

МЕТОДИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

Неравновесная статистическая механика, уравнения переноса и второе начало термодинамики

Г.А. Мартынов

Сделана попытка построения статистической теории неравновесных процессов из первых принципов. В основе теории лежит предположение, что частицы движутся по законам классической механики, что приводит к иерархии ББГКИ. Последняя, наряду с физическими решениями, содержит решения, противоречащие принципу причинности. Чтобы избавиться от них, необходимо разложить все функции распределения в ряд по малому параметру $\varepsilon = \sigma/L$, где σ — диаметр частиц, L — характерный макроскопический размер. В нулевом порядке по ε из иерархии ББГКИ следует распределение Гиббса, первый закон термодинамики и уравнения теории жидкостей, позволяющие проводить расчеты термодинамических параметров вещества. В первом порядке по ε из иерархии ББГКИ следуют (а) система пяти уравнений переноса для пяти гидродинамических переменных: массы, трех компонент скорости и температуры, (б) система уравнений для определения коэффициентов переноса из первых принципов и (в) второй закон термодинамики. Показано, что энтропия может возрасти без нарушения теоремы Лиувилля.

PACS numbers: 05.20.-y, 05.70.Ln, 05.90.+m

Содержание

1. Введение (1105).
 2. Уравнения движения и вероятность (1107).
2.1. Устойчивые и неустойчивые системы. 2.2. Комментарии.
 3. Уравнение Лиувилля (1110).
3.1. Ансамбли Гиббса. 3.2. Уравнение Лиувилля. 3.3. Глобальные законы сохранения. 3.4. Комментарии.
 4. Иерархия ББГКИ (1112).
4.1. Корреляционная сфера. 4.2. l -частичные функции распределения. 4.3. Иерархия уравнений ББГКИ. 4.4. Локальные законы сохранения. 4.5. Комментарии.
 5. Разложение по ε (1115).
5.1. Характерные параметры системы. 5.2. "Быстрые" и "медленные" функции распределения. 5.3. Разложение по ε . 5.4. Комментарии.
 6. Термодинамическое равновесие (1117).
6.1. Иерархия ББГКИ в нулевом порядке по ε . 6.2. Распределение Гиббса, теория жидкостей и первый закон термодинамики. 6.3. Комментарии.
 7. Иерархия ББГКИ в первом порядке по ε (1118).
7.1. Система уравнений переноса Эйлера. 7.2. Иерархия ББГКИ в первом порядке по ε . 7.3. Комментарии.
 8. Уравнения переноса (1120).
8.1. Уравнения переноса Навье–Стокса–Фурье. 8.2. Комментарии.
 9. Второй закон термодинамики (1121).
9.1. Статические и динамические процессы. 9.2. Глобальная статическая энтропия. 9.3. Глобальная динамическая энтропия. 9.4. Локальная динамическая энтропия. 9.5. Энтропия в статистической механике. 9.6. Комментарии.
 10. Необратимость динамических процессов (1126).
10.1. Причина необратимости. 10.2. Необратимость и разложение по ε . 10.3. Локальные критерии необратимости. 10.4. Комментарии.
 11. Равновесные и неравновесные системы (1128).
 12. Альтернативные теории (1129).
12.1. Схема построения теории. 12.2. Теории, основанные на уравнении Лиувилля. 12.3. Теория броуновского движения. 12.4. Кинетическая теория газов. 12.5. Термодинамика необратимых процессов.
 13. Заключение (1132).
- Список литературы (1133).

1. Введение

Статистическая механика, безусловно, относится к группе фундаментальных наук. А все фундаментальные физические теории строятся по одной и той же схеме: сначала на основе анализа небольшого числа типичных экспериментов постулируются исходные уравнения теории, после чего они передаются в руки математиков или физиков-теоретиков, которые и занимаются их решением. Однако в статистической механике ситуация иная: выписать уравнения Ньютона, лежащие в ее основе,

Г.А. Мартынов. Институт физической химии РАН,
117915 Москва, Ленинский просп. 31
Факс (095) 952-53-08
E-mail: Martynov@lmm.phyche.msk.su

Статья поступила 29 февраля 1996 г.,
после доработки 12 марта 1996 г.

можно не только на первых страницах любого учебника, но и в первом же абзаце первой страницы. Но вот что делать с ними дальше — неизвестно. Дело в том, что они образуют систему, состоящую приблизительно из 10^{23} уравнений (по числу атомов и молекул в макроскопических телах), а работать с такими системами уравнений математики не умеют. Поэтому с момента возникновения статистической механики в середине прошлого столетия перед теорией встала — и до сих пор все еще стоит — главная проблема: как преобразовать практически бесконечную систему уравнений классической механики в такую, которую уже можно использовать для решения конкретных задач? Причем сделать это надо без привлечения каких-либо дополнительных постулатов или гипотез, упрощающих преобразования, так как фундаментальная теория должна строиться только из первых принципов — всякое дополнительное упрощение сразу превращает ее из фундаментальной в приближенную.

До сих пор проблема построения статистической механики всегда решалась методом проб и ошибок: сначала предлагалось то или иное приближение, затем проверялось, к каким результатам оно приводит, и лишь после этого устанавливалась его связь с уравнениями движения классической механики. Пример — теория равновесных явлений. Она была сформулирована Гибсом еще в 1902 г. на основе гениальной догадки, а ее связь с иерархией Боголюбова–Борна–Грина–Кирквуда–Ивона (ББГКИ) (и, тем самым, с уравнениями Ньютона) была доказана лишь 70 лет спустя Суховым и Гуревичем [1].

Если теперь обратиться к теории неравновесных процессов, мы обнаружим, что здесь существует множество подходов и приближений — от чисто макроскопиче-

ских, основанных на решении уравнений переноса или уравнений неравновесной термодинамики, до сугубо "микроскопических", таких как кинетическая теория газов, теория линейного отклика, метод автокорреляционных функций, метод проекционных операторов и т.д. В определенном смысле это многообразие отражает многообразие самих неравновесных процессов. Но, с другой стороны, оно также является следствием того, что среди неравновесных теорий до сих пор не проведен отбор наиболее достоверных. Другими словами, сейчас мы пока не можем утверждать, что "в данном конкретном случае данный подход является наиболее правильным потому, что он следует из исходных уравнений Ньютона в результате разложения последних по такому-то малому параметру".

Я уже писал, что в статистической механике уравнения Ньютона образуют бесконечную систему. А число математических преобразований, которое можно провести с такой системой, также бесконечно велико. Если оставаться в рамках чистой математики, в этом многообразии немудрено и запутаться: чтобы выбраться из него, необходима четкая руководящая идея. А сформулировать ее без тщательного анализа *физических* основ теории невозможно. Именно такому анализу и посвящена настоящая статья.

Изложение материала я буду вести следующим образом: на рис. 1 изображена схема построения статистической механики так, как я ее себе представляю. Эту схему, двигаясь сверху вниз от одной клетки к другой, я и буду обсуждать. По возможности обсуждение будет вестись без формул, на пальцах, так как за лесом математических преобразований иногда бывает трудно уследить за физической сущностью явлений. Особенно просто написаны первые несколько разделов — настолько просто,

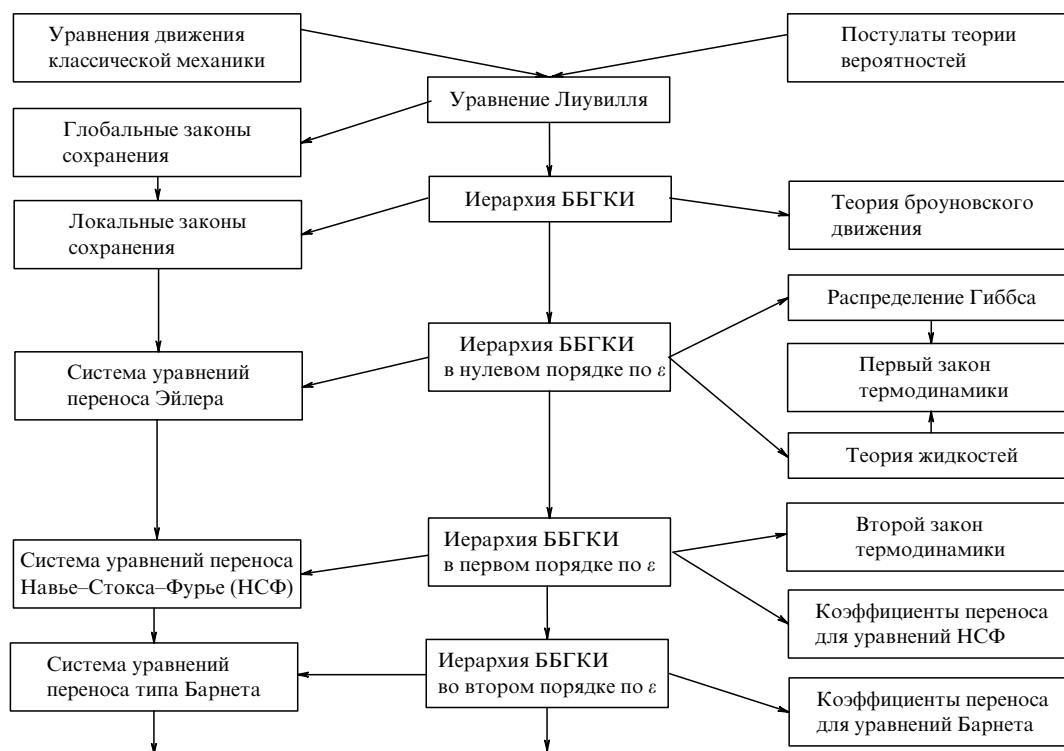


Рис. 1. Схема построения статистической механики.

что, казалось бы, подобным рассуждениям не место в солидном физическом журнале. Однако я просил бы читателя не торопиться с выводами. Именно в этих разделах, по существу, обсуждаются самые глубокие проблемы теории. И если бы все было столь очевидным, как это кажется на первый взгляд, проблема обратимости не вызывала бы так много жарких споров, никто бы не пытался решать уравнение Лиувилля "в лоб", отодвинув в сторону иерархию ББККИ, а сама иерархия давно заняла бы подобающее ей место "фундаментальных уравнений статистической механики" (к сожалению, в настоящее время об этой иерархии практически все забыли). Более того, я просил бы читателя обратить особое внимание именно на первые разделы статьи, так как сформулированные в них положения, в сущности, являются тем единственным маяком, который указывает общее направление развития теории.

