида (1,3) и тем же значением  $\beta$ , и в этом смысле системы  $A$  и  $C$  находятся в равновесии друг с другом. Это позволяет нам ввести понятие температуры. Прежде всего, вы имеете первый закон термодинамики (в статистической механике первый закон является просто определением количества тепла; подразумевается лишь сохранение энергии). Затем вы доказываете второй закон термодинамики для случая обратимых явлений — и вновь лишь на основе дедуктивно полученных теорем, которые, в зависимости от вкуса, могут быть сделаны более строгими и соответственно менее ясными (или же наоборот). И больше не возникает никаких сложностей! В результате получается хорошо известный вывод о том, что если система находится в состоянии равновесия, то свободная энергия Гельмгольца  $A$  системы определяется из соотношения

$$\exp \left\{ -\frac{A(V, T, N)}{kT} \right\} = \frac{1}{N!h^{3N}} \int \dots \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N \exp \left( -\frac{\mathcal{H}}{kT} \right) \equiv Z_{can}; \quad (1,4)$$

здесь  $Z_{can}$  — знаменитая статистическая сумма. Приведенная формула в известном смысле отвечает на вопрос о том, каким образом термодинамические свойства системы в равновесном состоянии связаны с ее микроскопическими механическими свойствами. В выражении (1,4)  $\mathcal{H}$  — гамильтониан системы. Таким образом, статистическая сумма дается интегралом от некоторой функции по всем координатам и импульсам, который нужно еще разделить на таинственный множитель  $N!$  и на  $h^{3N}$ , где  $h$  — постоянная Планка. (Об этих таинственных множителях я еще скажу несколько слов далее. Они вводятся исключительно из соображений удобства, но с ними связано так много мистики, что я должен остановиться на этом подробнее.) Зная функцию  $Z$ , нетрудно из формулы (1,4) получить свободную энергию Гельмгольца  $A$ , которая является функцией объема системы, температуры и числа частиц:  $A = A(V, T, N)$ . Это та самая характеристическая термодинамическая функция, с помощью которой могут быть найдены все остальные параметры системы в состоянии равновесия. Формула (1,4) является *основной* формулой, с которой может быть начато объяснение всех макроскопических термодинамических свойств системы.

Теперь становится ясным, каким образом следует интерпретировать законы термодинамики в терминах молекулярной модели. (Вспомним, что мы рассматриваем  $N$  одноатомных молекул или атомов в сосуде объемом  $V$ .)

Энергия, или гамильтониан, системы записывается в следующей форме:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i < j} \varphi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|), \quad (1,5)$$

представляющей собой сумму кинетической энергии  $\mathbf{p}^2/2m$  и потенциальной энергии взаимодействия молекул. Двухчастичная потенциальная

энергия  $\varphi(r)$  зависит от расстояния между частицами  $i$  и  $j$ . Мы будем считать, что эта зависимость имеет общий вид, представленный на рис. 7, т. е. характеризуется отталкивательной сердцевинкой и хвостом, описывающим притяжение.

Выражение (1,4) может быть записано в виде

$$Z_{can} = e^{-A(V, T, N)/kT} = \frac{1}{N!h^{3N}} \int \int d\Gamma e^{-\mathcal{E}/kT} =$$

$$= \frac{1}{N!h^{3N}} \int_V \dots \int_V d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N \exp \left\{ -\frac{1}{kT} \times \right.$$

$$\left. \times \left[ \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i < j} \varphi(r_{ij}) \right] \right\} = \frac{1}{N!h^{3N}} \int_V \dots \int_V d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N e^{-\frac{1}{kT} \sum_{i < j} \varphi(r_{ij})}, \quad (1,6)$$

где «тепловая длина волны»  $\lambda$  дается формулой

$$\lambda = h/(2\pi mkT)^{1/2}.$$

Все это можно принять без каких-либо серьезных возражений. Отметим, что здесь, по крайней мере в идеализированном случае, мы имеем соотношение между термодинамической величиной  $A$  и межмолекулярным потенциалом  $\varphi$ . Свободная энергия Гельмгольца  $A$  дает, кроме того, энтропию, давление и так называемый химический потенциал  $\mu$ , поскольку

$$dA = -S dT - p dV + \mu dN. \quad (1,7)$$

Я не буду сейчас говорить обо всем этом подробно, но все же хотел бы сделать по этому поводу несколько замечаний, поскольку очень часто физики вос-

принимают изложенное в каком-то смысле мистически. Эти замечания могут быть несколько разрозненными, но все же я надеюсь, что они окажутся полезными.

*Первое замечание.* Множители  $h^{3N}$  и  $N!$  очень часто являются предметом специальных обсуждений. Действительно, они выглядят несколько странно, особенно это относится к квантовой постоянной. Какое отношение может иметь квантовая постоянная к классической физике? Имеются две причины, по которым введение множителя  $h^{3N}$  имеет смысл. Первая заключается в том, что этот множитель делает элемент фазового пространства  $d\Gamma$  безразмерным. Вторая причина является более фундаментальной и состоит в следующем. Если в соответствующей квантовой теории положить статистические веса всех невырожденных уровней энергии равными единице (это опять-таки не более чем произвольное предположение), то в пределе  $T \rightarrow \infty$  квантовомеханическое выражение для функции распределения и выражение (1,5) классической теории переходят друг в друга. Конечно, это несколько не меняет того факта, что наличие или отсутствие множителя  $h^{3N}$  не влияет на какие-либо наблюдаемые величины.

Множитель  $N!$  требует несколько более глубокого рассмотрения. но также является условностью. Он возникает лишь постольку, поскольку мы хотим, чтобы свободная энергия Гельмгольца, как и просто энергия системы, была экстенсивной переменной. Последнее означает, что в так

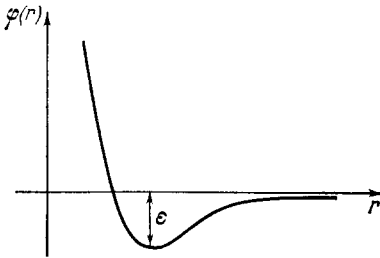


Рис. 7.

называемом термодинамическом пределе, когда

$$\left. \begin{array}{l} N \rightarrow \infty \\ V \rightarrow \infty \end{array} \right\} \frac{V}{N} = v \text{ — конечно,}$$

выполняется соотношение

$$A(V, T, N) = Na(T, v),$$

где  $a(T, v)$  — свободная энергия Гельмгольца, отнесенная к одной частице. Можно доказать, что это действительно так при наличии множителя  $N!$ . Правда, доказательство зависит от предположений относительно межмолекулярных сил, но выражение (1,7) имеет силу в общем случае — требуется лишь, чтобы эти силы обладали некоторыми общими характерными чертами. (Ван-Хов <sup>5</sup> пытался доказать это с математической строгостью, но даже и он споткнулся на этом! Позднее это было сделано более строго другими.) Поскольку энтропия  $S$  и внутренняя энергия  $U$  выражаются через  $A$  следующим образом:

$$S = -\frac{\partial A}{\partial T}, \quad U = A - \frac{\partial A}{\partial T},$$

то и величины  $S$  и  $U$  являются в термодинамическом пределе экстенсивными переменными.

На основе выражения (1,4) можно вывести условия так называемой термодинамической устойчивости. Я имею в виду соотношения

$$dp/dv \leq 0, \quad c_v > 0,$$

где  $c_v$  — удельная теплоемкость при постоянном объеме. Эти условия можно получить в рамках классических представлений в термодинамическом пределе для очень общих типов сил. Подобное доказательство также было недавно опубликовано.

*Второе замечание*, которое я хотел бы сделать в связи с формулой (1,4), заключается в том, что каноническое распределение на первый взгляд занимает какое-то особенное положение. На самом же деле это не так. В термодинамике, в случае гомогенной однокомпонентной системы, внутренняя энергия дается выражением

$$dU = T dS - p dV + \mu dN. \tag{1,8}$$

В этой формуле первый и второй законы термодинамики записаны одновременно. Здесь независимыми переменными являются экстенсивные переменные: энтропия, объем и число частиц:  $U = U(S, V, N)$ . Иногда они оказываются неудобными с практической точки зрения. Можно ввести в качестве независимых переменных интенсивные переменные — давление, температуру и химический потенциал. В термодинамике это делается с помощью преобразования Лежандра. Например, поскольку

$$d(TS) = T dS + S dT,$$

мы имеем

$$d(U - TS) = -S dT - p dV + \mu dN, \tag{1,9}$$

и так как  $A = U - TS$ , то  $A = A(T, V, N)$ .

Теперь одной из независимых переменных стала температура. Но остальные две все еще остаются экстенсивными. От них можно избавиться аналогичным способом; при этом вводится в рассмотрение так называемая свободная энергия Гиббса (термодинамический потенциал)  $G$ :

$$d(U - TS + pV) = -S dT + V dp + \mu dN, \tag{1,10}$$

т. е.

$$G = U - TS + pV.$$

Этому термодинамическому преобразованию, с помощью которого мы получили интенсивные переменные вместо экстенсивных в качестве независимых переменных в статистической механике, соответствует переход от одного ансамбля к другому. Выше мы определили каноническую статистическую сумму:  $Z_{can}(V, T, N) = e^{-A/kT}$ . Введем теперь микроканоническую статистическую сумму; под ней подразумевается следующая функция:

$$Z_{micro}(U, V, N) = \frac{1}{N!h^{3N}} \mathcal{S}(U, V, N); \quad (1,11)$$

здесь  $\mathcal{S}$  есть площадь  $(6N - 1)$ -мерной поверхности энергии  $\mathcal{H} = U$  в  $\Gamma$ -пространстве. Обратимся к выражению (1,6), где  $Z_{can}$  представлено в виде интеграла по фазовому пространству. Проведем сначала интегрирование по поверхности энергии, которой соответствует постоянное значение  $\mathcal{H}$ , равное  $\epsilon_j$ . После этого остается еще проинтегрировать (1,11) по  $\epsilon$ , т. е. просуммировать по тонким слоям, ограниченными соседними поверхностями энергии. Таким образом, можно записать

$$Z_{can} = \frac{1}{N!h^{3N}} \int_0^{\infty} d\epsilon e^{-\epsilon/kT} \mathcal{S}(\epsilon, V, N). \quad (1,12)$$

Поскольку  $d\Gamma$ , фигурирующее в выражении (1,6), представляет собой площадку на поверхности энергии, помноженную на малую величину  $d\epsilon$ ,  $d\Gamma$  оказывается равной объему ячейки энергии толщиной  $d\epsilon$ . Так как подынтегральное выражение зависит только от  $\epsilon$ , выражение (1,12) на первый взгляд представляется более простым, чем (1,4). В действительности же оно является столь же сложным, потому что все трудности здесь, конечно, сосредоточены в величине  $\mathcal{S}$ . Однако заслуживает внимания получающееся в результате простое соотношение

$$Z_{can} = \int_0^{\infty} d\epsilon e^{-\beta\epsilon} Z_{micro}(\epsilon, V, N), \quad (1,13)$$

которое представляет собой не что иное, как преобразование Лапласа по переменной  $\epsilon$ . Мы видим, таким образом, что каноническая статистическая сумма может быть найдена из микроканонической преобразованием Лапласа.

Теперь легко показать (по крайней мере, если вы позволите себе некоторую небрежность; если же такая неряшливость не в вашем вкусе, то у вас будет до черта работы!), что это соотношение как раз соответствует преобразованию Лежандра, выражаемому формулами (1,8) и (1,9). Для этого заметим, что если система очень велика, то  $Z_{micro}$  или  $\mathcal{S}(\epsilon, V, N)$  (т. е. площадь поверхности постоянного значения энергии  $\epsilon$ ) очень быстро растет с ростом энергии. Обратимся к примеру идеального газа. Тогда, конечно, поверхность энергии в пространстве импульсов будет сферой, поскольку межмолекулярные силы отсутствуют; радиус этой сферы определяется условием, что полная энергия должна равняться  $\epsilon$ . Вы знаете, конечно, что поверхность  $n$ -мерной сферы радиуса  $\sqrt{\epsilon}$  пропорциональна  $\epsilon^{(n-1)/2}$ . Для больших  $n$  это выражение возрастает с ростом  $\epsilon$  чудовищно быстро.

Поскольку, с другой стороны,  $e^{-\beta\epsilon}$  тоже чрезвычайно быстро падает (так как  $\epsilon$  — макроскопическая энергия), подынтегральная функция

имеет очень острый пик, как это показано на рис. 8; будем считать, что этот пик расположен при  $\epsilon = U$ . Поэтому можно просто заменить интеграл значением подинтегральной функции в максимуме (с точностью до множителя), т. е.

$$Z_{can} \approx \max_{(\epsilon)} \{e^{-\beta\epsilon} Z_{micro}(\epsilon)\}, \quad (1,13a)$$

причем максимуму соответствует  $\epsilon = U$ . Для того чтобы найти этот максимум, нужно продифференцировать выражение (1,13a) по  $\epsilon$  и результат приравнять нулю. При этом получаем

$$\left[ \frac{\partial Z_{micro}}{\partial \epsilon} - \beta Z_{micro} \right]_{\epsilon=U} = 0.$$

Это есть не что иное, как условие максимума. Но отсюда следует, что

$$\beta Z_{micro} = \frac{\partial Z_{micro}}{\partial U}, \quad (1,14)$$

где я заменил  $\epsilon$  на  $U$ . Таким образом,

$$Z_{can} = e^{-\beta U} Z_{micro}(U, V, N). \quad (1,15)$$

Теперь мы покажем, и это должно быть очевидно из общего обсуждения, что энтропия дается соотношением

$$S(U, V, N) = k \ln Z_{micro}. \quad (1,16)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана. (Эта формула становится очевидной, если записать ее несколько иначе, а именно:  $S = k \ln W$ , поскольку вы знаете эту бессмертную формулу Больцмана, которая написана на его могиле вместо его имени.) Для того чтобы доказать соотношение (1,16), перепишем выражение (1,14) в виде

$$\frac{dZ_{micro}}{Z_{micro}} = d(\ln Z_{micro}) = \beta dU,$$

или, учитывая, что  $\beta = 1/kT$ , в виде

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T},$$

где под  $S$  подразумевается правая часть (1,16). Мы получили, таким образом, правильное термодинамическое соотношение, которое подтверждает, что  $S$  действительно есть энтропия.