Итак, основная цель настоящей статьи — руководствуясь простыми физическими соображениями и опираясь на исходные постулаты теории, проанализировать общую структуру статистической механики. Конечно, при этом невозможно совсем обойтись без рассмотрения ее математического аппарата. Но последнее будет проводиться по возможности в минимальных дозах — только то, что необходимо для понимания сущности теории. Более подробно с промежуточными выкладками и доказательствами можно ознакомиться по монографии "Классическая статистическая механика" [2], к которой я и отсылаю интересующегося читателя.

2. Уравнения движения и вероятность

Как видно из схемы на рис. 1, в основе статистической механики лежат уравнения движения классической механики (уравнения Ньютона) и постулаты теории вероятностей. Иногда утверждают, что симбиоз этих двух, казалось бы, столь различных теорий необходим лишь потому, что частиц слишком много: вот если бы их было поменьше, мы смогли бы решить соответствующую им систему уравнений, рассчитать траектории всех частиц и найти все интересующие нас значения параметров совершенно точно (подобная идеология лежит в основе широко распространенного сейчас метода молекулярной динамики). Чтобы выяснить, так ли это, начнем наше путешествие по клеточкам схемы рис. 1 с анализа таких хорошо известных понятий, как вероятность и уравнения Ньютона.

2.1. Устойчивые и неустойчивые системы

Начнем с рассмотрения простейшего физического эксперимента. Представим себе табло, на котором в момент $t = 0$ вспыхивает первая цифра, через минуту — вторая и т.д. Для простоты будем считать, что этих цифр всего две: нуль и единица. Зададимся вопросом: какая цифра вспыхнет на табло в момент t_k , $k > 0$? Поскольку предполагается, что закон, по которому работает генератор цифр, неизвестен, ответить на него *a priori* невозможно. Но мы всегда можем подождать, пока на табло не вспыхнет достаточно много (скажем, N) цифр, и затем проанализировать возникшую таким образом последовательность чисел. Если при этом мы обнаружим какую-то закономерность в их чередовании (например, 010101...), то с определенной долей уверенности сможем утверждать, что в момент $t = t_k$ на табло появится

единица (или, наоборот, нуль). Но при этом надо помнить, что эта уверенность основывается на предположении, что закон, по которому работает генератор чисел, не изменится вплоть до момента t_k , $k > N$. Очевидно, что чем длиннее анализируемая последовательность (т.е. чем больше накопленный нами опыт), тем эта уверенность будет выше, так что при $N = \infty$ она превратится из гипотезы в достоверный факт. Системы, для которых можно, анализируя прошлое, предсказать будущее в предположении неизменности условий опыта, называются упорядоченными, а поведение их — детерминированным (т.е. предсказуемым).

А что будет, если нам не удастся обнаружить такую закономерность или если ее вообще не существует? В этом случае мы уже не сможем точно предсказать, какая цифра вспыхнет на табло в момент t_k . Тем не менее мы всегда сможем подсчитать, сколько нулей и единиц среди тех N цифр, которые уже вспыхнули на табло. И если мы уверены, что с течением времени правила игры не будут меняться, то можно предположить, что в следующей серии из N цифр количество нулей и единиц будет приблизительно тем же. Другими словами, мы можем надеяться, что вероятность появления нулей $P = v/N$ останется прежней (здесь v — число нулей в последовательности N цифр). Системы, в которых накопленный опыт не позволяет делать однозначных предсказаний о будущем, называются хаотическими, а сам процесс реализации непредсказуемых событий — случайным.

Помимо прочего между детерминированными и хаотическими системами существует одно важное различие: в первых настоящий момент ничем не выделен, во вторых между прошлым и будущим имеется четкое различие. Действительно, в детерминированных системах установленная закономерность действует и в прошлом, и в настоящем, и в будущем. В системах же, в которых царит хаос, будущее никогда не может быть предсказано точно. Поэтому для него всегда $P < 1$; настоящее же и прошлое всегда достоверны: если Наполеон родился 15 августа 1769 г., то этот факт никакими силами изменен быть не может. Поэтому для прошлого всегда $P = 1$. Последнее означает, что в момент наблюдения t происходит редукция распределения вероятности — она скачком меняет свое значение от $P < 1$ до $P = 1$. Зная прошлое, мы можем воспроизводить его со сколь угодно высокой точностью. Но это ни на шаг не продвинет нас вперед: в хаотических системах будущее как было непредсказуемым, так и останется им, сколько бы раз мы ни воспроизводили в нашей памяти прошлое.

Рассмотрим теперь систему, поведение которой определяется уравнением Ньютона

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \mathbf{F} \quad (1)$$

(здесь $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ — импульс тела, имеющего массу m и обладающего скоростью $\mathbf{v} = d\mathbf{r}/dt$, $\mathbf{F}$ — сила). Решив для (1) задачу Коши с начальными условиями

$$\mathbf{r}(0) = \mathbf{r}_0, \quad \mathbf{p}(0) = \mathbf{p}_0, \quad (2)$$

можно рассчитать траекторию движения тела

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}(t), \quad \mathbf{p} = \mathbf{p}(t), \quad (3)$$

т.е. определить его положение и скорость в любой момент $t > 0$. Как утверждает теорема единственности, найденное таким образом решение будет единственным.

Очевидно, что движение по траектории является предсказуемым, а система, описываемая уравнениями (3) — детерминированной. Но фактически это относится не к самой системе, а к той математической модели, которую мы ставим в соответствие данному реальному телу. В то же время между математической моделью и реальным телом существует одно очень важное различие: в модели предполагается, что ошибка в определении начальных условий δX_0 равна нулю, тогда как физический эксперимент всегда проводится с некоторой ошибкой. Поэтому переход к математической модели является определенной идеализацией, которую можно оправдать далеко не всегда. Если свойства исследуемой системы таковы, что чем меньше начальная ошибка δX_0 , тем меньше отклонение реальной траектории $\mathbf{X}(t) = \{\mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t)\}$ от расчетной траектории $\mathbf{X}^*(t)$, т.е. если

$$\delta \mathbf{X}(t) = \mathbf{X}(t) - \mathbf{X}^*(t) \rightarrow 0 \text{ при } \delta X_0 \rightarrow 0, \quad (4)$$

то можно перейти к пределу $\delta X_0 = 0$ и считать, что хотя реальное тело движется и не совсем точно по расчетной траектории (хотя бы потому, что условие $\delta X_0 = 0$ на практике никогда не может быть реализовано), тем не менее возникающие при этом отклонения столь малы, что ими можно пренебречь. Пример подобной системы — спортсмен-бобслеист, катящийся на санках по дну ледяного желоба. При любом отклонении от расчетной траектории, проложенной по дну желоба, возникает составляющая силы тяжести, стремящаяся вернуть санки обратно и притом тем быстрее, чем круче стенки желоба и чем больше отклонение (рис. 2а). Подобные системы принято называть устойчивыми.

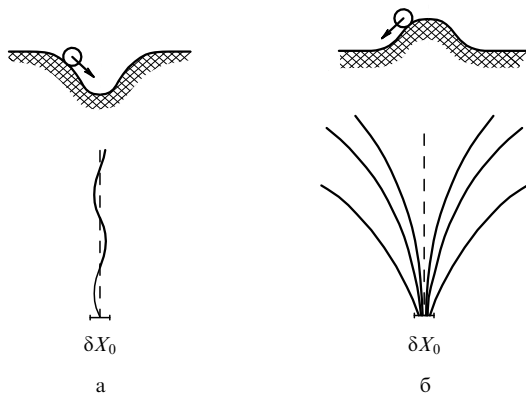


Рис. 2. Расчетная (штриховые линии) и реальная (сплошные линии) траектории саночника.

Но наряду с устойчивыми существуют также и неустойчивые системы, для которых

$$\delta \mathbf{X}(t) \rightarrow \infty \quad (5)$$

при любом сколь угодно малом, но конечном δX_0 .

Пример: тот же спортсмен-бобслеист, пожелавший, однако, прокатиться не по дну желоба, а по гребню ледяного вала, который, в сущности, представляет собой тот же желоб, но вывернутый наизнанку (рис. 2б). При малейшем отклонении от расчетной траектории, проложенной по гребню вала, сила тяжести будет не

возвращать его обратно, а, наоборот, уводить в сторону. В результате, если при $t = 0$ санки стояли чуть-чуть правее гребня, они скатятся вправо, причем тем скорее, чем больше начальное (неконтролируемое) отклонение; если они стояли чуть-чуть левее, — то влево. И в том, и в другом случае отклонение от расчетной траектории $\delta \mathbf{X}(t)$ будет неограниченно возрастать с течением времени, причем по закону, который невозможно предсказать. Действительно, предположим, что нам удалось рассчитать *все* траектории, проходящие при $t = 0$ через область начальных ошибок δX_0 (что, конечно, сделать нельзя, так как этих траекторий бесконечное множество и все они разбегаются веером в разные стороны). Но даже и это не помогло бы нам правильно определить положение санок в момент $t > 0$, поскольку неизвестно, по какой из них покатится спортсмен (напомню, что δX_0 — это точность наших измерений; все, что меньше δX_0 , для нас неразлично). Этот пример показывает, что в случае неустойчивых систем расчет траекторий становится бессмысленным, так как, даже если они известны, мы, тем не менее, ничего не можем сказать о поведении системы в будущем. Однако это еще не означает, что мы вообще ничего не можем сказать о поведении системы "саночник на ледяном валу".

Если спортсмен, набравшись терпения, будет вновь и вновь съезжать с горы, мы очень скоро обнаружим, что, скажем, в 70 случаях из 100 он оказывается вправо от гребня вала, а в 30 — слева от него. Это позволяет надеяться, что и в следующей сотне попыток результат будет приблизительно тем же. Другими словами, мы можем определить вероятность событий "саночник справа от горы" и "саночник слева от нее". Но, конечно, по этим данным мы ничего не можем сказать о том, где окажется саночник, скажем, в своей 27-й попытке — справа или слева. Это не означает, что в своей 27-й попытке саночник двигался по льду без траектории. По оставленным следам легко убедиться, что это не так. Более того, с помощью этих следов и уравнения Ньютона можно задним числом восстановить, как и с какой скоростью он двигался по склону горы. Но все это можно сделать только задним числом; предсказать траекторию саночника мы не можем. Другими словами, траектория из предсказуемой (т.е. такой, которую мы можем рассчитать до начала эксперимента) превратилась в непредсказуемую, случайную. Одновременно возникла "стрела времени" — прошлое (т.е. следы на льду) достоверно, будущее (т.е. результат следующей попытки съехать с горы) непредсказуемо.