Из выражения (1,6) получаем

$$A = -kT \ln Z_{can}.$$

Беря логарифм выражения (1,15), умножая на  $kT$  и используя (1,16), находим

$$A = U - TS.$$

Мы показали, что из связи между микроканонической статистической суммой и канонической вытекает соотношение между свободной энергией и энтропией. Аналогичные выкладки можно проделать на основе других преобразований переменных. В частности, мы можем произвести замену переменных  $p$  и  $V$ , т. е. от функции  $A(T, V, N)$  перейти к независимым переменным  $T, p, N$ . Мы знаем, что это приведет к свободной энергии Гиббса. В статистической механике такому преобразованию соответствует переход от канонического ансамбля к так называемому ансамблю давлений (pressure ensemble). Это значит, что мы вводим новую

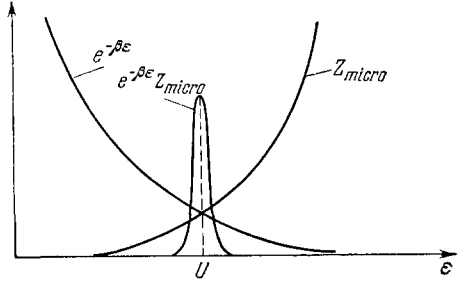


Рис. 8.

функцию (статистическую сумму)  $Z_{press}$  согласно равенству

$$Z_{press} = \int_0^{\infty} dV Z_{can}(V, T, N) e^{\frac{pV}{kT}}.$$

Эта функция не имеет какого-либо определенного названия, поскольку Гиббс ею не пользовался и соответствующий термин исторически не закрепился. Впервые она была введена значительно позднее.

В данном случае мы имеем преобразование Лапласа по переменной  $V$ . Точно такие же выкладки, как и раньше, приводят к результату, что свободная энергия Гиббса равна

$$G(T, p, N) = -kT \ln Z_{press}.$$

Я замечу далее, что можно также выбрать в качестве независимых переменных  $T$ ,  $V$ ,  $\mu$  вместо  $T$ ,  $V$ ,  $N$ , применив преобразование Лежандра:

$$\Omega = A - \mu N. \quad (1,17)$$

В статистической механике этому соответствует преобразование к так называемой большой канонической статистической сумме, причем это преобразование в точности является преобразованием Лапласа (дискретным преобразованием Лапласа) канонического распределения.

Как видите, мое замечание получилось довольно пространным, но я все же думаю, что сделать его было полезно.

## II. ПРОБЛЕМА ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

После рассмотрения формальных вопросов позвольте мне приступить к следующей главе. Мы можем теперь сказать, что если известны межмолекулярные силы, то мы в состоянии вычислить термодинамические величины. Поэтому можно утверждать, что, в принципе, это позволяет нам объяснить все термодинамические свойства макроскопической системы, находящейся в состоянии равновесия. Однако сказать это легче, чем сделать. Одним из наиболее крупных неясных вопросов является вопрос о том, можно ли с помощью выражения (1,4) объяснить так называемые фазовые переходы. Хотя здесь и сделано уже немало, вопрос этот во многих отношениях остается открытым. Я постараюсь объяснить, в чем заключается сущность проблемы. Я не стану распространяться об ее решении, поскольку такого решения нет. Вот почему я и назвал эту главу «Проблема фазовых переходов». Задача статистической механики сводится к тому, чтобы понять эту проблему, понять сущность макроскопических свойств вещества.

Одно из наиболее замечательных свойств материи заключается в том, что все вещества могут находиться в трех так называемых фазах: твердой, жидкой и газообразной (это известно еще из курса средней школы). Далее, известно универсальное свойство, заключающееся в существовании критической точки перехода газ — жидкость: выше некоторой температуры невозможно добиться сжижения газа. Подобной критической точки нет в случае перехода твердое тело — жидкость; соответственно нет и критической температуры плавления. Таким образом, для всех веществ изотермы имеют примерно такой вид, как схематически представлено на рис. 9.

Обратимся к изотерме, помеченной на этом рисунке буквой  $T_1$ . Ниже критической температуры (но выше тройной точки) возможна конденсация, в процессе которой давление остается постоянным,  $V_b < V < V_a$ . Для случая  $V_d < V < V_b$  мы имеем жидкую фазу. Если мы повышаем

давление, то попадаем на меньший по размерам горизонтальный участок кривой ( $V_e < V < V_d$ ) и далее мы получаем твердое тело ( $V < V_e$ ). Горизонтальный участок, соответствующий конденсации, исчезает при определенной температуре, и кривые, соединяющие конечные точки горизонтальных участков, сходятся к критической точке (см. штриховую кривую на рис. 9). Таким образом, поскольку рассмотренные свойства имеют общий характер, проблема заключается в том, чтобы понять рис. 9, используя только качественные особенности межмолекулярных сил. Было бы неправильно искать объяснение, обнаруживая нужные свойства для частных сил взаимодействия, поскольку мы знаем, что в действительности эти свойства характерны для подавляющей части всех веществ и, следовательно, не должны сколько-нибудь существенно зависеть от вида сил. Но следует помнить, что термодинамика ничего по этому поводу не утверждает. Она может лишь дать условия равновесия фаз, если известно, что вещество может находиться в двух фазах. Эти условия термодинамического равновесия гласят:

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T), \tag{2,1}$$

где  $\mu$  — химический потенциал. Выражение (2,1) дает зависимость между температурой и давлением для системы, находящейся в равновесии.

Если построить график зависимости  $p$  от  $T$ , то мы получим кривые типа рис. 10. Кривая равновесия жидкости и газа берет свое начало в тройной точке и идет до критической точки  $C$ . Таким образом, утверждение термодинамики сводится к тому, что вдоль подобных кривых, поскольку они существуют, химический потенциал должен быть неизменным. Отсутствие тройной точки не будет противоречить термодинамике, и в самом деле, в случае гелия ее не существует. Не будет противоречить

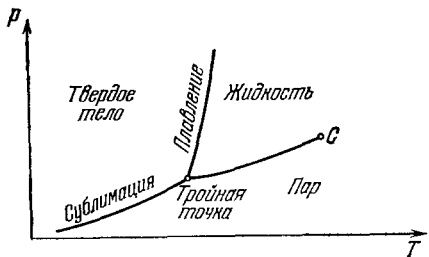


Рис. 10.

термодинамике и наличие в природе веществ, которые невозможно сжечь. Термодинамика ничего не может сказать по этому поводу, поскольку это свойство не является термодинамическим.

Таким образом, мы можем понять теперь, в чем заключается проблема: необходимо, основываясь на выражении (1,4) и исходя из общих свойств межмолекулярных сил, объяснить эти качественные особенности, присущие всем веществам. В этом и состоит проблема фазовых переходов.

В наши дни несколько проявился только вопрос о равновесии системы жидкость — пар, благодаря ключевым идеям, которые дал нам Ван-дер-Ваальс. Целесообразно поэтому кратко изложить основы его теории. Известно, что она была развита в его замечательной диссертации (1872 г.), названной им «О непрерывности паро-жидкостной фазы». Диссертация была написана по-голландски, и Максвелл написал о ней реферат для «Nature», а несколькими годами позднее выступил по ее поводу с подробным докладом перед собранием Британской ассоциации наук. Именно

там он сделал знаменитое замечание о том, что эта диссертация показывает, насколько назрела необходимость начать изучать языки малых стран. Как же можно понять идеи Ван-дер-Ваальса на языке выражения (1,4)? Прежде всего нужно отметить, что Ван-дер-Ваальс в 1872 г. знал, конечно, очень мало о межмолекулярных силах. Он знал лишь, что между молекулами должны действовать силы, которые были им названы когезионными, и что на коротких расстояниях они должны смениться силами отталкивания, поскольку имеет место непроницаемость материи. Значит Ван-дер-Ваальс в своих работах всегда молчаливо подразумевал,

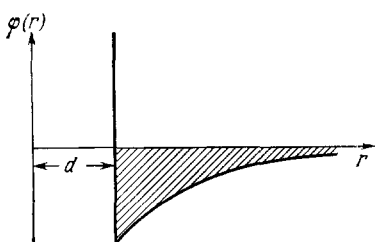


Рис. 11.

что межатомный потенциал  $\varphi(r)$  выглядит примерно так, как это изображено на рис. 11. Имеется область диаметра  $d$  (он называл его областью твердого тела), а далее имеется очень длинный «притягивательный хвост», соответствующий когезионным силам. О последних он предполагал только то, что они относительно слабы, но имеют очень большой радиус. К этому и сводились все предположения Ван-дер-Ваальса о силах. Если принять теперь этот их характер, то можно произ-

вести следующий приблизительный расчет статистической суммы, который впервые был сделан Орнштейном в его диссертации.

Межмолекулярный потенциал записывается в виде суммы отталкивательного члена  $\varphi^{rep}$  и притягивательного члена  $\varphi^{attr}$ :

$$\varphi = \varphi^{rep} + \varphi^{attr}. \quad (2,2)$$

Считается, что притягивательный член имеет очень большой радиус действия. Ван-дер-Ваальс исходил из того, что число молекул пара или жидкости, взаимодействующих заметным образом с некоторой произвольно выбранной молекулой (т. е. расположенных в пределах сферы действия этой молекулы), очень велико, поскольку радиус действия межмолекулярных сил предполагается много большим, чем среднее расстояние между молекулами. Выражение для  $Z_{can}$  в последней строке формулы (1,6) содержит интегрирование по всем конфигурациям молекул. Сказанное выше означает, что в большинстве возможных конфигураций в пределах каждой сферы действия оказывается в среднем одинаковое число молекул. Поэтому средняя потенциальная энергия каждой молекулы представляет собой произведение некоторой константы  $C$  на плотность, т. е.  $-C \frac{N}{V}$  (знак минус соответствует притяжению; константа, по существу, определяется объемом сферы действия). Таким образом, для  $N$  молекул полная потенциальная энергия притяжения может быть записана в виде

$$\varphi_{tot}^{attr} \approx -C \frac{N}{V} N \cdot \frac{1}{2}. \quad (2,3)$$

Считая эту «притягивательную» часть константой и вынося ее за знак интеграла, а также используя выражения (2,2) и (2,3), можно записать (1,6) в следующем виде:

$$Z_{can} = \frac{1}{N! h^{3N}} e^{\frac{CN^2}{2V\hbar T}} \int_V \dots \int_V dr_1 \dots dr_N \prod_{i < j} S(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|). \quad (2,4)$$



В этом выражении отталкивательная часть записана в виде произведения функций  $S$  от различных аргументов, причем

$$S(x) = \begin{cases} 0, & x < d, \\ 1, & x > d. \end{cases} \quad (2,5)$$

Такая форма выражения (2,4) вытекает из того, что при бесконечном потенциале величина  $\exp(-\varphi^{rep}/kT)$  равна нулю, так что когда две частицы находятся в пределах расстояния  $d$ , соответствующий вклад в интеграл отсутствует. Если же расстояние между частицами превышает  $d$ , то между ними нет отталкивания и соответствующая экспонента равна единице.

Интеграл (2,4) выглядит, вероятно, несколько более простым, но в действительности он все еще весьма сложен. Он может быть взят для случая одного измерения, но в общем случае  $N$  измерений этого нельзя сделать точно. Справедливо лишь утверждение, что (2,4) может быть записано в следующем виде:

$$Z_{can} = e^{\frac{CN^2}{2VkT}} Z_{h.c.}; \quad (2,6)$$

здесь  $Z_{h.c}$  — статистическая сумма для газа, состоящего из твердых сфер; она пропорциональна интегралу, входящему в выражение (2,4). Поскольку этот интеграл зависит только от  $V$  и не зависит от температуры, из выражения (2,6) с помощью формул  $A = -kT \ln Z_{can}$ ,  $p = -\frac{\partial A}{\partial V}$  легко получить следующую формулу для давления:

$$p = p^{h.c} - \frac{a}{V^2}, \quad (2,7)$$

где  $p^{h.c}$  — давление газа, состоящего из твердых сфер,  $a = C/2$ . Вид поправки к величине  $p^{h.c}$  в уравнении Ван-дер-Ваальса реально определяется только предположением о дальнедействующем характере сил притяжения. Выражение  $p^{h.c}$  нельзя подсчитать точно, но можно утверждать, что оно имеет вид

$$p^{h.c} = \frac{kT}{V} G\left(\frac{V}{b}\right), \quad (2,8)$$

где  $G$  представляет собой универсальную функцию,  $b = 2\pi d^3/3$  — учетверенный объем молекулы. Функция  $G$  может быть получена лишь в виде разложения в ряд по обратным степеням аргумента, что соответствует большим  $V$ . Для  $V \rightarrow \infty$   $G$  равно единице, и в этом случае получается, как и следовало ожидать, формула для давления идеального газа. Можно произвести дальнейшее разложение (так называемое вириальное разложение), которое многократно и очень детально исследовалось. Впервые оно было получено Больцманом. При этом оказывается, что

$$G\left(\frac{V}{b}\right) = 1 + \frac{b}{V} + \frac{5}{8} \frac{b^2}{V^2} + \dots, \quad (2,9)$$

так что

$$p \approx \frac{kT}{V} \left(1 + \frac{b}{V} + \frac{5}{8} \frac{b^2}{V^2}\right) - \frac{a}{V^2}. \quad (2,10)$$

В настоящее время вириальное разложение получено, насколько я знаю, вплоть до четвертого члена. Но если остановиться на третьем члене, как это сделано в формуле (2,10), то уравнение состояния уже обладает теми качественными чертами, которые характерны для уравнения Ван-дер-Ваальса. Имеется критическая температура; ниже критической температуры имеется знаменитый вандерваальсовский горб, показанный на

рис. 12. Изотерму, помеченную на рис. 12 буквой  $T_1$ , следует модифицировать за счет включения в нее штриховой линии, которая отражает факт сосуществования двух фаз. Проводя эту пунктирную линию в соответствии с правилом Максвелла (площадь  $A_1$  на рис. 12 равняется площади  $A_2$ ), получаем точно такие же качественные особенности, которые вытекают из уравнения Ван-дер-Ваальса и действительны для всех веществ. Действительное уравнение Ван-дер-Ваальса получается из (2,10) путем замены

$$\frac{kT}{V} \left( 1 + \frac{b}{V} + \frac{5}{8} \frac{b^2}{V^2} \right) = \frac{kT}{V-b}.$$

Приведенное изложение содержит один изъян эстетического порядка, заключающийся в том, что в какой-то момент мы взываем к помощи условий термодинамического равновесия. Конечно, этого не должно быть,

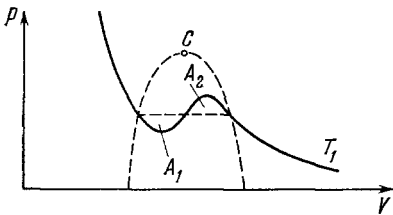


Рис. 12.

если прodelывать все как следует, а не небрежно, как это здесь сделано мною. При строгом рассмотрении прямая, проведенная должным образом через ван-дерваальсовский горб, получается автоматически, поэтому оказывается ясным, что следует делать. Причина, по которой это у нас не получилось, сводится к тому, что в рассмотрение вводятся, по существу, два предельных перехода. Первый связан с так называемым термодинамическим пределом, т. е. с тем, что мы рассматриваем большие системы. Второй предельный переход связан с предположением о бесконечном радиусе действия межмолекулярных сил, которые, однако, принимаются спадающими достаточно быстро, чтобы заштрихованная область под кривой рис. 11 была конечной. Можно записать  $\varphi^{attr}$  в виде

$$\varphi^{attr} = -\gamma^3 F(\gamma r), \quad (2,11)$$

где  $F$  — медленно меняющаяся и монотонно спадающая функция. Здесь  $\gamma^{-1}$  является радиусом действия сил, так что предел  $\gamma \rightarrow 0$  соответствует бесконечному радиусу. Решая нашу задачу, мы должны сначала перейти к термодинамическому пределу и лишь затем к пределу  $\gamma \rightarrow 0$ . Если сделать это должным образом, получается прежний результат, но при этом автоматически окажется, что горба на рисунке не будет. Это было показано во многих работах; первым, кто сделал это чрезвычайно изящно, был Ван-Кампен, а потом за ним последовали и другие.

Я хочу подчеркнуть, что все сказанное до сих пор означает лишь одно: что в модели Ван-дер-Ваальса далекодействующих сил притяжения можно с качественной стороны понять существование равновесия системы жидкость — пар. О чем же тут, спрашивается, можно еще говорить? Оказывается, однако, что говорить тут можно очень о многом, поскольку теперь мы хорошо знаем, что силы притяжения, наоборот, являются короткодействующими! Значит, предположение о далекодействии не было необходимо; значит, все рассуждение является примером наведения на результат, а не действительным объяснением равновесия системы жидкость — пар.

Позвольте еще раз кратко резюмировать теорию Ван-дер-Ваальса о равновесии системы жидкость — пар и о критической точке этого равновесия фаз, а также обрисовать современное отношение к ней.

Из работ Ван-дер-Ваальса следует, что в случае модели слабых, но очень далекодействующих межмолекулярных сил с твердым ядром

можно доказать, — и я постарался это схематически описать, — что уравнение состояния имеет вид (2,7). Первый член в правой части этого выражения — давление газа из твердых сфер; он обусловлен наличием твердого ядра в межмолекулярном потенциале. Второй член возникает за счет сил притяжения, которые носят название сил Ван-дер-Ваальса. Чтобы более точно сформулировать, что же понимается под очень далекодействующими силами притяжения, надо подчеркнуть следующее. Часть потенциала, описывающая притяжение, может быть записана в виде (2,11). В это выражение входит параметр  $\gamma$ , характеризующий далекодействие сил ( $\gamma^{-1}$  — радиус действия) и медленно меняющаяся функция  $F(\gamma r)$ . Например,

$$F(\gamma r) \sim Ae^{-\gamma r};$$

следовательно, имеет место медленный спад с предэкспоненциальным множителем, пропорциональным  $\gamma^3$ . Главное заключается в том, что площадь, ограниченная кривой потенциала, конечна (она заштрихована на рис. 11), и эта площадь дает как раз параметр Ван-дер-Ваальса  $a$ . Действительно, в соответствии со сказанным выше, эта постоянная  $a$  дается формулой

$$a = -\frac{1}{2} \int \varphi^{attr}(r) d^3\mathbf{r} = 2\pi \int_0^\infty \rho r^2 F(\rho) d\rho, \quad (2,12)$$

поэтому  $a$  не зависит от  $\gamma$ , и приведенное выражение остается справедливым в пределе  $\gamma = 0$ , соответствующем далекодействующим, но слабым силам притяжения с конечным интегралом от потенциала.

Давление газа твердых сфер нельзя вычислить точно, но можно показать, что оно имеет вид (2,8). Приближение Ван-дер-Ваальса соответствует следующей записи:

$$p^{h.c} = \frac{kT}{V-b}. \quad (2,13)$$

Конечно, эта формула не точна; она справедлива только для случая одного измерения. Можно показать, что  $b$ , входящее в (2,13), совпадает с параметром  $b$  Ван-дер-Ваальса, равным учетверенному объему молекулы, т. е.  $b = \frac{2\pi}{3} d^3$ . Все же с таким уравнением состояния действительно получается критическая точка, а под нею область равновесия двух фаз — жидкости и пара, точно так же, как и при использовании вириального разложения.

Позвольте добавить к этому, что изложенная теория Ван-дер-Ваальса была обобщена на случай ферромагнетизма и состояний порядка — беспорядка в твердых телах в знаменитых теориях Вейсса и Брэгга — Вильямса, которые являются, если можно так выразиться, приложением идеи Ван-дер-Ваальса к соответствующим случаям. Условия справедливости теорий Вейсса и Брэгга — Вильямса таковы же, как и теории Ван-дер-Ваальса: они применимы реально в том случае, если силы притяжения являются слабыми и далекодействующими. Так называемая теория внутреннего поля действительна только в этом пределе.

Известно, что теория Вейсса предсказала также существование точки Кюри, т. е. критической температуры перехода порядок — беспорядок; известно также, хотя об этом обычно не говорится в учебниках, что эти теории в действительности почти полностью идентичны с теорией Ван-дер-Ваальса и результаты тех и другой, по существу, находятся в прямом соответствии. Удивительно, и мне хочется здесь подчеркнуть это, — что указанные теории Ван-дер-Ваальса, Вейсса и Брэгга — Вильямса столь хорошо объясняют экспериментальные факты, по крайней

мере с качественной стороны, несмотря на то, что, насколько нам это сейчас известно, силы притяжения на самом деле имеют не большой, а, как правило, очень маленький радиус. Значит доказательство Ван-дер-Ваальса в чем-то должно быть исправлено. Оно ни в какой мере не должно быть названо точной теорией, потому что справедливо лишь в вандерваальсовском пределе действующих сил. В связи с этим нужно прежде всего выяснить, в чем теории Ван-дер-Ваальса, Вейсса, Брэгга — Вильямса оказываются неверными. Конечно, можно найти много деталей, в отношении которых эти теории дают неверные предсказания. Я не хочу подробно останавливаться на качественных расхождениях — их слишком много и они не очень убедительны, поскольку от них всегда можно избавиться, поколдовав с уравнением Ван-дер-Ваальса, например с постоянной  $b$ , что и делалось разными учеными в течение последних 50 лет и с не меньшим успехом может быть проделано вами. Это ныне превратилось в нечто вроде спорта, которым, я думаю, вы не будете заниматься. Но существуют и действительно фундаментальные трудности, и вот их-то я и хочу подчеркнуть.

1. Первая трудность заключается в независимости качественных предсказаний от числа измерений. Аргументы Ван-дер-Ваальса в равной мере действительны и для газа двух измерений (т. е. для случая твердых дисков, связанных действием сил притяжения), и для одномерного газа (твердые шары, движущиеся вдоль линии, также связанные действующими силами притяжения). Единственный пункт, в котором проявляется число измерений \*), единственное место, где в уравнении Ван-дер-Ваальса дает о себе знать трехмерность пространства, — это параметр  $b$ , поскольку

$$b = 4 \times (\text{объем молекулы}).$$

Эта четверка не является  $2^2$ , ее следует трактовать как  $2^{N-1}$ , где  $N$  и есть число измерений пространства. Соответственно этому, для случая двух измерений будем иметь:

$$b = 2 \times (\text{объем молекулы}),$$

а для одного измерения

$$b = (\text{объем молекулы}).$$

Поэтому в случае действующих сил всегда должен иметь место фазовый переход, т. е. конденсация, независимо от числа измерений: безразлично, будут ли частицы газа двумерными дисками или одномерными стержнями. Однако известно, и это может быть доказано строго, что в случае одного измерения и при конечном радиусе действия сил (т. е. как раз в реальном случае) фазовые переходы не могут происходить, а в случае двух измерений подобные переходы оказываются редкими. Имеются некоторые случаи, когда удается доказать существование фазового перехода в двумерной системе. Но, вообще говоря, этот эффект зависит от числа измерений. Явление конденсации и существование критической точки связано именно с трехмерностью пространства, в котором движется система. Этот вывод не следует ни из теории Ван-дер-Ваальса, ни из теории Вейсса. Не существует также двумерных ферромагнетиков.

\*) Всегда следует иметь в виду, что если в физические уравнения входят числовые параметры, то они, как правило, либо связаны с трехмерностью пространства, либо по своей природе родственны тому, что у нас по две руки, т. е. связаны с какой-либо парой. Та двойка, которая входит в уравнение Ван-дер-Ваальса показателем степени  $v$  в члене, описывающем притяжение (второй член уравнения (2,7)), не имеет никакого отношения к трем измерениям. Эта двойка имеет природу пары.

Все это дает повод для критики вандерваальсовской теории. Мы должны понять, почему в случае конечного радиуса действия сил число измерений играет столь существенную роль.

2. Вторая трудность с теорией Ван-дер-Ваальса, — с моей точки зрения основная, — заключается в том, что эта теория неправильно описывает характер сингулярности в критической точке. Обратимся к классическому уравнению Ван-дер-Ваальса:

$$p = \frac{kT}{V-b} - \frac{a}{V^2}. \quad (2,14)$$

а) Если мы будем изучать теплоемкость при постоянном объеме, равном критическому, то из формулы (2,14) нетрудно доказать (и доказательство этого обстоятельства представляет собой пример очень полезного упражнения), что теплоемкость дается выражением

$$c_V \Big|_{V=V_c} - \frac{3}{2} k = \begin{cases} 0, & T > T_c, \\ \frac{9}{2} k \left[ 1 - \frac{28}{25} \frac{(T_c - T)}{T_c} + \dots \right], & T < T_c. \end{cases} \quad (2,15)$$

Это означает, что теплоемкость при постоянном объеме в случае критического объема имеет скачок, как это показано на рис. 13.

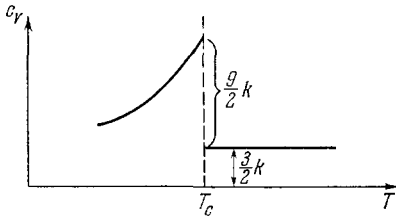


Рис. 13.

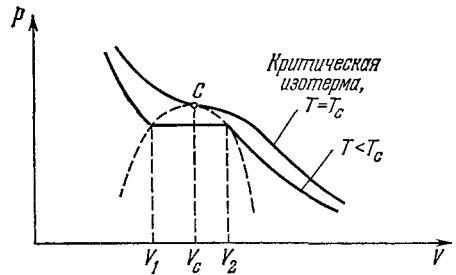


Рис. 14.

Хорошо известно, что теплоемкость ферромагнетика, согласно Вейссу, также имеет скачок в точке Кюри. Его величина  $\frac{5}{2} k$  и поведение оказываются в точности такими же.

Следующее заключение из уравнения Ван-дер-Ваальса таково:

б) Если принять (рис. 14), что

$V_2 =$  объем насыщенного пара,

$V_1 =$  объем жидкости, находящейся в равновесии с паром,

то из уравнения Ван-дер-Ваальса можно показать, что в случае  $T \sim T_c$  имеет место соотношение

$$\frac{V_2 - V_1}{V_c} = 4 \left( 1 - \frac{T_c}{T} \right)^{1/2}, \quad (2,16)$$

которое означает, что область сосуществования двух фаз вблизи температуры  $T_c$  является параболой.

в) Третий вывод сводится к тому, что сжимаемость по мере приближения к критической точке из области высоких температур стремится к бесконечности как  $(T - T_c)^{-1}$ . Более строго, имеем

$$\frac{\partial p}{\partial V} \Big|_{V=V_c} \frac{V_c}{p_c} = -6 \left( \frac{T}{T_c} - 1 \right). \quad (2,17)$$

Все эти утверждения очень полезно вывести из уравнения Ван-дер-Ваальса в качестве упражнения. Для ферромагнетиков получаются вполне аналогичные результаты. Их теплоемкость также имеет указанный выше скачок, и кривая намагничивания для  $H = 0$  точно так же оказывается параболой вблизи температуры Кюри. Повторяю, все эти вещи на самом деле совершенно аналогичны.

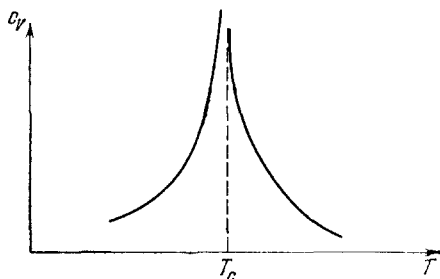


Рис. 15.

Но вопрос теперь заключается в том, насколько они верны? И факты говорят о том, что все это неверно! Оказывается, что характер сингулярностей в критической точке не дается ни теорией Ван-дер-Ваальса, ни Вейсом, ни Брэггом и Вильямсом. В самом деле — и в этом заключается один из наиболее неожиданных результатов последних лет (1963 г.):

1) Если построить график зависимости теплоемкости от температуры вблизи  $T_c$ , то этот график будет иметь вид, указанный на рис. 15. Теплоемкость обращается в бесконечность, причем, насколько можно судить об этом (а экспериментальные данные никогда не позволяют судить наверняка), она обращается в бесконечность логарифмически, т. е.

$$c_V = B^\pm \ln \left| 1 - \frac{T_c}{T} \right| + C^\pm, \quad (2,18)$$

где  $B^\pm$  и  $C^\pm$  — константы (знаки  $\pm$  относятся к значениям  $T$  соответственно выше или ниже  $T_c$ ). Этот закон был найден русскими исследователями сначала для аргона, затем для кислорода, а впоследствии для очень многих веществ. В частности, он выполняется для гелия и криптона.

2) Уже давно известно, что показатель степени в формуле (2,16) не равен  $1/2$ , а очень близок к  $1/3$ . Гуггенхейм из анализа экспериментальных данных нашел зависимость

$$\frac{V_2 - V_1}{V_c} = 7 \left( 1 - \frac{T_c}{T} \right)^{1/3}. \quad (2,19)$$

Этот закон является экспериментальным, а не теоретическим. Равенство же (2,16) следует из теории, но оказывается неверным.

3) Наконец, коэффициент при  $\left( \frac{T}{T_c} - 1 \right)$  в формуле (2,17) на опыте оказывается примерно в  $5/4$  раза большим.

Таким образом, экспериментальные данные свидетельствуют о том, что сингулярность вблизи критической точки имеет более сложный и тонкий характер, чем это предсказывается классической теорией Ван-дер-Ваальса. Этим объясняется нынешнее резкое возрастание интереса к явлениям, происходящим в критической области. Здесь впервые достаточно четко обнаружилось, что классические теории дают неверные результаты, и это вызвало многочисленные попытки объяснения, которые вылились в своеобразную игру в показатели степени: чей показатель более правилен, какого показателя следует ожидать в данном случае и т. д.