Различие между прошлым и будущим делает неустойчивые системы необратимыми. Это как будто противоречит тому, что уравнение Ньютона инвариантно относительно преобразования

$$t \rightarrow -t', \quad \mathbf{p} \rightarrow -\mathbf{p}' \quad (6)$$

(преобразование (6) предполагает, что события развиваются, как в кино, когда мы пускаем пленку в обратном направлении: разбитый горшок собирается из черепков и сам вскакивает на стол). Но само по себе уравнение еще не определяет траекторию — для этого к нему надо добавить начальные условия. А, как мы видели, даже небольшая ошибка в определении последних делает непредсказуемой траекторию движения. То же самое произойдет и в момент поворота (т.е. тогда, когда мы совершаем преобразование (6)): небольшая ошибка в

определении t' и $\mathbf{p}'$ приведет к тому, что в соответствующий момент санки могут оказаться где угодно, но не на своем первоначальном месте. Чтобы они попали в свою исходную точку, их надо в момент поворота абсолютно точно "посадить" на ту же траекторию, по которой санки прибыли в точку поворота. Но сделать это невозможно, так как траектория — это линия, не имеющая толщины. Именно поэтому траектория санок после поворота — это непредсказуемое будущее.

Формально все эти соображения справедливы только в случае неустойчивых систем; к устойчивым они не относятся. Но на самом деле это не совсем так. Вспомним, что абсолютная устойчивость, которая достигается переходом к пределу $\delta X_0 = 0$ — это математическая абстракция; в реальных экспериментах начальная ошибка всегда отлична от нуля. И переход к идеальной модели с $\delta X_0 = 0$ далеко не всегда целесообразен даже в случае устойчивых систем. Если бы значение δX_0 действительно равнялось нулю, соревнования по бобслею стали бы невозможными, так как в этом случае все спортсмены пересекали бы линию финиша в одно и то же время (что следует из теоремы единственности). Непредсказуемость траекторий, по которым движутся реальные спортсмены как раз и придает соревнованиям спортивный интерес.

До сих пор мы специально рассматривали макросистему "саночник на горе" для того, чтобы подчеркнуть, что возникающие здесь проблемы отнюдь не являются специфичными для микромира. Но в случае саночника еще можно надеяться, что если мы поставим его на вершине горы с ошибкой, скажем, в 1 мкм (что, конечно, никто никогда не делает), то он почти точно доедет до финиша по расчетной траектории; при переходе к микромиру подобные надежды быстро испаряются. Чтобы убедиться в этом, проведем простейшую оценку.

Предположим, что две сферические молекулы газа сталкиваются под углом α , причем этот угол известен нам с ошибкой δ_0 . Будем считать, что как до, так и после столкновения частицы движутся по инерции, а в момент столкновения их траектории меняются по закону "угол падения равен углу отражения" (и то, и другое является следствием законов классической механики). Как видно из рис. 3, после столкновения ошибка в определении угла возрастает до значения $\delta_1 > \delta_0$ благодаря тому, что поверхность сталкивающихся частиц является выпуклой¹. Очевидно, что после k столкновений она станет

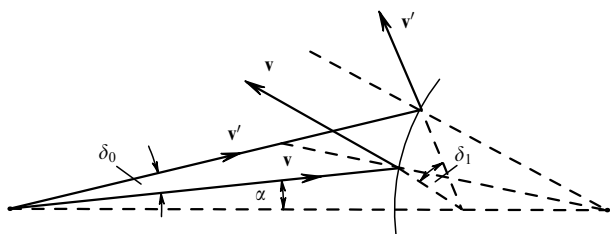


Рис. 3. Изменение угла ошибок δ при столкновении двух частиц.

¹ Заранее прошу прощения у читателя-ригориста за термины "выпуклая и вогнутая поверхности" молекул. Здесь фактически речь идет о типах потенциала взаимодействия частиц.

равной

$$\delta_k = \delta_0 \left(\frac{\delta_1}{\delta_0} \right)^k > \delta_0.$$

А так как $k \approx t/\tau$, где τ — среднее время между двумя последующими столкновениями частиц, то

$$\delta(t) \simeq \delta_0 \left(\frac{\delta_1}{\delta_0} \right)^{t/\tau}$$

или

$$\delta(t) = \delta_0 \exp\left(\alpha \frac{t}{\tau}\right), \quad \text{где } \alpha = \ln \frac{\delta_1}{\delta_0} \simeq 1. \quad (7)$$

Предположим теперь, что мы хотим проследить за траекторией одной частицы в течение одной секунды. Эта попытка будет успешной лишь в том случае, если ошибка в определении угла α не превзойдет π , так как иначе мы не будем знать, летит ли наша частица вперед или назад. Поскольку для газов при нормальных условиях $\tau \sim 10^{-12}$ с, то из (7) следует, что для выполнения условия $\delta(t) < \pi$ величина δ_0 должна быть определена с фантастической точностью $\delta_0 = \exp(-10^{12})$, что далеко выходит за все разумные пределы.

Из примера со спортсменом-бобслеистом следует, что непредсказуемость траекторий санок обусловлена двумя причинами: одной внутренней — неустойчивостью самой системы, другой — внешней, являющейся следствием отсутствия у нас приборов, позволяющих уменьшить начальную ошибку δX_0 до нуля. Устранение хотя бы одной из этих причин превращает систему из хаотической в устойчивую. О том, что изменением профиля горы можно добиться устранения всякой неопределенности в траектории санок, мы уже говорили. Но очевидно, что к такому же результату приведет и обращение δX_0 в нуль, так как в этом случае значение $\delta X(t)$ также будет равно нулю (теорема единственности). В макроскопических системах устранения неопределенности можно добиться, действуя как в том, так и в другом направлении; в молекулярных системах это невозможно. Действительно, мы не можем превратить "выпуклые" молекулы в "вогнутые". Не можем устранить и внешнюю неопределенность. Смещение $\delta X_0 = \exp(-10^{12})$ столь мало, что оно может быть вызвано взмахами крыла бабочки, пролетевшей за сотни километров от системы. Подобный "бабочка-эффект" нельзя устранить: систему невозможно закранировать со столь высокой точностью. Но здесь надо сразу оговориться, что никаких макроскопических последствий бабочка-эффект не имеет, так как сообщаемая при этом системе энергия ничтожно мала; чтобы вызвать перемещение макроскопических масс вещества на макроскопические расстояния, нужны неизмеримо большие энергии.

2.2. Комментарии

Главный итог вышесказанного: в молекулярных системах, частицы которых движутся по законам классической механики, возникновение хаоса не только возможно, но и неизбежно. Поэтому подобные системы должны описываться методами теории вероятностей. Последнее, конечно, не означает, что частицы перестали двигаться по траекториям; траектории остались, но они

превратились из предсказуемых в непредсказуемые. А так как задача любой физической теории — предсказывать будущее, то очевидно, что статистическая механика не может строиться на анализе непредсказуемых траекторий частиц. Другими словами, понятие "траектория частиц" должно быть исключено из статистической механики. Этим последняя качественно отличается от обычной механики, основная задача которой — расчет траекторий.

3. Уравнение Лиувилля

Итак, хотя атомы и молекулы движутся по законам классической механики, пытаться рассчитать их траектории бесполезно; единственное, что нам остается, это определить вероятность их появления в той или иной точке пространства. Чтобы найти ее, необходимо использовать представления об ансамблях Гиббса.

3.1. Ансамбли Гиббса

Мы видели, что для того чтобы определить вероятность события "саночник справа от гребня горы", надо было заставить его 100 раз съехать с одной и той же горы. Вместо этого можно себе представить 100 различных саночников, одновременно съезжающих со 100 различных гор. Если теперь предположить, что все саночники и все горы являются точной копией друг друга, то в данном мысленном эксперименте вероятность события "саночник справа от гребня горы" по-прежнему можно определить формулой $\mathcal{P} = v/\mathcal{N}$, где, однако, под $\mathcal{N}$ уже надо понимать не число попыток одного спортсмена съехать с горы, а полное число копий этого спортсмена, а под v — количество спортсменов-копий, оказавшихся справа от гребня горы. В статистической механике принято говорить, что копии данной системы образуют ансамбль Гиббса, а вероятность данного события обычно определяется как среднее по ансамблю.

Когда говорят, что все саночники и все горы представляют собой точную копию друг друга, то, конечно, имеют в виду не цвет спортсменов или их пристрастие к чтению детективных романов; одинаковыми должны быть только те параметры, которые существенно влияют на данный процесс. При этом предполагается, что эти *определяющие* параметры могут быть заданы с необходимой степенью точности; по неконтролируемым степеням свободы проводится усреднение. Все это в полной мере относится и к молекулярным системам, состоящим из атомов и молекул.

В дальнейшем мы будем иметь дело только с замкнутыми системами, изолированными от окружающего мира непроницаемыми для частиц и тепла стенками. Состояние таких систем определяется их объемом V , формой сосуда, вмещающего жидкость, числом частиц N , потенциалом $\Phi(r)$ их взаимодействия друг с другом (r — расстояние между частицами), массой частиц m , а также величиной полной энергии $E_{(N)}$ и полной энтропией $S_{(N)}$ (см. раздел 9). Эти параметры будем называть внешними. Очевидно, что все копии системы, образующие ансамбль Гиббса, должны иметь одни и те же внешние параметры. Однако этого еще недостаточно, ибо одним и тем же значениям внешних параметров могут соответствовать самые различные распределения локальных состояний системы, характеризующихся плотностью частиц $n(\mathbf{r}, t)$, массовой ско-

ростью $\mathbf{c}(\mathbf{r}, t)$, температурой $\Theta(\mathbf{r}, t)$ и т.д. В неравновесных системах последние играют чрезвычайно важную роль, так как от вида функций $n(\mathbf{r}, t)$ и т.д. зависит тип процесса, протекающего в системе.

Локальные параметры в отличие от внешних параметров имеют смысл средних по ансамблю копий. Предположим, например, что нас интересует плотность частиц n . Чтобы найти ее, нужно подсчитать, в каком числе копий v_k в момент t реализуется событие " k частиц находится в бесконечно малом объеме δV вблизи точки $\mathbf{r}$ ", где k принимает все значения от нуля до бесконечности. После этого можно определить вероятность $\mathcal{P}_k = v_k/\mathcal{N}$ этого события и найти

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_{k=0}^{\infty} k \mathcal{P}_k(\mathbf{r}, t).$$

Аналогичным образом определяются и все остальные локальные величины.

Уточним теперь понятие "замкнутая изолированная система". Вечно изолированные системы нас не интересуют, так как мы не можем на них воздействовать. Поэтому будем считать, что при $t < 0$ система является открытой, что позволит нам с помощью внешних сил приготовить в ней интересующее нас начальное состояние. Затем в момент $t = 0$ "закроем" систему, прекратив всякое вмешательство в ее жизнь, и будем следить за тем, как в ней протекает самопроизвольный процесс стремления к термодинамическому равновесию (за ходом этого процесса можно следить с помощью приборов, бесконечно слабо воздействующих на систему).

Приготовленное нами при $t < 0$ начальное состояние имеет смысл среднего по ансамблю копий. Это означает, что из всего мыслимого многообразия копий мы отобрали только те, среднее по которым дает нам заданное значение $n_0(\mathbf{r})$, $\mathbf{c}_0(\mathbf{r})$ и т.д. Другими словами, мы проводим усреднение только по тем конфигурациям молекул, которые совместимы с данным макроскопическим состоянием системы. Ничего нового в таком способе усреднения нет. Ведь когда мы имеем дело с равновесными системами, мы также проводим усреднение только по тем конфигурациям, которые совместимы с заданными значениями плотности $n_0 = \text{const}$ и температуры $\Theta_0 = \text{const}$. Отличие равновесных систем от неравновесных заключается только в том, что в последних начальные значения $n(\mathbf{r}, 0) = n_0(\mathbf{r})$, $\mathbf{c}(\mathbf{r}, 0) = \mathbf{c}_0(\mathbf{r})$ и т.д. являются функциями координат.

Количество локальных характеристик системы чрезвычайно велико: это и давление, и сжимаемость, и плотность, и т.д., и т.п. Спрашивается: чтобы однозначно определить макроскопическую эволюцию системы, необходимо в начальный момент фиксировать все локальные макроскопические параметры или для этого достаточно ограничиться фиксацией лишь некоторых из них? Чтобы ответить на этот вопрос, вспомним, что в механике свойства системы определяются ее гамильтонианом

$$H_{(N)} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + U_{(N)}$$

(здесь $\mathbf{p}_i$ — импульс i -й частицы и $U_{(N)} = \sum_{i,j} \Phi(r_{ij})$ — конфигурационная энергия системы, $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$). Поэтому можно думать, что те локальные макроскопи-

ческие параметры, которые определяют среднее (по ансамблю) значение гамильтониана

$$E_{(N)} = \langle H_{(N)} \rangle = \int_V d^3r \left\{ n(\mathbf{r}, t) \frac{m\mathbf{c}(\mathbf{r}, t)}{2} + \frac{3}{2} n(\mathbf{r}, t) \Theta(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{2} \langle \Phi \rangle \right\}, \quad (8)$$

одновременно определяют и средние значения других локальных параметров. В (8) первый член, стоящий в фигурных скобках и имеющий смысл кинетической энергии упорядоченного движения частиц, определяется плотностью $n(\mathbf{r}, t)$ и скоростью $\mathbf{c}(\mathbf{r}, t)$. Второй член, имеющий смысл кинетической энергии теплового хаотического движения частиц, помимо плотности также зависит от температуры $\Theta(\mathbf{r}, t)$. Наконец, третий член, имеющий смысл плотности потенциальной энергии частиц, также определяется величинами n и Θ . Таким образом, среднее значение гамильтониана системы однозначно определяется пятью гидродинамическими переменными²:

$$n(\mathbf{r}, t), \quad c_\alpha(\mathbf{r}, t), \quad \text{где } \alpha = x, y, z, \quad \text{и } \Theta(\mathbf{r}, t); \quad (9)$$

все остальные локальные параметры вещества являются функциями гидродинамических переменных. Пока что это утверждение можно рассматривать как гипотезу; в дальнейшем мы покажем, что это действительно так.

Мы уже говорили, что значения гидродинамических переменных определяются уравнениями переноса. Последние при заданных начальных условиях имеют единственное решение (при не слишком больших отклонениях от равновесия). Поэтому задание начальных условий для гидродинамических переменных фактически однозначно предопределяет их временную эволюцию. А это в свою очередь означает, что и при $t > 0$ усреднение по ансамблю должно вестись при заданных значениях $n(\mathbf{r}, t)$, $\mathbf{c}(\mathbf{r}, t)$ и $\Theta(\mathbf{r}, t)$.

Данное здесь определение ансамбля Гиббса лежит в основе всей неравновесной статистической механики. Интересно, что оно, в сущности, указывает и на главную задачу теории. Если усреднение по ансамблю всегда должно вестись при заданных значениях гидродинамических переменных, то очевидно, что главной задачей теории является вывод из первых принципов уравнений переноса, решение которых определяет временную эволюцию этих переменных. А так как уравнения переноса помимо неизвестных гидродинамических переменных содержат также и коэффициенты переноса, то другой, не менее важной задачей теории становится расчет этих коэффициентов из первых принципов.

3.2. Уравнение Лиувилля

Чтобы охарактеризовать микроскопическое состояние системы, надо задать координаты $\mathbf{r}_i$ и импульсы $\mathbf{p}_i$ всех N частиц системы. Вместо этого можно ввести представление о $6N$ -мерном фазовом пространстве, образованном $3N$ координатами частиц r_{ix} и $3N$ импульсами p_{ix} ($\alpha = x, y, z$). В этом случае состояние каждой копии ансамбля будет определено положением одной единст-

венной точки в фазовом пространстве (ее обычно называют "изображающей"). А так как число копий в ансамбле³ $\mathcal{N} \gg 1$, то изображающие точки всех копий заполняют все фазовое пространство, доступное системе.

Введем теперь представление о N -частичной функции распределения $\mathcal{G}_{(N)}$, имеющей смысл плотности вероятности (определенной как среднее по ансамблю) события "в момент t частица 1 находится в точке $\mathbf{r}_1$ и обладает импульсом $\mathbf{p}_1$, частица 2 находится в точке $\mathbf{r}_2$ и обладает импульсом $\mathbf{p}_2$ и т.д. вплоть до последней частицы N ". Так как вероятность по определению всегда положительна, то $\mathcal{G}_{(N)}$ можно записать в виде

$$\mathcal{G}_{(N)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N; t) = \exp\{\Omega_{(N)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N; t)\}. \quad (10)$$

Поскольку число копий ансамбля $\mathcal{N}$ (или, что то же, число повторных экспериментов, проводимых с одной и той же системой) задано раз и навсегда, ни одна изображающая точка в фазовом пространстве не может исчезнуть — они могут только перемещаться из одного бесконечно малого объема фазового пространства $\delta\Gamma_{(N)}$ в соседний или накапливаться внутри $\delta\Gamma_{(N)}$. Соответственно, уравнение баланса числа копий имеет вид

$$\frac{\partial \mathcal{G}_{(N)}}{\partial t} + \text{div}_{6N}(\dot{\mathbf{X}}_{(N)} \mathcal{G}_{(N)}) = 0, \quad (11)$$

где вектор скорости $\dot{\mathbf{X}}_{(N)}$ перемещения изображающих точек в $6N$ -мерном фазовом пространстве имеет $6N$ компонент $d\mathbf{r}_i/dt$ и $d\mathbf{p}_i/dt$. Определяя последние с помощью уравнения Ньютона, придем после несложных преобразований к уравнению Лиувилля

$$\frac{\partial \mathcal{G}_{(N)}}{\partial t} = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{\partial U_{(N)}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial \mathcal{G}_{(N)}}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\mathbf{p}_i}{m} \cdot \frac{\partial \mathcal{G}_{(N)}}{\partial \mathbf{r}_i} \right\}, \quad (12)$$

которое также можно записать в виде (см. (10))

$$\frac{\partial \Omega_{(N)}}{\partial t} = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{\partial U_{(N)}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial \Omega_{(N)}}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\mathbf{p}_i}{m} \cdot \frac{\partial \Omega_{(N)}}{\partial \mathbf{r}_i} \right\}. \quad (13)$$

При выводе (12) мы предполагали, что частицы движутся без трения (условие гамильтоновости системы). Это условие чрезвычайно важно, так как оно обеспечивает "вечный" характер движения частиц.

Так как уравнение Лиувилля является дифференциальным, к нему необходимо добавить граничные и начальные условия. Очевидно, что $\mathcal{G}_{(N)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N, t) = 0$, когда хотя бы одна частица находится вне объема системы V или когда ее импульс становится равным бесконечности. В качестве начального условия мы должны взять

$$\mathcal{G}_{(N)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N, 0) = \mathcal{G}_{(N)}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N),$$

где функция $\mathcal{G}_{(N)}^{(0)}$ является заданной. Ниже (см. раздел 3.4) мы более детально обсудим это условие, а сейчас перейдем к рассмотрению некоторых следствий уравнения Лиувилля.

² Эти переменные называются гидродинамическими потому, что их значения определяются уравнениями гидродинамики. Мне, однако, кажется, что уравнения гидродинамики более правильно называть уравнениями переноса.

³ Не путать число копий в ансамбле $\mathcal{N}$ с числом частиц N в одной копии!