Что можно сказать обо всем этом? Нужно прежде всего еще раз подчеркнуть, что этому не следует особенно удивляться по той причине, что силы притяжения, как я уже говорил, являются короткодействующими, а не дальнедействующими. По-видимому, эти расхождения должны быть связаны с короткодействующим характером сил; по крайней мере, оно должно приводить к каким-то качественным различиям. Единственным ключом к разгадке этого явления может служить работа Онза-

гера, написанная в 1944 г. (Нужно сказать, что в промежутке от 1872 до 1944 г. фактически не было никакого прогресса в этом отношении, и может случиться, что нам еще дольше придется дожидаться следующего шага вперед.) Онзагер изучал так называемую модель Изинга. Эта модель — нечто вроде карикатурного упрощения проблемы ферромагнетизма. Спин в ней считается обычной скалярной величиной, а не квантовомеханическим объектом. Можно сказать, что это есть упрощенная модель перехода порядок — беспорядок. Рассматривается решетка Браве, в узлах которой спин может принимать два значения,  $+$  и  $-$ . Считается, что каждый спин взаимодействует с ближайшими своими соседями, причем это взаимодействие может быть ферромагнитным или антиферромагнитным. Последнее означает, что если в некотором узле спин имеет значение  $+$ , то в соседних узлах спин имеет тенденцию принимать то же значение  $+$ , либо, наоборот, значение  $-$ ; первый случай соответствует ферромагнетизму, второй — антиферромагнетизму.

Онзагер рассмотрел случай ферромагнитного взаимодействия для двумерной решетки и нашел точное выражение для статистической суммы, разумеется, в термодинамическом пределе:  $N \rightarrow \infty$ , отношение  $N/A$  конечно. При этом оказалось, что вблизи точки перехода теплоемкость с обеих сторон логарифмически обращается в бесконечность. Ясно, что здесь взаимодействие является короткодействующим, даже самым короткодействующим, какое только можно рассматривать (взаимодействуют между собой только ближайшие соседи). И оказывается, что в этом случае тип перехода не такой, как в теории Ван-дер-Ваальса, а характеризуется логарифмическим ростом теплоемкости (правда, не совсем так, как на рис. 15, поскольку кривая получается симметричной, но все же получается логарифмическая особенность).

Это, конечно, является очень серьезным указанием, особенно с учетом того, что нетрудно доказать отсутствие фазового перехода в одномерном случае (это совсем простая задача). Мы фактически получаем подтверждение того, что в случае короткодействующих сил наличие или отсутствие фазового перехода зависит от числа измерений. Для трехмерной системы можно доказать наличие фазового перехода, но не удается выяснить поведение теплоемкости; это есть, так сказать, задача для специалистов по численным расчетам. Не исключено, что, по крайней мере с одной стороны, теплоемкость логарифмически растет.

Теперь у нас есть веский довод в пользу того, что если бы мы могли построить теорию с конечным радиусом действия сил притяжения, то в ней результаты существенно зависели бы от числа измерений: в одномерной системе фазовых переходов нет, в дву- и трехмерных системах — есть. Возникает интереснейший вопрос: как можно совместить результаты Онзагера и Ван-дер-Ваальса? Я сейчас постараюсь кое-что сказать по этому поводу на примере поведения теплоемкости; это будет относиться и к газу, и к ферромагнетику, и к модели Изинга. Можно думать, что тем же объясняются и все остальные факты, связанные с фазовыми переходами; впрочем, все это лишь спекуляции, основанные на моих смутных соображениях.

Можно полагать, что если силы не являются столь короткодействующими, как в рассмотрении Онзагера (т. е. взаимодействуют между собой не только ближайшие соседи, но и атомы, расположенные через один и дальше), но в то же время не обладают бесконечным радиусом действия, как считал Ван-дер-Ваальс, то ситуация, по-видимому, должна быть такой. На некотором удалении от критической точки ( $T < T_1$  или  $T > T_2$ ; см. рис. 16) теплоемкость ведет себя так, как предсказывает теория Ван-дер-Ваальса. Но в небольшой критической области около точки

$T_c$  ( $T_1 < T < T_2$ ) вступает в силу рассмотрение Онзагера, поскольку вблизи критической точки корреляции становятся столь значительными, что дальнедействующие силы по своим проявлениям не отличаются от короткодействующих. Поэтому в указанном небольшом интервале температур поведение теплоемкости должно находиться в соответствии с предсказанием Онзагера, согласно которому она логарифмически обращается в бесконечность по обе стороны от точки  $T_c$ . Можно считать, что

$$\frac{\Delta T}{T_c} \sim \left(\frac{d}{\tau}\right)^\alpha,$$

где  $\Delta T = T_2 - T_1$ ,  $d$  — диаметр области действия сил отталкивания,  $\tau$  — радиус действия сил притяжения;  $\alpha > 0$ . (Для вандерваальсовского газа  $d/\tau \rightarrow 0$ , а в одномерном случае известно, что  $\alpha = 1/3$ .)

Если это действительно так, то мы приближаемся к идеалу в понимании того, каким образом поведение вещества определяется характером межмолекулярных сил, причем соответствие оказывается вполне однозначным. Однако пока это еще не доказано, хотя имеются довольно веские указания в пользу справедливости подобных соображений. Одной из наиболее значительных работ в этом отношении явилась работа Каца; интересующимся я могу порекомендовать ознакомиться с ней по лекциям Каца, которые, к сожалению, пока еще не опубликованы, но должны выйти очень скоро.

Теперь я хочу добавить к этому еще несколько слов. С одной стороны, мы видим, что теория Ван-дер-Ваальса явилась огромным шагом вперед. С ее помощью мы получили в самом первом приближении правильное представление о том, что происходит при фазовом переходе жидкость — пар, а также о критической точке этого перехода. С другой стороны, далее возникает вопрос: можем ли мы понять явление плавления твердых тел? И здесь, к сожалению, теория Ван-дер-Ваальса нам ничем не помогает. Мы до сих пор не имеем сколько-нибудь четкого представления о процессе плавления; в этом случае ситуация совершенно не ясна. Имеются лишь некоторые смутные соображения.

В связи с этим я хочу предложить вам, особенно математикам (если они имеются среди вас), следующую проблему. Как можно понять факт существования твердых тел? Представим себе совокупность большого числа молекул, взаимодействие которых описывается типичным потенциалом, изображенным в функции  $r$  на рис. 7. Видно, что этот потенциал имеет минимум. Полная потенциальная энергия  $U$  есть сумма

$$U = \sum_{i < j} \varphi(r_{ij}) \quad (2,20)$$

по всем возможным парам молекул; она определяется заданием положения всех частиц. Вопрос состоит в том, можно ли показать, что минимум величины  $U$  по координатам частиц  $r_1, r_2, \dots, r_N$  соответствует их расположению в узлах какой-либо правильной решетки, что, как мы знаем, осуществляется в действительности. Этот вопрос звучит довольно скромно, но до настоящего времени мы не располагаем математическими методами, которые позволили бы его решить. Я говорю об этом только для

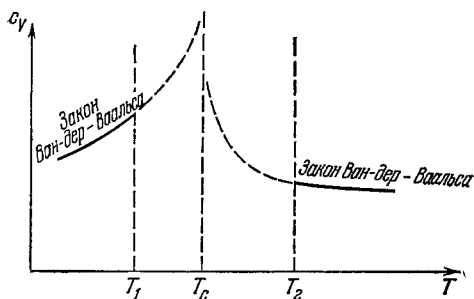


Рис. 16.



того, чтобы пояснить, в какую область новых затруднений мы здесь вступаем. Если мы даже не знаем, почему существуют твердые тела, то как мы сможем понять, почему происходит плавление?

О процессе плавления имеются некоторые очень интересные экспериментальные сведения. Если начертить диаграмму равновесия фаз, как это сделано на рис. 17, то, насколько нам известно, на кривой равновесия жидкость — твердое тело нет критической точки, т. е. она уходит вверх до бесконечности. Это означает, что всякое вещество, даже водород и гелий, может быть переведено в твердое состояние при любой температуре, если только приложить к нему достаточно большое давление. Такой вывод получается, если имеющиеся экспериментальные данные можно распространить на все мыслимые температуры и давления. На опыте удавалось перевести гелий в твердое состояние при температуре  $50^\circ \text{K}$ . что в десять раз превосходит критическую температуру. И, я думаю, можно не сомневаться, что это удалось бы сделать и при комнатной температуре, если бы мы могли получать еще более высокие давления.

Далее, нам известно, что критическая температура перехода пар — жидкость определенным образом связана с минимумом на кривой потенциала межмолекулярного взаимодействия, изображенной на рис. 7. Фактически величина  $\epsilon$  этого минимума для всех веществ по порядку величины равна  $kT_c$  (более точно, она близка к  $1,5 kT_c$ ). Это говорит о том, что переход пар — жидкость, несомненно, объясняется характером межмолекулярных сил притяжения, с которыми связано также и наличие критической точки, что и находит подтверждение в теориях Ван-дер-Ваальса, Онзагера и др.

Но тот факт, что гелий может быть переведен в твердое состояние при температуре в 10 раз выше критической, делает невероятным допущение, что соответствующий фазовый переход, поскольку он существует, хоть в какой-то мере обусловлен силами притяжения. Если некоторый эффект является универсальным и имеет место при всех температурах, то объяснение его следует искать в каких-то столь же универсальных свойствах. Переход в твердое состояние должен быть связан с такими характеристиками межмолекулярных сил, которые в равной мере свойственны молекулам всех веществ. Возникает мысль, что здесь, возможно, существенную роль играют силы отталкивания. В связи с этим большой интерес вызвало так называемое «предположение Кирквуда» (1941 г.) Кирквуд рассмотрел систему, состоящую из твердых сфер, и ему удалось построить некую теорию, хоть и не очень убедительную, но все же в каком-то смысле теорию, из которой следовало, что в такой системе имеет место фазовый переход, когда объем, приходящийся на каждую молекулу, на 25—30% превосходит объем, соответствующий плотной упаковке. Кирквуд считал, что этот фазовый переход аналогичен переходу в твердое состояние. Это «предположение Кирквуда» впоследствии анализировалось и разрабатывалось многими авторами.

Одним из связанных с этим направлений работы являются численные расчеты, производившиеся в Беркли группой Олдера с сотрудниками. Они ставили целью проследить за поведением в замкнутом объеме 200 твердых сфер, используя счетную машину. Свои результаты они представили в виде последовательных картинок, из которых затем сделали фильм,

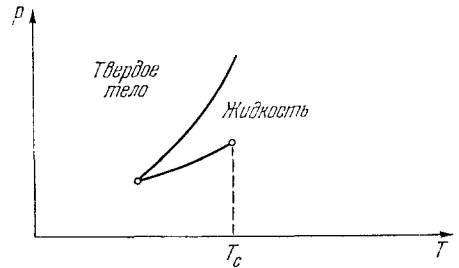


Рис. 17.

возможно, знакомый некоторым из вас. Из него видно, что молекулы все время находятся вблизи состояния равновесия. Если плотность упаковки сфер достаточно высока, то, несмотря на отсутствие взаимодействия, они не могут произвольно перемещаться по объему, а в основном колеблются около определенных точек, более или менее аналогично тому, как это происходит в твердых телах.

Обнаруживается также и другая область значений параметров, в которой молекулы скользят по поверхности друг друга, что наводит на мысль об аналогии с жидким состоянием. Не совсем ясно, могут ли эти две фазы существовать одновременно. Однако даже если эти фазы обнаруживаются, не следует возлагать большие надежды на этот способ. Конечно, такие численные расчеты могут дать интересные указания, но не могут служить доказательством существования фазовых переходов.

Я хотел бы подчеркнуть еще одно обстоятельство. Для гелия кривая плавления при высоких температурах и давлениях приблизительно описывается формулой  $p \sim T^{1,5}$ . Этот закон не является экспоненциальным, как в случае кривых давления насыщающего пара. При переходе к более высоким температурам показатель степени  $T$  несколько убывает. Я думаю, это свидетельствует о том, что переход Кирквуда действительно существует и является аналогом перехода жидкость — твердое тело. В самом деле, если исходить из модели жестких сфер и считать, что фазовый переход существует, то нетрудно вывести условия фазового равновесия только из термодинамики. Известно, что на кривой равновесия химический потенциал должен удовлетворять условию

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T),$$

или

$$u_1 - Ts_1 + pv_1 = u_2 - Ts_2 + pv_2,$$

где  $u$  — удельная внутренняя энергия,  $T$  — температура,  $s$  — удельная энтропия,  $p$  — давление,  $v$  — удельный объем. Если мы рассматриваем систему из твердых сфер, то, независимо от значения температуры, энергии двух фаз должны быть одинаковыми, если только одинаковы их температуры и давления, поскольку внутренняя энергия состоит только из кинетической энергии, потенциальная же энергия отсутствует.

Далее, энтропия в некотором состоянии определяется видом конфигурации, так что ее изменение при фазовом переходе есть величина постоянная. Поэтому мы получаем соотношение, напоминающее формулу Клапейрона, но несколько от нее отличающееся: разрешая его относительно  $p/T$ , мы находим

$$\frac{p}{T} = \frac{s_2 - s_1}{v_1 - v_2}$$

вместо  $dp/dT$ . Правая часть, определяемая удельным объемом, не зависит от температуры. Таким образом, термодинамика дает для линии плавления пропорциональную зависимость между  $p$  и  $T$ . На опыте зависимость оказывается не такой, но надо иметь в виду, что отталкивательная сердцевина атома гелия, строго говоря, не может быть уподоблена жесткой сфере, которая является лишь упрощенной моделью. В действительности силы отталкивания спадают не так круто, и неудивительно, что получающаяся зависимость несколько отличается от прямой пропорциональности.

В заключение я хочу отметить (чтобы у вас не сложилось впечатление, что все уже доказано), что предположение Кирквуда мне представляется правдоподобным; вполне возможно, что в этой модели имеется фазовый

переход, являющийся некоторым упрощенным аналогом перехода в твердое состояние при высоких давлениях. Не исключено поэтому, что мы находимся на пороге понимания сущности перехода жидкость — твердое тело.

Вот те два замечания, которые я хотел сделать в отношении твердых тел.

### III. ПРОБЛЕМА МАКРОСКОПИЧЕСКОЙ ПРИЧИННОСТИ

Приступая к обсуждению проблем, связанных с нестационарными процессами, мы снова обратимся к общему рассмотрению соотношения между макроскопическим и микроскопическим описанием. Как вы помните, для понимания сущности нулевого закона термодинамики имел значение тот факт, что макроскопическое описание характеризуется небольшим числом макроскопических переменных, которые у нас обозначались через  $Y_1, Y_2, \dots, Y_M$ . Существенно, что число их гораздо меньше, чем общее число переменных, необходимых для задания положений всех молекул. Нулевой закон, а вслед за ним и остальные законы термодинамики могут быть поняты на основе следующих двух утверждений:

I. Макроскопическое описание является сокращенным (неполным) описанием.

Здесь я имею в виду то, что я уже говорил в начале этих лекций: задание значений макроскопических переменных не фиксирует положения всех молекул, но определяет некоторую область в фазовом пространстве, все точки которой соответствуют одним и тем же значениям макроскопических переменных.

Мы говорили также о том, что одна из таких областей должна быть гораздо большей, чем все остальные. Я сформулирую сейчас это обстоятельство несколько другими словами:

II. Макроскопические переменные должны быть нормальными переменными.

Под нормальными переменными я подразумеваю такие, для которых отклонения от среднего значения за большой промежуток времени являются малыми по сравнению с этим средним значением, т. е.

$$[\langle Y^2 \rangle - \langle Y \rangle^2]^{1/2} \ll \langle Y \rangle, \quad (3,1)$$

где усреднение производится по микроканоническому распределению. Последнее справедливо для равновесного состояния, поскольку поверхность постоянного значения энергии в  $\Gamma$ -пространстве (см. рис. 4) состоит из большой области равновесия и маленьких областей, соответствующих неравновесным состояниям, и когда изображающая точка движется по всей этой поверхности, среднее значение по времени совпадает со средним по фазовому пространству (это есть эргодическая теорема). Можно сказать, что при этом средние значения по достаточно большому промежутку времени остаются постоянными, и имеются лишь небольшие флуктуации около этих значений. Для состояния равновесия флуктуации малы, поскольку соответствующая область фазового пространства очень велика. По существу, наличие такой подавляюще большой области равносильно условию существования состояния равновесия.

Таковы две черты, свойственные всякому макроскопическому описанию (но, конечно, они не являются единственными). Возникает вопрос: как происходит движение к состоянию равновесия во времени? С этим же связан и другой интересный вопрос: как может макроскопическая теория быть, во-первых, замкнутой и, во-вторых, причинной? Ведь для истинно макроскопического описания, характерного, например, для

гидродинамики, рассмотрение молекулярного фона вовсе не является необходимым. Конечно, сегодня никто не будет оспаривать существование молекул, но тем не менее и без этого можно сделать много важных предсказаний относительно течения жидкостей. Это показывает, что истинно макроскопическая теория, описываемая некоторым набором макроскопических переменных, должна обладать свойством замкнутости, которое означает, что она не нуждается в рассмотрении молекулярного фона.

Второе свойство макроскопического описания — причинность. Она означает, что задание макроскопических переменных (например, в случае газа — средней скорости, плотности и температуры) в момент времени  $t = 0$  позволяет предсказать значения этих переменных в последующие моменты времени. Этому требованию причинности должна удовлетворять всякая теория, иначе она не будет стоить и гроша. Если всякий раз, когда мы хотим найти какие-то макроскопические величины, нам приходится восстанавливать всю картину движения молекул, то о такой макроскопической теории спокойно можно забыть. Действительная макроскопическая теория, по крайней мере в тех приложениях, где она оказалась плодотворной, а их не так уж мало, — обладает этим свойством. Но если вдуматься, должно казаться удивительным, что удается построить такую причинную теорию на основе макроскопических переменных, поскольку они составляют неполное описание. Например, для полного задания всех степеней свободы газа требуется порядка  $6 \cdot 10^{20}$  переменных. Однако всеми ими можно не интересоваться, кроме, скажем, пяти: их оказывается достаточно для описания состояния. Как видим, сокращение числа переменных при таком описании весьма значительно. Вопрос о том, почему все же в этом случае сохраняются свойства замкнутости и причинности, является очень глубоким. Эту проблему я буду называть проблемой макроскопической причинности, и именно ее я хотел бы сейчас обсудить.

Хотя проблема макроскопической причинности до сих пор еще очень далека от полного выяснения, все же уже сделаны определенные шаги к ее пониманию, связанные, в частности, с работой Боголюбова. Им было особо отмечено, что такое замкнутое описание можно надеяться получить лишь в том случае, если макроскопические переменные являются так называемыми секулярными переменными. Я отмечу это как отдельное требование, предъявляемое к макроскопической теории:

III. Макроскопические переменные должны быть секулярными переменными.

Секулярными считаются здесь такие переменные, которые в каком-то смысле медленно меняются по сравнению с остальными переменными, необходимыми для задания состояния всех молекул. Они должны быть секулярными, так сказать, в астрономическом смысле, т. е. должны испытывать только секулярные (медленные) изменения.

Итак, Боголюбов обратил внимание на то, что обсуждаемая макроскопическая теория может быть построена только для таких систем, которые обладают различными наборами времен релаксации, сильно отличающимися по порядку величины. Конечно, наличие таких времен релаксации есть свойство системы. Разработав соответствующий аппарат, Боголюбов показал, что если не интересоваться деталями, происходящими в течение короткого времени релаксации, то можно ожидать, что медленная релаксация, т. е. движение к равновесию, будет подчиняться замкнутому макроскопическому описанию.

Чтобы более наглядно пояснить значение этих соображений, я хочу сначала рассмотреть несколько примеров, а затем вернуться к обсуждению более общих вопросов.

**Пример 1.** Осциллятор Ван-дер-Поля. Этот пример чрезвычайно прост. Рассмотрим материальную точку, колеблющуюся под действием гармонической силы при наличии силы трения, пропорциональной скорости. Существенно, что эта сила трения, благодаря которой происходит затухание колебаний, зависит от амплитуды колебаний. Соответствующее уравнение движения имеет вид

$$\frac{d^2x}{dt^2} - \varepsilon(1 - x^2) \frac{dx}{dt} + \omega^2 x = 0, \quad (3,2)$$

где  $x$  — координата точки. Этот осциллятор Ван-дер-Поля изучался очень подробно, и я думаю, что он послужил отправной точкой для исследования Боголюбова, который является специалистом в нелинейной механике.

Посмотрим, что происходит с таким осциллятором. Предположим, что  $\varepsilon$  очень мало,  $\varepsilon \ll \omega$  (обе величины  $\varepsilon$  и  $\omega$  имеют размерность обратного времени). Легко видеть, что если движение начинается с колебаний малой амплитуды, то членом  $x^2$  можно пренебречь, и мы имеем осциллятор с отрицательным затуханием. Однако через некоторое время амплитуда станет больше единицы, и затухание будет положительным. Аналогичные явления происходят, если начать с колебаний большой амплитуды: затухание оказывается положительным, и амплитуда колебаний уменьшается, пока не достигается некоторое положение равновесия. В состоянии равновесия, очевидно, затухание в среднем должно равняться нулю. Это значит, что отклонение оказывается с одинаковой вероятностью большим и меньшим единицы. Уравнение движения в состоянии равновесия приближенно имеет вид

$$x(t) = 2 \cos(\omega t + \varphi). \quad (3,3)$$

Сейчас я покажу, что амплитуда в состоянии равновесия равна 2; будет видно также, что в рассматриваемой задаче имеются два разных масштаба времени: малое время, связанное с величиной  $\omega$ , и большое время, связанное с  $\varepsilon$ .

Будем искать решение уравнения (3,2) в виде

$$x(t) = A(t) \sin(\omega t + \varphi), \quad (3,4)$$

где амплитуда  $A(t)$  медленно меняется с течением времени вследствие влияния затухания (положительного или отрицательного). Подставим выражение (3,4) в (3,2); для этого вычислим сначала  $\ddot{x}$ . Имеем:

$$\ddot{x} = \ddot{A}(t) \sin(\omega t + \varphi) + 2\dot{A}\omega \cos(\omega t + \varphi) - A\omega^2 \sin(\omega t + \varphi). \quad (3,5)$$

Первый член пренебрежимо мал, поскольку мы считаем, что  $\dot{A}(t)$  мало. Поэтому

$$\ddot{x}(t) \approx 2\dot{A}\omega \cos(\omega t + \varphi) - \omega^2 A \sin(\omega t + \varphi). \quad (3,6)$$

Второй член (3,2) можно записать в виде

$$\varepsilon(1 - x^2) \dot{x} = \varepsilon \frac{d}{dt} \left( x - \frac{1}{3} x^3 \right) \approx \varepsilon \frac{d}{dt} \left[ \left( A - \frac{1}{4} A^3 \right) \sin(\omega t + \varphi) \right]. \quad (3,7)$$

Конечно, если подставить  $x(t)$ , то, строго говоря, мы получаем в последнем выражении член  $\sin^3(\omega t + \varphi)$ , из которого по формулам тригонометрии возникает  $\sin 3(\omega t + \varphi)$ , но мы опускаем эту высшую гармонику, поскольку первая гармоника, по-видимому, должна быть наиболее существенной. Это, конечно, приближение, но оно оказывается хорошим.

Вычисляя последнее выражение в формуле (3,7), получим

$$\varepsilon(1-x^2)\dot{x} \approx \varepsilon\omega A \left(1 - \frac{A^2}{4}\right) \cos(\omega t + \varphi). \quad (3,8)$$

Здесь я не дифференцирую  $A$ , поскольку  $\dot{A}$  порядка  $\varepsilon$ , а весь этот член уже содержит множитель  $\varepsilon$ .

Подставляя (3,6) и (3,8) в (3,2), получаем уравнение

$$2\dot{A}\omega \cos(\omega t + \varphi) - \varepsilon\omega A \left(1 - \frac{A^2}{4}\right) \cos(\omega t + \varphi) = 0, \quad (3,9)$$

которое полностью удовлетворяется, если

$$2\dot{A} - \varepsilon \left(A - \frac{A^3}{4}\right) = 0. \quad (3,10)$$

Таким образом, мы получили сокращение описания. Дифференциальное уравнение второго порядка, которое требовало задания двух начальных условий — значений  $x$  и  $dx/dt$ , свелось к уравнению первого порядка, для которого достаточно задать в начальный момент только одну величину. Уравнение (3,10) является аналогом макроскопического описания; оно дает нам закон изменения амплитуды, по которому она приближается к своему равновесному значению. Проинтегрировать это уравнение может любой студент; результат получается следующий: если в момент  $t = t_0$  амплитуда равна  $A_0$ , то

$$\frac{A^2}{A_0^2} \frac{1 - (A_0^2/4)}{1 - (A^2/4)} = e^{\varepsilon(t-t_0)}. \quad (3,11)$$

Это можно записать и иначе:

$$A^2 = \frac{4}{1 + C e^{-\varepsilon t}}, \quad (3,12)$$

причем  $C$  должно определяться из начального условия. Видно, что при  $t \rightarrow \infty$  амплитуда приближается к значению  $A = 2$ , так что уравнение (3,10) является макроскопическим описанием движения системы к положению равновесия.

**Пример 2.** Уравнение Крамерса<sup>6</sup>. Второй пример, который я хочу обсудить, более близок непосредственно к кинетической теории. Крамерс рассматривал его в одной из последних написанных им работ; этот пример связан с вопросом о движении маленьких коллоидных частиц, взвешенных в жидкости. Пусть  $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$  обозначает плотность вероятности того, что в данный момент частица обладает данной координатой и импульсом. Вопрос состоит в том, как эта величина меняется со временем. Здесь надо иметь в виду, что движение частицы складывается из двух составляющих: во-первых, она переносится потоком жидкости; во-вторых, она движется сама по себе, перемещаясь относительно жидкости. Соответствующее уравнение, описывающее этот процесс, имеет вид

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{a} \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{v}} = \beta \left[ \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} (\mathbf{v}\rho) + \frac{kT}{m} \nabla_{\mathbf{v}}^2 \rho \right], \quad (3,13)$$

где  $\mathbf{v}$  — скорость,  $\mathbf{a}$  — ускорение, связанное с внешним полем  $U$ :  $\mathbf{a} = -\frac{1}{m} \text{grad } U(\mathbf{r})$ ;  $\partial/\partial \mathbf{r}$  и  $\partial/\partial \mathbf{v}$  — градиенты, взятые соответственно по координатам  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{v}$ ;  $\nabla_{\mathbf{v}}^2$  — лапласиан, взятый по  $\mathbf{v}$ ;  $m\beta$  — коэффициент трения при движении частицы в жидкости. Это уравнение носит название уравнения Фоккера — Планка. Оно показывает, что столкновения с молекулами жидкости приводят к очень медленному изменению скорости броуновской частицы, поскольку масса ее велика и она испытывает лишь маленькие толчки со стороны молекул. Это изменение скорости

можно сравнить с диффузией; если записать правую часть уравнения в виде производной  $\partial/\partial v$ , то оно примет вид уравнения диффузии в пространстве скоростей.

Задача теперь состоит в том, чтобы, зная плотность вероятности  $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}, 0)$  в момент  $t = 0$ , найти ее значения в любой последующий момент. Можно показать — это нетрудная задача, — что при любом начальном распределении по истечении достаточно большого промежутка времени ( $t \rightarrow \infty$ ) устанавливается распределение Максвелла — Больцмана:

$$\rho \xrightarrow[t \rightarrow \infty]{} \rho_0 \sim \exp \left[ -\frac{1}{kT} \left( \frac{mv^2}{2} + U \right) \right]. \quad (3,14)$$

Это выражение дает распределение как по координатам, так и по скоростям. Если коэффициент трения велик, то изменение положения частицы, очевидно, происходит медленно. Более точно можно сказать, что если

$$\beta \gg \langle v \rangle \left| \frac{\text{grad } U}{U} \right|, \quad (3,15)$$

где  $\langle v \rangle$  — средняя скорость, то, учитывая, что левая и правая части соотношения (3,15) являются обратными величинами некоторых характерных времен, мы получаем в этом случае два времени релаксации различного порядка величины. При этом можно ожидать (так считал Крамерс), что переход из начального состояния к равновесию происходит в две стадии: сначала быстро устанавливается максвелловское распределение скоростей, и после этого значительно медленнее происходит приближение к равновесному распределению по координатам.