3.3. Глобальные законы сохранения

Интегрируя (12) по координатам $\mathbf{r}_i$ и импульсам $\mathbf{p}_i$ всех частиц, получим с учетом граничных условий

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \mathbf{dr}_1 \dots \mathbf{dr}_N \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{G}_{(N)} \mathbf{dp}_1 \dots \mathbf{dp}_N = 0,$$

т.е.

$$\int_V \mathbf{dr}_1 \dots \mathbf{dr}_N \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{G}_{(N)} \mathbf{dp}_1 \dots \mathbf{dp}_N = \Gamma_{(N)}^{(0)}. \quad (14)$$

Полагая константу интегрирования равной

$$\Gamma_{(N)}^{(0)} = V^N \mathcal{P}^{3N}, \quad (15)$$

где V — объем, занимаемый системой, и $\mathcal{P} = \sqrt{2\pi m \Theta}$ — нормировочный импульс, запишем (14) в виде условия нормировки N -частичной функции распределения (закон сохранения вероятности):

$$\frac{1}{V^N \mathcal{P}^{3N}} \int_V \mathbf{dr}_1 \dots \mathbf{dr}_N \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{G}_{(N)} \mathbf{dp}_1 \dots \mathbf{dp}_N = 1. \quad (16)$$

Задавая гамильтониан системы $H_{(N)}$ в виде

$$H_{(N)} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + U_{(N)}, \quad (17)$$

умножая (12) на $H_{(N)}$ и интегрируя по координатам и импульсам всех N частиц, получим закон сохранения энергии

$$\frac{\partial E_{(N)}}{\partial t} = 0, \quad E_{(N)} = \text{const}, \quad (18)$$

в котором полная (глобальная) энергия системы

$$E_{(N)}(t) = \frac{1}{V^N \mathcal{P}^{3N}} \int_V \mathbf{dr}_1 \dots \mathbf{dr}_N \int_{-\infty}^{\infty} H_{(N)} \mathcal{G}_{(N)} \mathbf{dp}_1 \dots \mathbf{dp}_N. \quad (19)$$

И, наконец, умножая (12) на $\Omega_{(N)}$, а (13) — на $\mathcal{G}_{(N)}$, складывая получившиеся выражения и снова интегрируя по всем $\mathbf{r}_i$ и $\mathbf{p}_i$, получим закон сохранения глобальной энтропии системы:

$$\frac{\partial S_{(N)}}{\partial t} = 0, \quad S_{(N)} = \text{const}, \quad (20)$$

где

$$S_{(N)}(t) = - \frac{k_B}{V^N \mathcal{P}^{3N}} \int_V \mathbf{dr}_1 \dots \mathbf{dr}_N \times \int_{-\infty}^{\infty} \Omega_{(N)} \mathcal{G}_{(N)} \mathbf{dp}_1 \dots \mathbf{dp}_N. \quad (21)$$

Эти три закона сохранения, в сущности, являются математическим определением физического понятия "замкнутая изолированная система".

3.4. Комментарии

Содержание настоящего раздела в основном давно и хорошо известно. Но при построении теории неравно-

весных процессов без полученных в нем формул просто невозможно обойтись. Поэтому я и привел их здесь.

Однако значительно менее известно, что уравнение Лиувилля нельзя использовать для непосредственного определения глобальной N -частичной функции распределения $\mathcal{G}_{(N)}$. Дело в том, что оно является дифференциальным, а решение любого дифференциального уравнения однозначно определяется только после задания начальных (и граничных) условий. При такой постановке задачи уравнение Лиувилля оказывается точным эквивалентом системы уравнений Ньютона, которая также при заданных начальных условиях имеет одно единственное строго детерминированное решение. Нас же здесь интересуют состояния хаотических систем, состояния, которые подобным решением не описываются. Кроме того, мы видели, что в ансамбле Гиббса усреднение всегда проводится при фиксированном макроскопическом состоянии системы (т.е. при заданных значениях гидродинамических переменных). Другими словами, мы всегда должны проводить усреднение по всем микросостояниям системы, совместимым с ее данным макросостоянием. Как осуществить эту операцию, оставаясь в рамках аппарата N -частичной функции $\mathcal{G}_{(N)}$, неизвестно. Все это указывает на то, что уравнение Лиувилля надо рассматривать как первый необходимый, но далеко не последний шаг на пути построения логически непротиворечивой теории неравновесных явлений и только. Следующим шагом, как мы увидим, должен быть переход к аппарату l -частичных функций распределения $\mathcal{G}_{(l)}$ с $l = 1, 2, \dots, N$.

4. Иерархия ББГКИ

В основе всей дальнейшей теории лежит представление о корреляционной сфере, с рассмотрения которой мы и начнем.

4.1. Корреляционная сфера

Предположим, что в море частиц, образующих систему, нам удалось каким-то образом фиксировать координату и импульс частицы 1. Зададимся вопросом: как при этом будут вести себя остальные $N-1$ частиц системы? Чтобы ответить на него, надо в каждой копии ансамбля мысленно посадить на частицу 1 по наблюдателю и заставить их всех в момент t одновременно произвести замеры координат и импульсов всех окружающих их частиц, а затем усреднить полученные таким образом данные по всем копиям ансамбля. При этом окажется, что если расстояние до частицы 1 достаточно велико (скажем, больше R_c), то поведение некоторой произвольной частицы 2, находящейся в точке $\mathbf{r}_2$, будет совершенно непредсказуемым — частица может двигаться в любом направлении и с любой скоростью. Это, конечно, является следствием того, что в системе царит хаос. Но если r_{12} будет меньше R_c , результат будет иным: между поведением частиц 1 и 2 обнаружится определенная корреляция (связь), обусловленная их взаимодействием друг с другом. Природа этого взаимодействия может быть различной: или прямой, когда частица 2 попадает непосредственно в силовое поле частицы 1, или косвенной, обусловленной тем, что частица 1 влияет на состояние некоторой промежуточной частицы 3, а та, в

свою очередь, влияет на частицу 1. Но для нас это сейчас неважно. Главное то, что в результате таких взаимодействий внутри *корреляционной сферы* радиуса R_c (радиус корреляции) возникает определенный порядок, тогда как вне ее царит абсолютный хаос. Конечно, радиус корреляции является условной величиной, так как "порядок" всегда переходит в "беспорядок" постепенно, плавно. Но при различного рода качественных рассуждениях удобно считать, что переход "порядок–беспорядок" происходит при $r_{12} = R_c$ скачком, что мы и будем всегда делать.

Представление о корреляционной сфере является ключевым для всей теории, так как если закономерно только то, что происходит внутри корреляционной сферы, то и все законы, устанавливаемые статистической механикой, являются следствием процессов, протекающих внутри нее; все, что расположено снаружи от корреляционной сферы, с микроскопической точки зрения закономерно, случайно и, следовательно, не может влиять на те эффекты, которые закономерно воспроизводятся из раза в раз. Не вдаваясь в подробности, я хотел бы подчеркнуть, что все вышесказанное относится не только к газам и жидкостям, но и к кристаллам, так как и в них непосредственно взаимодействуют между собой только те частицы, которые находятся внутри корреляционной сферы.

Прежде чем идти дальше, я хотел бы сделать два замечания. Расчеты, проведенные для термодинамически равновесных систем, показывают — и эксперимент это прекрасно подтверждает, — что обычно величина R_c не превосходит нескольких диаметров частиц σ (исключение — критические явления). Так как в среднем все частицы движутся с тепловой скоростью v_0 , то среднее время пребывания частицы 2 внутри корреляционной сферы, возникшей вокруг частицы 1, равно $\tau \simeq R_c/v_0$. И, наконец, поскольку объем корреляционной сферы ограничен, можно ввести представление о максимальном числе частиц M , расположенных внутри сферы. Обычно

$$R_c \lesssim (5-10)\sigma \simeq 10^{-7} \text{ см}, \quad \tau \simeq \frac{R_c}{v_0} \simeq 10^{-12} \text{ с}, \quad M \lesssim 10^3. \quad (22)$$

В неравновесных системах эти параметры имеют приблизительно те же значения.

И последнее. В кинетической теории газов широко используются такие понятия, как длина свободного пробега R_k и время свободного пробега τ_k . Во избежание путаницы необходимо сразу подчеркнуть, что они не имеют никакого отношения к радиусу корреляции R_c и к характерному микроскопическому времени τ . Это видно хотя бы из того, что при плотности газа $n \rightarrow 0$ величины R_k и τ_k стремятся к бесконечности, а R_c и τ — к нулю. Действительно, чем разреженнее газ, тем меньше корреляция в поведении отдельных частиц и тем длиннее путь, проходимый частицей от одного столкновения до другого. Длина свободного пробега и время свободного пробега — это характеристики траекторий частиц, а в статистической механике понятие "траектория" вообще отсутствует. Соответственно, в ней не может и быть таких понятий, как длина свободного пробега и время свободного пробега, — они заменяются понятием "корреляция".

4.2. l -частичные функции распределения

Рассмотрим условную вероятность⁴ $\mathcal{G}_{1,\dots,l/l+1,\dots,N}$ события, заключающуюся в том, что частица 1 находится в точке $\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \dots$, частица l — в точке $\mathbf{r}_l, \mathbf{p}_l$ при условии, что остальные $N-l$ частиц системы находятся в точках $\mathbf{r}_{l+1}, \mathbf{p}_{l+1}, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N$ (нумерация частиц может быть произвольной). По определению условной вероятности

$$\mathcal{G}_{1,\dots,N} = \mathcal{G}_{1,\dots,l/l+1,\dots,N} \mathcal{G}_{l+1,\dots,N}, \quad (23)$$

где $\mathcal{G}_{1,\dots,N}$ — безусловная вероятность распределения частиц $1, \dots, N$ в $6N$ -мерном фазовом пространстве, а $\mathcal{G}_{l+1,\dots,N}$ — то же для частиц $l+1, \dots, N$. Так как положение последних нас не интересует, то проинтегрируем левую и правую часть (23) по всем возможным положениям частиц $l+1, \dots, N$. В результате получим

$$\begin{aligned} \frac{1}{V^{N-l} \mathcal{P}^{3(N-l)}} \int_{\Gamma(N)} \mathcal{G}_{1,\dots,N} d(l+1) \dots d(N) = \\ = \frac{1}{V^{N-l} \mathcal{P}^{3(N-l)}} \int_{\Gamma(N)} \mathcal{G}_{1,\dots,l/l+1,\dots,N} \mathcal{G}_{l+1,\dots,N} d(l+1) \dots d(N). \end{aligned} \quad (24)$$