Если записать

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \sigma(\mathbf{r}, t) \exp \left( -\frac{mv^2}{2kT} \right), \quad (3,16)$$

то  $\sigma(\mathbf{r}, t)$  удовлетворяет уравнению Эйнштейна — Смолуховского:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left( \frac{\mathbf{a}}{\beta} \sigma - \frac{kT}{m\beta} \frac{\partial \sigma}{\partial \mathbf{r}} \right). \quad (3,17)$$

В отсутствие внешних сил  $\mathbf{a} = 0$ , и уравнение (3,17) переходит в

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = D \nabla^2 \sigma, \quad (3,18)$$

т. е. в уравнение диффузии. Если рассмотреть броуновское движение большого числа коллоидных частиц, то мы увидим, что эти частицы диффундируют по всей жидкости, в конце концов распределяясь по ней равномерно. Если имеются внешние силы, то в дополнение к диффузионному возникает конвекционный ток (первый член в (3,17)). Уравнение (3,17) впервые было получено Эйнштейном и Смолуховским. Опять-таки мы должны отметить, что это уравнение является сокращенным описанием, аналогом макроскопического описания, поскольку вместо исходной функции шести координат и времени мы перешли к функции трех координат и времени. Полученное описание также является замкнутым и причинным. Действительно, задавая  $\sigma$  в момент  $t = 0$ , мы можем найти эту функцию в любой последующий момент времени; для этого нам не нужно возвращаться обратно к уравнению (3,13).

Уравнение (3,17) решается не очень просто, но нам и нет необходимости его решать; достаточно проследить, как оно получается из (3,13). Доказательство этого перехода очень интересно, это типично крамерсовское доказательство, и я его здесь воспроизведу. Оно, в сущности, простое, но вместе с тем содержит такие хитрости, что обсуждать его нелегко.

Перепишем уравнение (3,13) в тождественной форме:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \beta \left( \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} - \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right) \left\{ \mathbf{v} \rho + \frac{kT}{m} \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{v}} - \frac{\mathbf{a}}{\beta} \rho + \frac{kT}{m\beta} \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{r}} \right\} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left( \frac{\mathbf{a}}{\beta} \rho - \frac{kT}{m\beta} \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{r}} \right). \quad (3,19)$$

Обозначим

$$\sigma(\mathbf{r}_0, t) = \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{v} \rho \left( \mathbf{r}_0 - \frac{\mathbf{v}}{\beta}, \mathbf{v}, t \right). \quad (3,20)$$

Проинтегрируем (3,19) вдоль линии  $\mathbf{r} + \frac{\mathbf{v}}{\beta} = \mathbf{r}_0$  по  $\mathbf{v}$  от  $-\infty$  до  $\infty$ . Теперь, поскольку мы оказались такими догадливыми (что произвели интегрирование по этой линии), интеграл от первого члена в правой части уравнения (3,19) берется очень просто: он равен разности значений фигурной скобки при  $\mathbf{v} = \infty$  и  $\mathbf{v} = -\infty$ . Если мы примем, что при  $\mathbf{v} \rightarrow \pm \infty$   $\rho$  достаточно быстро стремится к нулю, то весь первый член в (3,19) исчезает, и мы получаем

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = - \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{v} \left[ \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left( \frac{\mathbf{a}}{\beta} \rho - \frac{kT}{m\beta} \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{r}} \right) \right]_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_0 - \frac{\mathbf{v}}{\beta}}. \quad (3,21)$$

Уравнение (3,21) является точным, оно строго выведено из (3,13) при единственном предположении — о поведении  $\rho$  при  $\mathbf{v} \rightarrow \pm \infty$ . Если теперь учесть, что изменение по  $\mathbf{r}$  является медленным — это вытекает из основного условия (3,15), которое требует, чтобы  $\beta$  было велико, — то в правой части уравнения (3,21) можно изменить порядок интегрирования и дифференцирования. Таким образом, получаем

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left[ \frac{\mathbf{a}}{\beta} \int_{-\infty}^{\infty} \rho d\mathbf{v} - \frac{kT}{m\beta} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \int_{-\infty}^{\infty} \rho d\mathbf{v} \right], \quad (3,22)$$

что, с учетом (3,20), совпадает с (3,17).

Я воспроизвел этот вывод, поскольку большинству он, вероятно, незнаком, а это очень красивый пример сокращения описания, при котором сохраняется замкнутость и причинность. В нем опять содержатся два основных допущения — что у системы имеется положение равновесия и что два времени релаксации сильно различаются между собой.

**Пример 3. Уравнение Больцмана.** Я перехожу к рассмотрению следующего примера — уравнения Больцмана. Рассмотрим разреженный газ, в котором могут происходить только парные столкновения молекул. Для этого случая Больцман написал уравнение, в соответствии с которым меняется во времени функция распределения  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ . Уравнение это является основой всей кинетической теории; оно имеет вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{a} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = \int d\mathbf{v}_1 \int d\Omega \cdot g I(g, \theta) (f' f'_1 - f f_1). \quad (3,23)$$

Здесь штрихи и индексы у  $f$  относятся к соответствующим скоростям: до столкновения скорости частиц были  $(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1)$ , после столкновения —  $(\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1)$ ;  $g$  — величина относительной скорости частиц:  $g = |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1|$ , которая не меняется в результате столкновения;  $\theta$  — угол отклонения вектора относительной скорости при столкновении;  $I(g, \theta)$  — дифференциальное сечение столкновений.

Здесь опять можно доказать  $H$ -теорему, явившуюся триумфальным достижением Больцмана; многие из вас, вероятно, знакомы с этим дока-



зательством, потому что оно приводится во всех учебниках статистической механики. *H*-теорема утверждает, что каково бы ни было начальное распределение, при  $t \rightarrow \infty$  оно переходит в равновесное распределение Максвелла — Больцмана. Именно таким путем может быть выведено распределение Максвелла — Больцмана. Как и в предыдущем примере,

$$f_{t \rightarrow \infty} \rightarrow A e^{-\frac{1}{kT} \left( \frac{1}{2} m v^2 + U(r) \right)}. \quad (3,24)$$

Конечно, это не очевидно, но в любом учебнике есть доказательство того, что при любом начальном распределении в результате столкновений устанавливается такое распределение.

Следует обратить внимание на то, что в этой задаче также присутствуют два различных характерных времени. Действительно, скорость  $v$  при столкновениях меняется очень быстро (мы предполагаем, что взаимодействие молекул является короткодействующим). Поэтому можно ожидать, что максвелловское распределение по  $v$  установится очень скоро; в дальнейшем же приближение к равновесию будет более медленным. Таким образом, распределение быстро приближается к локальному максвелловскому распределению:

$$f \rightarrow f_0 = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT} (v-u)^2}, \quad (3,25)$$

где  $n$  — плотность,  $T$  — температура,  $u$  — средняя скорость; все эти величины являются функциями  $r$  и  $t$ . Конечно, с течением времени средняя скорость стремится к нулю, температура становится одинаковой по всему объему, а плотность определяется внешним полем:

$$n \sim e^{-\frac{U(r)}{kT}}, \quad (3,26)$$

где  $U(r)$  — внешний потенциал. Этот второй процесс происходит значительно медленнее, чем первый. Можно ожидать, что локальное максвелловское распределение будет достигнуто через 5—10 столкновений, причем время между столкновениями есть величина порядка

$$t_0 \sim \frac{\lambda}{\langle v \rangle}, \quad (3,27)$$

где  $\lambda$  — длина свободного пробега. Второе же характерное время по порядку величины составляет

$$t_1 \sim L/\langle v \rangle, \quad (3,28)$$

где  $L$  — размер сосуда,  $\langle v \rangle$  — средняя величина скорости, по порядку величины равная скорости звука  $u_0$ :

$$u_0 = \left( \frac{5}{3} \frac{kT}{m} \right)^{1/2} \quad (3,29)$$

(она отличается от скорости звука только численным множителем). Можно сказать, что  $t_1$  есть время прохождения звуком макроскопического расстояния  $L$ . Таким образом, характерные времена равны:  $t_0 \sim 10^{-5}$  сек,  $t_1 \sim 1$  сек.

Отсюда опять видно, что одно из времен релаксации много больше другого:  $t_1 \gg t_0$ . Поэтому, исходя из общих идей Боголюбова, следует ожидать, что уравнение Больцмана может быть подвергнуто сокращению до уравнения, описывающего только медленный процесс. При этом возникают известные уравнения гидродинамики, которые, таким образом, дают сокращенное описание в смысле Боголюбова. Они содержат пять функций координат и времени, что, конечно, меньше, чем одна функция

от шести переменных, потому что эти пять функций являются моментами различного порядка по скорости.

Выкладки, связанные с этим выводом, довольно сложны, и я их не буду здесь воспроизводить. Интересующихся я отошлю к моим лекциям<sup>1</sup>, где они излагаются в гл. 6. Этот вывод имеет давнюю историю; сейчас он уже приведен к стандартной форме. В книгах его изложение обычно выглядит весьма громоздким, но из главы 6 упомянутых лекций, по-моему, видно, что он является довольно естественным. Конечно, он требует проведения определенных вычислений. Такой способ вывода носит название вывода Чепмена — Энскога по имени его авторов, разработавших его в течение 1910—1920 гг.

Я напишу лишь окончательный результат. Мы ищем решение уравнения (3,23) в следующем виде:

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = f^0 [1 + a_1(\mathbf{v})\lambda\nabla + a_2(\mathbf{v})(\lambda\nabla)^2 + \dots]. \quad (3,30)$$

Не надо смущаться тем, что оператор градиента здесь стоит сам по себе, ни на что не действуя: он будет действовать потом на те самые пять величин — температуру, среднюю скорость, плотность, которые интересуют нас при макроскопическом описании. Видно, что параметром малости в этом разложении является

$$\lambda \times (\text{скорость относительного изменения макроскопических величин}). \quad (3,31)$$

Макроскопические величины — плотность  $\rho = nm$ , средняя скорость  $u$ , температура  $T$  — являются функциями  $r$  и  $t$ .

Величина (3,31), конечно, является безразмерной; она равна отношению двух времен или двух длин — именно,  $\lambda/L$ . Макроскопическая длина  $L$  характеризует относительное изменение макроскопических величин, поскольку они испытывают существенные изменения именно на макроскопических расстояниях (порядка сантиметров).

Итак, мы ищем решение в виде (3,30) и находим  $a_1(\mathbf{v})$ ,  $a_2(\mathbf{v})$ , ..., после чего усредняем по скорости. Первый член при усреднении дает плотность, последующие члены — соответственно среднюю скорость и среднюю кинетическую энергию. Таким способом из выражения (3,30) получаются уравнения, которые совпадают с уравнениями гидродинамики последовательных порядков. Первый член приводит к уравнению для потока идеальной жидкости. Если учесть второй член, получается уравнение Навье — Стокса. Учет третьего члена дает уравнение Бернетта, и т. д.

Я выпишу эти уравнения, чтобы вы представляли себе, как они выглядят. Уравнение непрерывности

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (3,32)$$

выражает сохранение вещества. Далее, мы имеем уравнение движения

$$\rho \frac{Du_i}{Dt} = - \frac{\partial P_{i\alpha}}{\partial x_\alpha}, \quad (3,33)$$

где

$$\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \quad (3,34)$$

есть полная производная по времени. Уравнение (3,33) представляет собой формулировку закона о том, что сила равна произведению массы на ускорение. Сила записана в виде дивергенции (взятой со знаком минус)

тензора натяжений  $P_{ij}$ , равного

$$P_{ij} = p\delta_{ij} + 2\mu \left( D_{ij} - \frac{1}{3} D_{\alpha\alpha}\delta_{ij} \right) + \dots, \quad (3,35)$$

$\uparrow$   
 по Эйлеру

$\uparrow$   
 по Навье—Стоксу

где  $p$  — давление,  $\mu$  — коэффициент вязкости и

$$D_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (3,36)$$

есть тензор скорости деформации.

Разложение (3,35) можно, в принципе, продолжить, но уже для следующего члена получается чрезвычайно длинное выражение. Я отмечу лишь, что он содержит производные второго порядка и квадраты первых производных (второй член, как мы видели, содержит первые производные, а первый член совсем не содержит производных).

Кроме этих уравнений, мы получаем уравнение сохранения энергии

$$\rho \frac{D}{Dt} \left( \frac{Q}{\rho} \right) + \operatorname{div} \mathbf{q} = -P_{\alpha\beta} D_{\alpha\beta}, \quad (3,37)$$

где  $Q$  — внутренняя энергия, величина которой изменяется вследствие теплопроводности. Правая часть означает энергию, затрачиваемую на преодоление сил трения. Тепловой поток  $\mathbf{q}$  дается выражением

$$q_i = 0 - \kappa \frac{\partial T}{\partial x_i} + \dots, \quad (3,38)$$

$\uparrow$   
 по Эйлеру

$\uparrow$   
 по Навье—Стоксу

где  $\kappa$  — коэффициент теплопроводности. Конечно, в случае Эйлера  $q_i = 0$ , поскольку в идеальной жидкости теплопроводность отсутствует и движение всегда происходит адиабатически. Следующий член выражает закон Фурье для теплопроводности; он должен учитываться в том порядке, в каком выполняется уравнение Навье — Стокса.

При желании можно продолжить разложение и найти следующие поправки.

Таковы уравнения гидродинамики. Мы действительно получили сокращение уравнения Больцмана, удовлетворяющее условиям замкнутости и причинности в том смысле, что задание значений плотности, средней скорости и температуры (или внутренней энергии) в момент  $t = 0$  позволяет найти их значения в последующие моменты времени, не обращая для этого к молекулярной картине. Конечно, инженеры-гидротехники в приложениях ограничиваются уровнем точности уравнения Эйлера. Они приходят в ужас, если где-то возникает необходимость учитывать трение, хотя в действительности они должны его учитывать. Обычно такой точности бывает достаточно. И их вполне удовлетворяет такая простая замкнутая и причинная теория, которая позволяет рассчитать движение жидкости при заданных начальных условиях.

Я пытался пояснить, на мой взгляд, весьма фундаментальную идею статистической механики неравновесных процессов — идею сокращения. Она состоит в попытках введения такого описания, которое содержит меньшее число переменных, но в то же время обладает свойствами замкнутости и причинности. Последний пример, обсуждавшийся мной, возможно, несколько сжато, был связан с сокращением уравнения Больцмана,

описывающего изменение функции распределения молекул в разреженном газе. Я хотел бы еще немного поговорить об этом. Мы исходим из уравнения (3,23), содержавшего шесть переменных и время, от которых зависела функция  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ .

Уравнение (3,23) описывает изменение этой функции со временем, если она задана в момент  $t = 0$ . Одна из основных теорем кинетической теории —  $H$ -теорема Больцмана — утверждает, что с течением времени эта функция обязательно приближается к функции распределения Максвелла — Больцмана.

В этом процессе приближения к равновесию можно различить два масштаба времени: один из них связан с временем между столкновениями  $t_0$ , даваемым формулой (3,27), другой — макроскопическим временем  $t_1$ , даваемым формулой (3,28), причем всегда  $t_1 \gg t_0$ . Согласно основной идее Боголюбова в этом случае у нас есть основания ожидать возможного сокращения. Действительно, такое сокращение ведет от уравнения Больцмана к гидродинамическому описанию движения газа, которое в разных приближениях дается уравнениями Эйлера, Навье — Стокса и т. д. Гидродинамическое описание содержит пять макроскопических переменных — плотность, компоненты средней скорости и среднюю тепловую энергию; они меняются медленно по сравнению с молекулярными переменными, и уравнения гидродинамики позволяют вычислить их изменение со временем, если они даны в момент  $t = 0$ . Эти переменные определяются выражениями

$$n = \int f d\mathbf{v}, \quad (3,39a)$$

$$u_i = \int v_i f d\mathbf{v}, \quad (3,39б)$$

$$Q = \frac{1}{2} m \int (v_i - u_i)^2 f d\mathbf{v} \quad (3,39в)$$

(вместо  $Q$  можно использовать температуру). Причина столь медленных изменений этих переменных состоит в том, что они не меняются в процессе столкновения, поскольку имеются законы сохранения числа частиц, импульса и энергии, так что столкновения не меняют полной суммы величин, относящихся ко всем частицам (например, сумму скоростей), а только перераспределяют эти величины между ними. В результате макроскопические величины испытывают лишь медленные изменения за счет изменения функции распределения, а не могут меняться, так сказать, непосредственно. Именно поэтому они являются секулярными переменными, что, согласно Боголюбову, фактически означает то же, что и макроскопические переменные. Я намеревался вкратце описать, как производится указанное сокращение с помощью метода Чепмена — Энскога. На этом я не буду больше останавливаться, поскольку это в основном техническая задача; позвольте мне сделать еще лишь несколько замечаний общего характера.

Для всех трех примеров, которые я здесь привел, характерно то, что мы не можем четко сформулировать, насколько точным является сокращенное описание. Выражаясь математически, мы можем сказать, что точное решение уравнения Больцмана при заданных начальных условиях аппроксимируется решением уравнений гидродинамики, но насколько точной является такая аппроксимация — этот вопрос, мне кажется, остается совершенно не ясным, особенно с точки зрения математических критериев. Вместе с тем он обладает определенной математической привлекательностью. Из рассмотрения различных примеров складывается впечатление: все связанные с обсуждаемым вопросом примеры (в том числе и уравнения гидродинамики, хотя для них это и не выражено столь

ярко) отличает та общая черта, что в них возникают трудности с нахождением приближений высшего порядка. Очень часто следующее приближение оказывается лишенным смысла или просто расходящимся. Особенно драматический пример такого рода недавно был приведен Коэнном и Дорфманом<sup>7</sup>; он связан с проблемой двойного сокращения. Дело в том, что уравнение Больцмана описывает состояние газа с помощью функции только шести переменных, в то время как в действительности, если газ содержит  $N$  молекул, необходимо задание  $6N$  координат и импульсов этих молекул. Таким образом, уравнение Больцмана уже само является сокращенным описанием, и, конечно, Боголюбов хорошо понимал это. Здесь мы сталкиваемся с вопросом о сокращении уравнения Лиувилля до уравнения Больцмана.

Уравнение Лиувилля (я не буду его выписывать, его вид сейчас не играет роли) описывает распределение в  $\Gamma$ -пространстве, а не в  $\mu$ -пространстве, для которого записывается уравнение Больцмана. Здесь опять обнаруживаются два различных характерных времени: одно —  $\tau = r/v$  ( $r$  — радиус действия сил), которое можно назвать временем столкновения; другое — время между столкновениями  $t_0$ , даваемое формулой (3,27). Если газ не очень сильно сжат, то  $t_0 \gg \tau$ , так что эти два времени оказываются различного порядка величины. Следовательно, согласно Боголюбову можно надеяться, что здесь удастся произвести сокращение и получить описание, справедливое для времен масштаба  $t_0$ , т. е. по истечении времени порядка нескольких  $\tau$ . Боголюбов называет переход от описания Лиувилля к описанию Больцмана кинетической фазой. Он показал с достаточной долей правдоподобия (это, впрочем, и так довольно правдоподобно), что, так сказать, медленно меняющейся величиной является как раз функция распределения  $f$ , входящая в уравнение Больцмана. Функция  $f(r, v, t)$  меняется медленно в масштабе времени порядка  $\tau$  и, таким образом, является в этом рассмотрении макроскопической величиной. При переходе же от уравнения Больцмана к уравнениям гидродинамики она становится микроскопической величиной, а  $n, u, Q$  — макроскопическими величинами в еще более медленном гидродинамическом масштабе времени.

Здесь возникает необходимость некоторого обоснования, которое впервые было приведено Боголюбовым. Процедура сокращения, по существу, такая же, как у Чепмена и Энскога, и параметром разложения опять является отношение двух времен, т. е.  $\tau/t_0 = r/\lambda$ . Но поскольку  $\lambda \sim 1/nr^2$ , или  $\lambda \sim (n \times \text{сечение столкновений})^{-1}$ , то  $\tau/t_0 \sim nr^3$ , так что это разложение фактически оказывается разложением по степеням плотности  $n$ , т. е. вириальным разложением. Можно показать, что в первом приближении из уравнения Лиувилля действительно получается уравнение Больцмана. Возникает мысль: почему бы не уточнить это уравнение, приняв во внимание члены, пропорциональные  $n^2$ ? При этом должны учитываться тройные столкновения, в результате чего в соответствующих членах высшего порядка возникают произведения трех функций  $f$ , а также произведения вида  $f_1 f_2$ . Все это можно проделать без каких-либо серьезных затруднений и было выполнено моим студентом Чо, получившим уравнение, которое сейчас называют уравнением Чо — Уленбека<sup>8</sup>. Оно имеет вид (3,23) с дополнительным членом в правой части.

Но далее возникают неожиданности. Казалось бы, можно тем же способом учесть члены порядка  $n^3$ . Такая попытка была сделана Дорфманом, и в результате обнаружилось, что интегралы такого порядка оказываются расходящимися. Получается, что мы не имеем права разлагать по  $n$ . Мы снова сталкиваемся с той трудностью, что осмысленная теория получается только в низшем порядке. Это, по-видимому, означает,

что если мы хотим найти какой-либо эффект с точностью до поправок высокого порядка по параметру малости (по плотности или по  $t_0/T$ ), например в случае быстрого изменения макроскопических переменных, то нам не удастся ограничиться процедурой сокращения, а приходится возвращаться к первоначальному уравнению (я думаю, это относится и к уравнению Больцмана). В следующей главе я хочу привести пример на эту тему.

#### IV. РАСПРОСТРАНЕНИЕ ЗВУКА

Существуют два подхода к изучению проблемы распространения звука. Один подход — макроскопический. Мы исходим, например, из гидродинамических уравнений Эйлера и полагаем, что все макроскопические величины меняются со временем синусоидальным образом, т. е.

$$n = n_0 + n^{(1)} e^{i(\omega t - \mathbf{k}r)}, \quad (4,1a)$$

$$u_i = u_i^{(1)} e^{i(\omega t - \mathbf{k}r)}, \quad (4,1b)$$

$$T = T_0 + T^{(1)} e^{i(\omega t - \mathbf{k}r)}, \quad (4,1в)$$

где  $\omega$  — частота,  $\mathbf{k}$  — волновой вектор; величины  $n^{(1)}$ ,  $u^{(1)}$ ,  $T^{(1)}$  считаются малыми (действительно, в звуковых волнах плотность меняется мало). Подставляем выражения (4,1) в уравнения Эйлера, считая амплитуды  $n^{(1)}$ ,  $u^{(1)}$ ,  $T^{(1)}$  константами, и ограничиваемся учетом членов до первого порядка, т. е. линейным приближением. Это дает систему пяти однородных линейных уравнений для пяти величин  $n^{(1)}$ ,  $u^{(1)}$ ,  $T^{(1)}$ . Приравнявая нулю определитель системы, получаем соотношение между  $\omega$  и  $\mathbf{k}$ , которое дает закон дисперсии.

Эту процедуру можно сделать как для уравнений Эйлера, так и для уравнений Навье — Стокса. Это было сделано давно — еще Кирхгофом. Результат в случае уравнений Эйлера, когда отсутствует диссипация энергии, сводится к тому, что скорость постоянна и равна

$$u = u_0 = \left( \frac{5}{3} \frac{kT}{m} \right)^{1/2}. \quad (4,2)$$

Множитель  $5/3$  есть  $c_p/c_v$  — отношение теплоемкостей для одноатомного газа. Коэффициент поглощения здесь равен нулю. Формула (4,2) носит название формулы Лапласа.

В случае уравнений Навье — Стокса можно повторить все выкладки. В этом случае уже принимается во внимание вязкость и теплопроводность, следовательно, возникают поглощение и дисперсия; если же есть дисперсия, то имеют место соотношения Крамерса — Кронига. Все эти вычисления проделываются сравнительно просто, поэтому я приведу лишь результат. Для уравнения Навье — Стокса

$$\frac{u_0}{u} = 1 - a_1 \xi^2 + a_2 \xi^4 + \dots, \quad (4,3a)$$

$$\frac{\alpha u_0}{\omega} = b_1 \xi - b_2 \xi^3 + \dots, \quad (4,3б)$$

где  $\alpha$  — коэффициент поглощения. Безразмерная величина  $\xi$  имеет вид

$$\xi = \frac{\mu \omega}{\rho u_0^2}, \quad (4,4)$$

где  $\mu$  — коэффициент вязкости,  $\rho$  — плотность. Тот факт, что выражение (4,3a) является четной функцией, а (4,3б) — нечетной функцией  $\xi$ , есть следствие соотношений Крамерса — Кронига.

Если для коэффициента теплопроводности принять выражение  $\kappa = \frac{5}{2} c_v \frac{\mu}{m}$ , которое очень хорошо согласуется с опытными данными для

одноатомных газов, то единственным независимым параметром остается  $\mu$ , а все остальные величины выражаются через него в комбинациях с различными числами. При этом

$$b_1 = \frac{7}{6}, \quad a_1 = \frac{141}{72}, \quad b_2 = \frac{1559}{432}. \quad (4,5)$$

Коэффициент  $b_1$  впервые был вычислен Кирхгофом, и первый член формулы (4,3б) носит название поглощения Кирхгофа. Заметим, что в приближении Кирхгофа коэффициент поглощения пропорционален  $\omega^2$ .

Таким является первый метод решения задачи о распространении звука. Возникает вопрос: получаем ли мы при этом правильные результаты? Я утверждаю, что у нас есть все основания сомневаться в этом. Величина  $\xi$  имеет очень простой смысл; ее можно представить следующим образом: поскольку  $\mu \sim \rho \langle v \rangle \lambda$  и  $\langle v \rangle \sim u_0$ , то  $\xi \sim \langle v \rangle \lambda \omega / u_0^2 \sim \lambda \omega / u_0 = \lambda / \Lambda$ , где  $\Lambda = u_0 / \omega$  — длина волны звука. Здесь  $\Lambda$  играет роль макроскопической длины, т. е. расстояния, на котором макроскопические величины испытывают существенные изменения. Следовательно, параметр  $\xi$ , по существу, совпадает с отношением  $t_0/t_1$ , которое имело значение при переходе от уравнения Больцмана к уравнениям гидродинамики.

Но мы видели раньше, что в результате сокращения получаются различные уравнения в зависимости от желаемой точности: в нулевом порядке — уравнения Эйлера, в первом — Навье — Стокса, в следующем — Бернетта и т. д. Это значит, что разложения (4,3) справедливы только до первого порядка по  $\xi$ , поскольку сами уравнения Навье — Стокса выполняются лишь с этой точностью. Поэтому находимые таким путем значения коэффициентов  $a_1, a_2, b_2$  нельзя считать заслуживающими доверия.

Как же можно улучшить этот метод? Я занимался этой проблемой с перерывами в течение многих лет, главным образом в сотрудничестве с моей бывшей студенткой миссис Ван-Чан<sup>9</sup>. Мы решали задачу несколькими различными путями, но сейчас все они кажутся мне слишком не изящными. Один из них состоял в том, что аналогичный процесс линеаризации применялся к уравнению Бернетта. Этот путь весьма трудоемок и позволяет вычислить члены до второго порядка; о том, чтобы найти члены более высокого порядка, здесь нечего и думать.

Будет лучше, если мы забудем про все такие попытки (именно это я и хотел подчеркнуть, рассказывая о них) и вернемся непосредственно к уравнению Больцмана. На этом пути я кое-что начал делать сам, но систематически это было выполнено Фохом<sup>10</sup>.

Идея Фоха состоит в следующем. Будем искать решение уравнения Больцмана в виде

$$f = f_0 [1 + h(\mathbf{v}) e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}], \quad (4,6)$$

где  $f_0$  — полная функция распределения Максвелла — Больцмана, которая описывает равновесное состояние. Эта формула означает, что отклонение от равновесия, даваемое вторым членом, имеет вид волны с частотой  $\omega$  и волновым вектором  $\mathbf{k}$ ; предполагается, что  $h(\mathbf{v}) \ll 1$ . Подставляя (4,6) в уравнение Больцмана в отсутствие внешних сил, получаем

$$i\omega h - i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{v})h = J(h), \quad (4,7)$$

где  $J(h)$  — линейная поправка к больцмановскому члену, описывающему столкновения:

$$J_1(h) = \int d\mathbf{v}_1 f_0 \int d\Omega \cdot g I(g, \theta) [h' + h'_1 - h - h_1]. \quad (4,8)$$

$J(h)$  можно рассматривать как симметричный эрмитовский линейный оператор; он обладает всеми обычными для физических операторов свойствами. Фох заметил, что такое разложение очень напоминает квантово-механическое разложение теории возмущений. В самом деле, положим

$$i\omega = E, \quad h = \varphi, \quad J(h) = H\varphi, \quad i(kv)h = \varepsilon H_1\varphi, \quad (4,9)$$

где  $\varepsilon$  — малый параметр, возникающий вследствие малости  $k \sim \Lambda^{-1}$ , так как  $\Lambda$  велико. Таким образом, член с  $(kv)$  играет роль малого возмущения. Мнимая единица  $i$  не должна нас беспокоить, поскольку она всегда присутствует в квантовой механике.

Теперь можно применить непосредственно теорию возмущений. Мы получим  $E$  в виде степенного ряда по  $\varepsilon$ ; вычисление матричных элементов не составляет большого труда. Это дает нам закон дисперсии, так как  $E \sim \omega$  и  $\varepsilon \sim \Lambda^{-1}$ .