Условная вероятность $\mathcal{G}_{1,\dots,l/l+1,\dots,N}$, конечно, зависит от координат частиц $l+1, \dots, N$. Но, как мы видели, корреляция в положении частиц существует только на расстояниях меньших R_c . Поэтому, если вокруг каждой из l частиц, координаты которых фиксированы, провести сферу радиуса R_c , то частицы, расположенные вне этих сфер, уже не будут коррелировать с фиксированными частицами выбранного нами комплекса. Разобьем теперь область интегрирования в (24) на V_l и $V - V_l$, где $V_l \lesssim lR_c^3$ — объем всех корреляционных сфер, проведенных вокруг частиц данного комплекса. В интеграле, берущемся по объему $V - V_l$, условную вероятность $\mathcal{G}_{1,\dots,l/l+1,\dots,N}$ можно вынести из-под знака интеграла, так как согласно вышесказанному она не зависит от координат частиц $l+1, \dots, N$. В интеграле по объему V_l этого, конечно, сделать нельзя. Однако если перейти к так называемому термодинамическому пределу

$$N, V \rightarrow \infty \quad \text{при} \quad n_0 = \frac{N}{V} = \text{const}, \quad (25)$$

мы сразу обнаружим, что, поскольку $V \gg V_l$, то интегралом по V_l в (24) можно просто пренебречь. В результате эта формула приобретет вид

$$\begin{aligned} \frac{1}{V^{N-l} \mathcal{P}^{3(N-l)}} \int_{\Gamma(N)} \mathcal{G}_{1,\dots,N} d(l+1) \dots d(N) = \\ = \mathcal{G}_{1,\dots,l/l+1,\dots,N} \frac{1}{V^{N-l} \mathcal{P}^{3(N-l)}} \int_{\Gamma(N)} \mathcal{G}_{l+1,\dots,N} d(l+1) \dots d(N). \end{aligned}$$

Поскольку любая безусловная вероятность должна удовлетворять условию нормировки, то

$$\frac{1}{V^{N-l} \mathcal{P}^{3(N-l)}} \int_{\Gamma(N)} \mathcal{G}_{l+1,\dots,N} d(l+1) \dots d(N) = 1, \quad (26)$$

⁴ Здесь и в дальнейшем мы будем записывать любую функцию $\psi_{(l)}$, зависящую от координат и импульсов l частиц (а также времени t) в виде $\psi_{(l)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_l, t) = \psi_{1,\dots,l}$, а дифференциалы $d\mathbf{r}_i, d\mathbf{p}_i$ будем обозначать просто $d(i)$.

и мы окончательно получаем

$$\mathcal{G}_{1,\dots,l} \equiv \mathcal{G}_{1,\dots,l/l+1,\dots,N} = \frac{1}{V^{N-l} \mathcal{P}^{3(N-l)}} \int_{\Gamma(N)} \mathcal{G}_{1,\dots,N} d(l+1) \dots d(N). \quad (27)$$

Здесь у функции $\mathcal{G}_{1,\dots,l/l+1,\dots,N}$ мы опустили индексы $l+1, \dots, N$, так как в объеме $V - V_l$ зависимость от них пропадает. Определенная таким образом функция $\mathcal{G}_{(l)}$ называется l -частичной функцией распределения. Подчеркнем, что она строго определена только в термодинамическом пределе, так как только в этом случае можно пренебречь интегралом по V_l .

4.3. Иерархия уравнений ББГКИ

После того, как мы определили, что такое l -частичные функции распределения, необходимо найти ту систему уравнений, с помощью которых их можно рассчитать. С указанной целью проинтегрируем уравнение Лиувилля (12) по координатам частиц $l+1, \dots, N$ и учтем (27). В результате после несложных преобразований получаем бесконечную систему зацепляющихся друг за друга уравнений Боголюбова–Борна–Грина–Кирквуда–Ивона (сокращенно — иерархию ББГКИ):

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{G}_{1,\dots,l}}{\partial t} = \sum_{i=1}^l \left\{ -\frac{\mathbf{p}_i}{m} \cdot \frac{\partial \mathcal{G}_{1,\dots,l}}{\partial \mathbf{r}_i} + \frac{\partial U_{1,\dots,l}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial \mathcal{G}_{1,\dots,l}}{\partial \mathbf{p}_i} + \right. \\ \left. + \frac{n_0}{\mathcal{P}^3} \int_{\Gamma(N)} \frac{\partial \Phi_{i,l+1}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial \mathcal{G}_{1,\dots,l+1}}{\partial \mathbf{p}_i} d(l+1) \right\}, \\ l = 1, 2, \dots, \infty \end{aligned} \quad (28)$$

(при выводе этих уравнений предполагается, что

$$U_{1,\dots,l} = \sum_{1 \leq i < j \leq l} \Phi_{ij},$$

где $\Phi_{ij} = \Phi(r_{ij})$ — потенциал парного взаимодействия частиц i и j ; более сложными тройными, четверными и т.д. взаимодействиями мы пренебрегаем). В этой иерархии последнее, N -е уравнение, совпадает с исходным уравнением Лиувилля. Однако после перехода к термодинамическому пределу $N = \infty$ оно "уходит на бесконечность" и теряет смысл.

Так как иерархия ББГКИ представляет собой систему интегродифференциальных уравнений, то для того, чтобы она однозначно определяла искомое решение, к ней необходимо добавить условие ослабления корреляций

$$\mathcal{G}_{1,\dots,l} \rightarrow \prod_{i=1}^l \mathcal{G}_i \quad \text{при} \quad r_{ij} \rightarrow \infty \quad (29)$$

для функций с индексом $l \geq 2$, а на одночастичную функцию с $l = 1$ надо наложить условие нормировки

$$\frac{1}{V \mathcal{P}^3} \int_V d\mathbf{r} \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{G}_{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{p} = 1. \quad (30)$$

Очевидно, что условие (29) предполагает, что события, происходящие за рамками корреляционной сферы, никак

не коррелируют между собой (независимые события). В свою очередь, умножая условие нормировки (30) на N , можно придать ему вид закона сохранения частиц:

$$\int_V n(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = N, \quad (31)$$

где плотность частиц

$$n(\mathbf{r}, t) = n_0 \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{G}_{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \frac{d\mathbf{p}}{\mathcal{P}^3}. \quad (32)$$

Наряду с этим определим среднюю скорость частиц $\mathbf{c}(\mathbf{r}, t)$ с помощью очевидного соотношения

$$mn(\mathbf{r}, t) \mathbf{c}(\mathbf{r}, t) = n_0 \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{p} \mathcal{G}_{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \frac{d\mathbf{p}}{\mathcal{P}^3}, \quad (33)$$

а температуру $\Theta(\mathbf{r}, t)$, имеющую смысл кинетической энергии теплового хаотического движения, с помощью столь же очевидной формулы

$$\frac{3}{2} n(\mathbf{r}, t) \Theta(\mathbf{r}, t) = n_0 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(\mathbf{p} - m\mathbf{c})^2}{2m} \mathcal{G}_{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \frac{d\mathbf{p}}{\mathcal{P}^3}. \quad (34)$$

Аналогичным образом можно определить и некоторые другие физические параметры системы (например, плотность потенциальной энергии).

4.4. Локальные законы сохранения

После перехода к термодинамическому пределу глобальные законы сохранения теряют смысл, так как определяемые ими значения N , $E_{(N)}$ и $S_{(N)}$ обращаются в бесконечность⁵. Поэтому они должны быть заменены локальными законами. Последние стандартным образом могут быть получены с помощью иерархии ББГКИ.

Интегрируя первое уравнение иерархии, определяющее функцию $\mathcal{G}_{(1)}$, и учитывая (32), (33), получим уравнение непрерывности

$$\frac{\partial n}{\partial t} - \frac{\partial(nc_x)}{\partial r_x} = 0, \quad (35)$$

имеющее смысл закона сохранения числа частиц. Умножая уравнение для $\mathcal{G}_{(1)}$ на $\mathbf{p}_1$ и интегрируя по $\mathbf{p}_1$, получим локальный закон сохранения импульса:

$$mn \frac{dc_x}{dt} = -\frac{\partial P_{x\beta}}{\partial r_\beta} \quad (36)$$

(здесь $P_{\alpha\beta}$ — тензор натяжений, конкретный вид которого мы здесь не приводим). Таким же образом, умножая первое уравнение иерархии на $(\mathbf{p} - m\mathbf{c})^2$ и вновь интегрируя по $\mathbf{p}$, придем к локальному закону сохранения температуры (т.е. кинетической энергии теплового хаотического движения):

$$n \frac{d}{dt} \left(\frac{3}{2} \Theta \right) = -\frac{\partial J_x^{(\Theta)}}{\partial r_x} + q^{(\Theta\Phi)},$$

⁵ Конечно, отношения $E_{(N)}/N$ и $S_{(N)}/N$ при этом остаются конечными. Но какой физический смысл имеют эти отношения в случае неравновесных систем, непонятно.

где $\mathbf{J}^{(\Theta)}$ — вектор теплового потока и $q^{(\Theta\Phi)}$ — мощность источника, определяющего превращение кинетической энергии в потенциальную. Но так как $q^{(\Theta\Phi)}$ можно записать в виде

$$q^{(\Theta\Phi)} = -\frac{\partial J_x^{(\Theta\Phi)}}{\partial r_x},$$

то окончательно получаем

$$n \frac{d}{dt} \left(\frac{3}{2} \Theta \right) = -\frac{\partial J_x}{\partial r_x}, \quad \mathbf{J} = \mathbf{J}^{(\Theta)} + \mathbf{J}^{(\Theta\Phi)}. \quad (37)$$

Наконец, локальный закон сохранения энтропии может быть получен из глобального закона (20) с использованием всех уравнений иерархии ББГКИ:

$$n \frac{ds}{dt} = -\frac{\partial I_x^{(s)}}{\partial r_x} + q^{(s)}, \quad (38)$$

где $\mathbf{I}^{(s)}$ — вектор потока энтропии и $q^{(s)}$ — ее источник (детали вывода приведены в [2, 3]). Появление источника в (38) никоим образом не противоречит теореме Лиувилля, поскольку последняя справедлива только в случае замкнутых изолированных систем, тогда как (38) описывает процессы, происходящие внутри корреляционной сферы, которая представляет собой открытую систему.

4.5. Комментарии

Материал, приведенный в настоящем разделе, можно найти в любом учебнике по статистической механике (за исключением формулы (38)). Но вот те выводы, которые можно сделать на основе приведенных выше формул, значительно менее известны.