Результат оказывается довольно красивым. Казалось бы, поскольку в уравнении входит величина  $I(g, \theta)$ , нам необходимо знать межмолекулярные силы. Однако в действительности оказывается, что результат практически не зависит от этих сил (должен сказать, что я не вижу этому никакого качественного объяснения). Для  $b_1$  получается то же значение  $7/8$ , что и раньше; это вполне естественно, так как приближение Кирхгофа у нас не вызвало сомнений. Кроме того, получаем в случае максвелловских молекул, для которых отталкивательная сила  $F \sim r^{-5}$  и  $gI$  зависит

только от  $\theta$ :  $a_1 = \frac{215}{72}$ ,  $b_2 = \frac{5155}{432}$ . Фох проделал такие расчеты для различных потенциалов разумного вида и нашел, что эти числа меняются не более чем на 10%, а в большинстве случаев — гораздо меньше. Ввиду этого имеет смысл сравнить полученные числа с экспериментом. (Если бы зависимость от межмолекулярного взаимодействия была сильной, мы могли бы сказать, что это есть косвенный метод нахождения его вида. Поскольку зависимость практически отсутствует, можно просто проверить теорию на опыте.) Результат сравнения, приведенный на рис. 18, поистине вызывает восхищение.

Для коэффициента поглощения подобное сравнение оказывается не столь четким ввиду значительного разброса в экспериментальных данных. Во всяком случае, мы здесь получаем действительное подтверждение уравнения Больцмана. Можно даже сказать, что эти результаты являются следствием уравнения Больцмана. Для построения теории таких эффектов явно неразумно использовать процедуру сокращения; гораздо проще и надежнее исходить непосредственно из уравнения Больцмана.

## V. ГИДРОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ФЛУКТУАЦИЙ

Я хотел бы сейчас немного коснуться вопросов, которые меня очень интересуют и связаны с естественным обобщением того, о чем шла речь в предыдущих главах. Дело в том, что понятие сокращения, приводящего к возможности использования меньшего числа переменных, конечно, не является точным. Сокращенное описание правильно характеризует

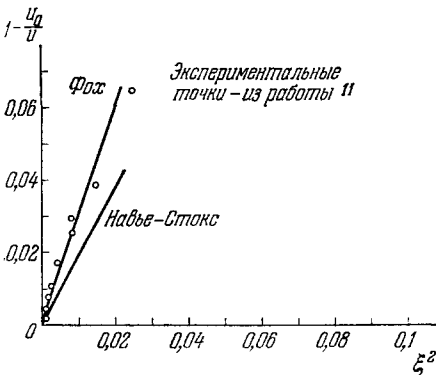


Рис. 18.



поведение в среднем, но ведь имеются еще флуктуации относительно этого среднего поведения. На мой взгляд, всякое сокращенное описание допускает некоторые флуктуации, т. е. всякое сокращенное уравнение является стохастическим. Часто употребляемые слова о том, что какая-либо микроскопическая величина флуктуирует, означают просто, что эта величина является стохастической. Поэтому я включу в список свойств макроскопических переменных еще одно:

IV. Макроскопические переменные есть стохастические величины.

Можно сказать, что флуктуации около средних значений (которыми являются обычные макроскопические переменные) — это все, что остается в макроскопическом масштабе от молекулярного движения и от тех переменных, которые выпадают в результате процедуры сокращения. Сокращение освобождает нас от учета многих переменных, однако они все же проявляют себя во флуктуациях около средних значений. Но если это так, то любое сокращенное описание не может быть абсолютно правильным. Уравнения гидродинамики не являются совершенно точными, потому что из них следует вывод, что  $n$ ,  $u$ ,  $T$  суть гладкие функции  $g$  и  $t$  и не испытывают никаких флуктуаций. То же самое можно сказать и об уравнении Больцмана: оно не может быть точным, поскольку не учитывает того, что  $f$  может флуктуировать. Это означает, что в подобных уравнениях, строго говоря, должны иметься дополнительные члены. Для уравнения Больцмана они никем не выписывались в явном виде, но для уравнений гидродинамики эта проблема решалась в различных работах. Мне кажется, мало кто знает о том, что она рассматривается в книге Ландау и Лифшица, которая содержит почти все важнейшие достижения научной мысли Запада. В главе 17 их «Механики сплошных сред» можно найти изложение и развитие теории флуктуаций для уравнений гидродинамики. Рассмотрение аналогично применяемому в термодинамике необратимых процессов. Тензор напряжений записывается в виде

$$P_{ij} = p\delta_{ij} - 2\mu \left( D_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} D_{\alpha\alpha} \right) + \tilde{P}_{ij}(\mathbf{r}, t), \quad (5,1)$$

где  $D_{ij}$  дается выражением (3,36). Первые два члена в (5,1) дают среднее значение  $P_{ij}$ , последний член описывает флуктуацию. Аналогично записывается тепловой поток:

$$q_i = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x_i} + \tilde{q}_i(\mathbf{r}, t); \quad (5,2)$$

здесь опять первый член — среднее значение, второй — флуктуации. Среднее значение флуктуационных членов равно нулю, но они дают ненулевые квадратичные корреляции. Те же рассуждения, что и в термодинамике необратимых процессов, приводят к результату

$$\overline{\tilde{P}_{ij}(\mathbf{r}_1, t_1) \tilde{P}_{kl}(\mathbf{r}_2, t_2)} = 2kT\mu \left[ \delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk} - \frac{2}{3} \delta_{ij}\delta_{kl} \right] \delta(t_1 - t_2) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2), \quad (5,3)$$

$$\overline{\tilde{q}_i(\mathbf{r}_1, t_1) \tilde{q}_j(\mathbf{r}_2, t_2)} = 2\kappa kT^2 \delta_{ij} \delta(t_1 - t_2) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2), \quad (5,4)$$

где черта означает усреднение по ансамблю.

Я думаю, можно не сомневаться, что такой подход является правильным: в уравнения гидродинамики должны включаться флуктуационные члены. Примечательно, что в указанной книге полученные уравнения используются мало. Мне кажется, это связано с тем, что обсуждение таких вопросов пока еще находится в начальной стадии. Я отмечу лишь три обстоятельства, следующие из этой «гидродинамической теории флуктуаций».

а) Рассмотрим состояние равновесия. Конечно, если мы положим  $\rho = \rho_0$ ,  $T = T_0$ ,  $\mathbf{u} = 0$ , где  $\rho_0$  и  $T_0$  — константы, то уравнения гидродинамики будут полностью удовлетворены, так что мы будем иметь описание состояния, к которому система приближается в результате влияния диссипативных членов в отсутствие внешних сил. Наличие в уравнениях гидродинамики флуктуационных членов приводит к тому, что все величины испытывают флуктуации около равновесных значений. Эти флуктуации должны возникать с необходимостью: хорошо известно, что жидкости и газы в состоянии полного равновесия рассеивают свет. Флуктуациям подвержены плотность, температура и скорость. Можно поставить задачу

Масса =  $m$

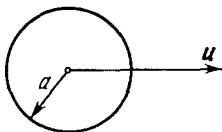


Рис. 19.

(эта задача не нова, просто мы говорим сейчас о ней несколько другими словами) о рассеянии света жидкостью под действием флуктуаций; иначе говоря, детальное знание состояния равновесия позволяет найти сечение рассеяния света в этом состоянии. Соответствующие вычисления были впервые проделаны Рытовым<sup>12</sup>, который таким путем пришел к обычной теории рассеяния Рэлея и Бриллюэна.

б) Второе обстоятельство, которое я хотел бы отметить, связано с некоторыми трудностями. Рассмотрим жидкость, в которую погружено твердое тело, например, сферической формы; пусть это тело движется с некоторой малой скоростью  $u$  (рис. 19). Известно, что при таких условиях на тело действует сила трения. Уравнение движения имеет вид

$$m \frac{du}{dt} + fu = K(t), \quad (5,5)$$

где  $f$  — коэффициент трения. Сила трения при малых  $u$  пропорциональна  $u$  (это так называемый предел Стокса). В случае сферы известно, что  $f = 6\pi\eta a$ . Но, кроме силы трения, имеется еще случайная сила  $K(t)$ , возникающая за счет флуктуаций: они не учитываются силой трения, которая выражает лишь результат усредненного действия всей массы жидкости. Проинтегрировать уравнение (5,5) не представляет труда, если считать силу  $K(t)$  известной (среднее значение ее, очевидно, должно равняться нулю). При этом оказывается, что в среднем скорость падает. Но посмотрим, что происходит с квадратом скорости. Интегрируя уравнение (5,5), получаем

$$u = u_0 e^{-\beta t} + \frac{1}{m} e^{-\beta t} \int_0^t d\tau e^{\beta\tau} K(\tau), \quad (5,6)$$

где  $\beta = f/m$ . Возведем это выражение в квадрат и усредним. Будем считать, что сила  $K(t)$  характеризуется острой корреляцией во времени:

$$\overline{K(t_1) K(t_2)} = A \delta_0^3(t_1 - t_2). \quad (5,7)$$

На языке теории шумов это означает, что она обладает белым спектром. При этом мы получаем

$$\overline{u^2} = u_0^2 e^{-2\beta t} + \frac{A}{2m^2\beta} (1 - e^{-2\beta t}). \quad (5,8)$$

При  $t \rightarrow \infty$  для  $\overline{u^2}$  должно получаться значение, соответствующее закону равнораспределения:

$$\overline{u^2} \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \frac{kT}{m}.$$

Из этого требования следует, что константа  $A$  в формуле (5,7) имеет вид

$$A = 2fkT. \quad (5,9)$$

Это известное соотношение впервые было получено Эйнштейном и носит его имя.

Здесь возникает следующий вопрос. Флуктуационная сила, которую мы здесь постулировали, может рассматриваться как результат флуктуаций напряжений в жидкости, поскольку при непрерывном описании именно эти флуктуации порождают флуктуации силы, действующей на тело. Среднее значение тензора напряжений приводит к силе трения Стокса, флуктуации — к отличному от нуля значению  $\bar{u}^2$ . Поэтому возникает желание получить соотношение Эйнштейна из уравнения для  $P_{ij}$ . Однако эта задача оказывается совсем не такой простой, как кажется на первый взгляд. Прошло около двух месяцев, прежде чем Рональд Фокс смог сделать это, применив очень красивую аналогию<sup>13</sup>.

в) Последнее обстоятельство я отмечу кратко, главным образом, с целью пояснить, почему оно представляется мне интересным. То, что

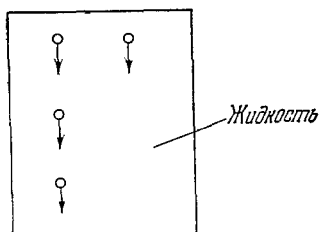


Рис. 20.

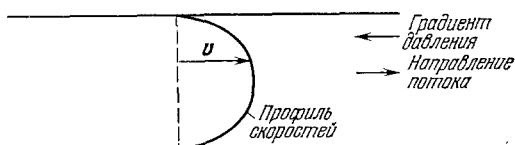


Рис. 21.

работа Фокса оказалась успешной, является своего рода проверкой согласованности теории. Но у нас всегда есть желание чего-то нового, и вот эта работа, по-моему, содержит кое-что новое. Ясно, что если мы приведем сферу на рис. 19 в движение со скоростью  $u$  относительно окружающей жидкости (например, с помощью внешней силы), то в жидкости возникнет гидродинамическое поле скоростей, которое, очевидно, будет влиять на флуктуации. Следовательно, движение тела должно изменять величину флуктуаций, которые становятся отличными от флуктуаций в состоянии равновесия. Гидродинамические уравнения флуктуаций позволяют вычислить это изменение, и это было проделано Фоксом.

Представим себе такой эксперимент (правда, я не думаю, чтобы он вызвал энтузиазм), схема которого изображена на рис. 20. Твердые шарики падают в жидкости с достаточной скоростью, чтобы вызвать заметные потоки. Если на такую жидкость направить луч лазера и измерить рэлеевское рассеяние, то можно заметить изменение, вызванное движением. Величина этого эффекта может быть вычислена. Пока такие эксперименты не ставились.

Можно предложить и более привлекательный эксперимент. Пусть у нас имеется какой-то простой поток жидкости, например, поток между двумя плоскими пластинами, распределение скоростей в котором подчиняется параболическому закону Пуазейля (рис. 21). Опять-таки это распределение относится к средним скоростям. С помощью теории Ландау можно вычислить флуктуации скорости, плотности и других величин относительно средних значений, даваемых законом Пуазейля. И опять получается, что движение оказывает влияние на флуктуации. Если подставить конкретные числа, то оказывается, что это влияние обычно очень мало. Однако известно, что течение Пуазейля становится неустойчивым при некотором критическом значении числа Рейнольдса:  $Re \sim \sim 5000$ . Эта потеря устойчивости легко наблюдается; при переходе через

этот рубеж течение становится турбулентным. Таким образом, в гидродинамике имеется известный эффект: некоторые течения являются неустойчивыми. Ламинарное течение становится неустойчивым, если скорость превосходит определенное критическое значение. И вот расчет показывает, что с приближением к критической скорости снизу (пока мы еще не перешли через критическое значение) флуктуации очень усиливаются. Если производить эксперименты по рассеянию света вблизи точки потери устойчивости, то можно заметить большое сходство с поведением вблизи критической точки перехода газ — жидкость. Должна наблюдаться критическая опалесценция, и вблизи точки потери устойчивости рассеяние будет безумно сильным. Я предлагал выполнить этот эксперимент трем физикам, но никто из них не кинулся на это предложение. Мне кажется вполне возможным изучать стабильность потока по наблюдению критической скорости, комбинируя гидродинамические методы с измерениями светового рассеяния, — это представляется очень заманчивым.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Г. У л е н б е к, Дж. Ф о р д, Лекции по статистической механике, М., «Мир», 1965.
2. Дж. В. Г и б б с, Основные принципы статистической механики, М.—Л., Гостехиздат, 1946.
3. А. Я. Х и н ч и н, Математические основания статистической механики, М.—Л., Гостехиздат, 1943.
4. S i n a i, Proceedings IUPAP Conference, Copenhagen, 1966.
5. L. v a n Н о в е, Physica 15, 951 (1949).
6. Н. А. К р а м е р s, Physica 7, 284 (1940).
7. J. R. D o r f m a n n, E. G. D. C o h e n, Physics Lett. 16, 124 (1965).
8. S. T. C h o h, G. E. U h l e n b e c k, The Kinetic Theory of Phenomena in Dense Gases, Thesis, University of Michigan, 1958.
9. C. S. W a n g - C h a n g, G. E. U h l e n b e c k, On the Propagation of Sound in Monatomic Gases, Report, Engineering Research Institute, University of Michigan, 1952.
10. J. F o c h, G. E. U h l e n b e c k, Phys. Rev. Lett. 19, 1025 (1967).
11. М. Г р е е н s р а n, J. Acoust. Soc. 28, 644 (1956).
12. С. М. Р ы т о в, ЖЭТФ 33, 514, 669 (1957).
13. R. F o x, Thesis, Rockefeller University, 1968.