Во-первых, если внимательно проследить всю цепь рассуждений, приведших нас к иерархии ББГКИ, можно заметить, что каждый последующий шаг является вынужденным и, главное, предопределенным предыдущими результатами. Как только было установлено, что траектории частиц в принципе невозможно рассчитывать, осталась только одна возможность — описывать состояние системы методами теории вероятностей. Как только мы ввели глобальную вероятность $\mathcal{G}_{(N)}$ в классическую механику с помощью представлений об ансамбле Гиббса, сразу потребовалось уравнение Лиувилля для определения $\mathcal{G}_{(N)}$. Но сравнение $\mathcal{G}_{(N)}$ с теми предпосылками, которые были заложены в определение понятия "ансамбль Гиббса", показывает, что уравнение Лиувилля определяет не ту вероятность, которая нам нужна. Поэтому возникла необходимость перехода к локальному описанию с помощью l -частичных функций распределения. А эти функции, в свою очередь, могут быть определены только с помощью уравнений иерархии ББГКИ.

Во-вторых, мне хотелось бы подчеркнуть, что переход к иерархии ББГКИ возможен только после перехода к термодинамическому пределу, который делает полностью невозможным глобальное описание системы с помощью N -частичной функции распределения; переход к термодинамическому пределу как бы разрушает связь уравнений иерархии ББГКИ и локальных законов сохранения с теми глобальными соотношениями, которые их породили. Помимо всего прочего он существенно упрощает задачу: если при глобальном подходе нужно было

определить функцию распределения $\mathcal{G}_{(N)}$, зависящую от бесконечного числа координат и импульсов, то при локальном подходе надо определить корреляцию в поведении всего нескольких десятков или сотен частиц, образующих корреляционную сферу; остальные частицы на состояние вещества в данной точке $\mathbf{r}$ не влияют.

Иерархия ББГКИ никоим образом не может считаться последним шагом на пути преобразования исходной системы уравнений Ньютона. Конечно, с помощью формул (32)–(34) мы можем наложить дополнительные ограничения на функции распределения, введение которых требуется исходным представлением об ансамбле Гиббса. Но уравнения иерархии по-прежнему содержат производные по времени, а это значит, что их решение требует задания начальных условий. Последнее, однако, предполагает единственность решения, что несовместимо с представлениями о хаосе, царящем в молекулярных системах (см. раздел 3.4).

Не менее важно и другое. Иерархия ББГКИ содержит единственный буквенный параметр $n_0 = N/V$, имеющий смысл той плотности, которая устанавливается в системе после наступления в ней термодинамического равновесия при $t = \infty$. Поэтому решение иерархии также должно быть функцией n_0 . Но это противоречит принципу причинности, согласно которому решения, имеющие физический смысл, могут зависеть только от параметров, определенных в момент $t' \leq t$; зависеть от плотности $n(\mathbf{r}, t = \infty) = n_0$ они не могут. Поэтому преобразования иерархии ББГКИ должны быть продолжены.

5. Разложение по ε

Начав с уравнений Ньютона и двигаясь по единственно доступной дорожке, мы дошли до иерархии ББГКИ. Но последняя обладает рядом свойств, которые, казалось бы, делают ее непригодной для решения стоящих перед теорией проблем. Остается только надеяться, что "внутри" самой иерархии "спрятаны" уравнения, имеющие физический смысл. Наша задача — попытаться выявить их. Как мы увидим, эта цель достигается путем разложения уравнений иерархии в ряд по некоторому малому параметру ε .

5.1. Характерные параметры системы

Любая макроскопическая система частиц имеет по крайней мере два характерных микроскопических параметра — радиус корреляционной сферы R_c и характерное время установления равновесия τ внутри этой сферы. Кроме того, любая замкнутая изолированная макроскопическая система имеет также два характерных параметра: размер системы L и характерное время T релаксации всей системы к равновесию. Это позволяет ввести в теорию два безразмерных параметра

$$\varepsilon = \frac{R_c}{L}, \quad \chi = \frac{\tau}{T}, \quad (39)$$

численные значения которых, конечно, могут заметно меняться в зависимости от конкретных свойств рассматриваемой системы. Но простейшие оценки показывают, что для большинства макроскопических систем (хотя далеко и не для всех) они не просто малы, а чрезвычайно малы — порядка 10^{-8} и меньше. В конечном счете это является следствием того, что почти всегда выполняются

неравенства

$$R_c \ll L, \quad \tau \ll T. \quad (40)$$

Все дальнейшее относится только к таким системам и таким процессам, для которых эти неравенства справедливы; системы и процессы, для которых хотя бы одно из этих неравенств нарушено, требуют специального рассмотрения.

5.2. "Быстрые" и "медленные" функции распределения

Имея под руками столь малые параметры, естественно попытаться воспользоваться ими для решения иерархии ББГКИ. Однако сделать это не так-то просто, поскольку ни ε , ни χ явным образом не содержатся в уравнениях иерархии. Поэтому первое, что надо сделать, — это ввести их туда.

Очевидно, что в любой неравновесной макросистеме протекают как макро-, так и микропроцессы. Поскольку иерархия ББГКИ дает полное описание системы, она должна содержать функции распределения, описывающие как те, так и другие. Заметим, во-первых, что все гидродинамические переменные (т.е. функции $n(\mathbf{r}, t)$, $\mathbf{c}(\mathbf{r}, t)$ и $\Theta(\mathbf{r}, t)$) заметно меняются только на расстояниях порядка L и за времена порядка T . Поэтому они зависят от безразмерного расстояния $\mathbf{r}/L$ и безразмерного времени t/T :

$$n = n\left(\frac{\mathbf{r}}{L}, \frac{t}{T}\right), \quad \mathbf{c} = \mathbf{c}\left(\frac{\mathbf{r}}{L}, \frac{t}{T}\right), \quad \Theta = \Theta\left(\frac{\mathbf{r}}{L}, \frac{t}{T}\right). \quad (41)$$

А так как гидродинамические переменные связаны с одночастичной функцией распределения $\mathcal{G}_{(1)}$ соотношениями (32)–(34), то и функция $\mathcal{G}_{(1)}$ должна зависеть от тех же безразмерных переменных (и безразмерного импульса $\mathbf{p}/P$):

$$\mathcal{G}_{(1)}\left(\frac{\mathbf{r}}{L}, \frac{\mathbf{p}}{P}, \frac{t}{T}\right) = \exp\left\{\omega_{(1)}\left(\frac{\mathbf{r}}{L}, \frac{\mathbf{p}}{P}, \frac{t}{T}\right)\right\}. \quad (42)$$

Таким образом, $\mathcal{G}_{(1)}$ и гидродинамические переменные n , $\mathbf{c}$ и Θ образуют группу "медленных" функций.

С другой стороны, учитывая условие ослабления корреляций (29), многочастичные функции распределения $\mathcal{G}_{(l)}$, $l \geq 2$, можно записать в виде

$$\mathcal{G}_{1,\dots,l} = \exp(\Omega_{1,\dots,l}) \prod_{i=1}^l \mathcal{G}_i, \quad \Omega_1 \equiv 0, \quad (43)$$

где

$$\Omega_{1,\dots,l} = \Omega_{(l)}\left(\frac{\mathbf{r}_1}{R_c}, \dots, \frac{\mathbf{r}_l}{R_c}; \frac{\mathbf{p}_1}{P}, \dots, \frac{\mathbf{p}_l}{P}; \frac{t}{T}\right) \rightarrow 0$$

при $r_{ij} \rightarrow \infty$. (44)

Введенные таким образом функции $\Omega_{(l)}$ описывают взаимную корреляцию частиц внутри корреляционной сферы. Они образуют группу "быстрых" функций, существенно меняющихся за времена $t \simeq \tau$ и на расстояниях порядка R_c (вне корреляционной сферы эти функции просто обращаются в нуль).

В силу неравенств (40) все "медленные" функции остаются постоянными на расстояниях порядка R_c или, точнее, их изменения по порядку величины не превосхо-

дят ε . Так, например, изменения плотности при $\delta r \lesssim R_c$ равны

$$\delta n = \frac{\partial n(\mathbf{r}/L, t/T)}{\partial \mathbf{r}} \cdot \delta \mathbf{r} \lesssim \frac{\partial n}{L \partial(r/L)} R_c = \varepsilon \frac{\partial n}{\partial(r/L)} \simeq \varepsilon n. \quad (45)$$

В то же время для "быстрых" функций аналогичные изменения порядка

$$\delta \Omega_{(l)} = \frac{\partial \Omega_{(l)}}{\partial \mathbf{r}} \cdot \delta \mathbf{r} \lesssim \frac{\partial \Omega_{(l)}}{R_c \partial(r/R_c)} R_c = \frac{\partial \Omega_{(l)}}{\partial(r/R_c)} \simeq \Omega_{(l)}. \quad (46)$$

Поэтому при решении уравнений для $\Omega_{(l)}$ функции $\mathcal{G}_{(1)}$ и n , $\mathbf{c}$, Θ можно считать постоянными и не зависящими от $\mathbf{r}$.

5.3. Разложение по ε

Подставляя (42) и (44) в уравнения иерархии ББГКИ (28), получим после перехода к безразмерным переменным

$$\chi \frac{\partial \omega_1}{\partial t} + \varepsilon \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial \omega_1}{\partial \mathbf{r}_1} = -\mathbf{F}_{(1)} \cdot \frac{\partial \omega_1}{\partial \mathbf{p}_1} + \eta_{(1)}, \quad (47)$$

$$\chi \frac{\partial \Omega_{1,\dots,l}}{\partial t} = \sum_{i=1}^l \left\{ -\frac{\mathbf{p}_i}{m} \cdot \frac{\partial \Omega_{1,\dots,l}}{\partial \mathbf{r}_i} - \left[-\frac{dU_{1,\dots,l}}{d\mathbf{r}_i} + (\mathbf{F}_{1,\dots,(i),\dots,l} - \mathbf{F}_{(i)}) \right] \cdot \frac{\partial \omega_i}{\partial \mathbf{p}_i} + \frac{dU_{1,\dots,l}}{d\mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial \Omega_{1,\dots,l}}{\partial \mathbf{p}_i} + (\eta_{1,\dots,(i),\dots,l} - \eta_{(i)}) \right\}. \quad (48)$$

В этих уравнениях коллективная сила $\mathbf{F}_{1,\dots,(i),\dots,l}$, действующая на частицу i в системе, в которой координаты частиц $1, \dots, i, \dots, l$ фиксированны, со стороны остальных $N-l$ частиц системы, равна

$$\mathbf{F}_{1,\dots,(i),\dots,l} = -\frac{n_0}{P^3} \int_{\Gamma(N)} \frac{d\Phi_{i,l+1}}{d\mathbf{r}_i} \mathcal{G}_{l+1} \times$$

$$\times \exp[\Omega_{1,\dots,l+1} - \Omega_{1,\dots,l}] d(l+1). \quad (49)$$

В свою очередь, функции

$$\eta_{1,\dots,(i),\dots,l} = \frac{n_0}{P^3} \int_{\Gamma(N)} \frac{d\Phi_{i,l+1}}{d\mathbf{r}_i} \mathcal{G}_{l+1} \times$$

$$\times \exp[\Omega_{1,\dots,l+1} - \Omega_{1,\dots,l}] \frac{\partial \Omega_{1,\dots,l+1}}{\partial \mathbf{p}_i} d(l+1), \quad (50)$$

также входящие в (47), (48), имеют смысл источников корреляционной энтропии (останавливаться на этом я специально не буду, отсылая интересующихся к [2]).

Поскольку теперь иерархия ББГКИ уже содержит параметры ε и χ , ее можно решать путем разложения по этим параметрам. Но прежде чем приступить к этому, целесообразно положить $\varepsilon = \chi$, так как по порядку величины они близки друг к другу:

$$\varepsilon \simeq 10^{-7} - 10^{-10}, \quad \chi \simeq 10^{-8} - 10^{-12}. \quad (51)$$

После этого уже можно положить

$$\omega_1 = \omega_1^{(0)} + \varepsilon \omega_1^{(1)} + \dots,$$

$$\mathcal{G}_1 = \mathcal{G}_1^{(0)} + \varepsilon \mathcal{G}_1^{(1)} + \dots = \mathcal{G}_1^{(0)} (1 + \varepsilon \omega_1^{(1)} + \dots),$$

$$\Omega_{1,\dots,l} = \Omega_{1,\dots,l}^{(0)} + \varepsilon \Omega_{1,\dots,l}^{(1)} + \dots \quad (52)$$

и стандартным образом, подставив эти выражения в (47), (48), приравняв друг другу члены одного порядка

малости, т.е. воспользоваться обычной процедурой теории возмущений.

5.4. Комментарии

Заканчивая этот раздел, я хотел бы еще раз подчеркнуть, что цель разложения по ε не только (и не столько) в упрощении иерархии ББГКИ, сколько в выделении из нее группы тех уравнений, которые действительно описывают физические процессы. В этом смысле оно (разложение) является столь же принципиальным шагом на пути построения теории как и, скажем, переход от уравнения Лиувилля к иерархии ББГКИ.

6. Термодинамическое равновесие

Начнем исследование разложения по ε с анализа членов нулевого порядка, которые, как будет сейчас показано, описывают состояние локального термодинамического равновесия.

6.1. Иерархия ББГКИ в нулевом порядке по ε

В нулевом порядке по ε мы должны просто опустить в (47), (48) все члены пропорциональные ε и χ . Учитывая также условие симметрии всех функций относительно перестановки индексов, следующее из условия симметрии исходного гамильтониана системы (17), можно в (48) опустить знак суммы. В результате получим

$$-\mathbf{F}_{(1)}^{(0)} \cdot \frac{\partial \omega_1^{(0)}}{\partial \mathbf{p}_1} + \eta_{(1)}^{(0)} = 0, \quad (53)$$

$$-\frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial \Omega_{1,\dots,l}^{(0)}}{\partial \mathbf{r}_1} - \left[-\frac{dU_{1,\dots,l}}{d\mathbf{r}_1} + \mathbf{F}_{(1),\dots,l}^{(0)} \right] \cdot \frac{\partial \omega_1^{(0)}}{\partial \mathbf{p}_1} + \frac{dU_{1,\dots,l}}{d\mathbf{r}_1} \cdot \frac{\partial \Omega_{1,\dots,l}^{(0)}}{\partial \mathbf{p}_1} + \eta_{(1),\dots,l}^{(0)} = 0. \quad (54)$$

Однако этим еще не заканчиваются все преобразования. Заметим, во-первых, что коллективная сила $\mathbf{F}_{(1)}^{(0)}$, действующая на частицу 1 со стороны остальных $N-1$ частиц системы, является *полной* силой, действующей на эту частицу, поскольку других сил в уравнении нулевого приближения (53) нет. Эта сила должна равняться нулю, так как в противном случае частица 1 начала бы перемещаться под действием этой силы. В конечном счете это привело бы к изменению плотности вещества с течением времени, что запрещено, так как уравнения (53), (54) не зависят от времени. Итак, мы должны положить $\mathbf{F}_{(1)}^{(0)} = 0$, откуда

$$\mathcal{G}_{(1)}^{(0)} = \exp\{\omega^{(0)}\} = \exp\left\{-\frac{(\mathbf{p} - m\boldsymbol{\pi})^2}{2m\tilde{\Theta}} + \tilde{\omega}\right\}, \quad (55)$$

где $\tilde{\omega}$, $\tilde{\Theta}$ и $\boldsymbol{\pi}$ — произвольные константы интегрирования. Они могут быть найдены с помощью формул (32)–(34), что дает

$$\tilde{\omega} = \ln \frac{n(\mathbf{r}, t)}{n_0}, \quad \boldsymbol{\pi} = \mathbf{c}(\mathbf{r}, t), \quad \tilde{\Theta} = \Theta(\mathbf{r}, t), \quad (56)$$

где n , $\mathbf{c}$ и Θ — *точные* значения гидродинамических переменных⁶. Определяемая этими формулами медленная зависимость n , $\mathbf{c}$ и Θ от r/L и t/T не противоречит их

постоянству по отношению к быстрым изменениям r/R_ε и t/τ , которое предполагалось при решении уравнения $\mathbf{F}_{(1)}^{(0)} = 0$ (напомним, что n , $\mathbf{c}$ и Θ постоянны с точностью до членов порядка ε , которыми мы в нулевом приближении пренебрегаем).

Второе упрощение заключается в том, что не только сила $\mathbf{F}_{(1)}^{(0)}$, но и все источники локальной энтропии также должны равняться нулю, ибо в противном случае значение локальной энтропии будет меняться со временем, что не предусмотрено уравнениями нулевого приближения. Из условия $\eta_{(1),\dots,l} = 0$ следует, что

$$\frac{\partial \Omega_{1,\dots,l}^{(0)}}{\partial \mathbf{p}_1} = 0, \quad l \geq 2. \quad (57)$$

В результате этих упрощений уравнение для одночастичной функции превращается в тождество $0 = 0$, а уравнения для старших функций принимают вид уравнений баланса сил, действующих на частицу 1 в системе, в которой координаты частиц $1, \dots, l$ фиксированы:

$$\Theta \frac{\partial \Omega_{1,\dots,l}^{(0)}}{\partial \mathbf{r}_1} = -\frac{dU_{1,\dots,l}}{d\mathbf{r}_1} + \mathbf{F}_{(1),\dots,l}^{(0)}, \quad l = 2, 3, \dots, \infty. \quad (58)$$

Действительно, в (58) справа стоит "индивидуальная" сила $-dU_{1,\dots,l}/d\mathbf{r}_1$, действующая на частицу 1 со стороны всех фиксированных частиц, и "коллективная" сила

$$\mathbf{F}_{(1),\dots,l}^{(0)} = -n \int_V \frac{d\Phi_{1,l+1}}{d\mathbf{r}_1} \exp(\Omega_{1,\dots,l+1}^{(0)} - \Omega_{1,\dots,l}^{(0)}) d^3r_{l+1}, \quad (59)$$

действующая на частицу 1 со стороны тех $N-l$ частиц системы, по координатам которых проводится усреднение. Эти силы уравниваются стоящей слева в (58) силой теплового движения частиц $-\Theta d\Omega_{(l)}/d\mathbf{r}_1$.

6.2. Распределение Гиббса, теория жидкостей и первый закон термодинамики

Стоящий в (59) под знаком интеграла потенциал парного взаимодействия $\Phi(r)$ обычно моделируется потенциалом Ленарда-Джонса:

$$\Phi(r) = 4\lambda \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\}, \quad (60)$$

где λ — энергетическая константа и σ — эффективный диаметр частиц. Отсюда следует, что при $r \geq R_\Phi \simeq (5-10)\sigma$ он практически обращается в нуль. Поэтому в (59) интеграл фактически берется не по всему бесконечному пространству V , а по сфере радиуса R_Φ . Предположим, что при плотной упаковке в ней может поместиться M_Φ частиц. Очевидно, что в этом случае частица с номером $l = M_\Phi + 1$ окажется уже вне сферы R_Φ и, следовательно, не будет оказывать влияние на величину коллективной силы. Поэтому при $l > M_\Phi$ разность $\Omega_{1,\dots,l+1} - \Omega_{1,\dots,l}$ должна перестать зависеть от номера l , а коллективная сила $\mathbf{F}_{(1),\dots,l}^{(0)}$ должна обратиться в нуль из-за того, что в этом случае в (59) под знаком интеграла стоит нечетная функция $\mathbf{r}$. В результате иерархия ББГКИ (58) примет вид

$$\frac{d\Omega_{1,\dots,l}^{(0)}}{d\mathbf{r}_1} = -\frac{1}{\Theta} \frac{dU_{1,\dots,l}}{d\mathbf{r}_1},$$

⁶ Вспомним, что в ансамбле Гиббса все усреднения должны всегда проводиться при строго фиксированных значениях этих переменных.

откуда

$$\Omega_{(l)}^{(0)} = -\frac{U_{1,\dots,l}}{\Theta}, \quad l > M_\Phi. \quad (61)$$

Численные расчеты, проводимые методом Монте-Карло, прекрасно подтверждают тот факт, что при

$$l > M_\Phi \simeq \left(\frac{R_\Phi}{\sigma}\right)^3 \simeq 1000$$

иерархия ББГКИ принимает вид (61), так как они показывают, что в этом случае результаты перестают зависеть от числа частиц / в ячейке.

Рассмотрим теперь физически бесконечно малый объем $\delta V \simeq (\delta R)^3$. Будем считать, что размер его $\delta R \gg R_\Phi$, но в то же время $\delta R \ll L$ (последнее необходимо для того, чтобы внутри δV значения гидродинамических переменных можно было считать постоянными). Вещество снаружи объема δV будем называть термостатом, а внутри — исследуемой системой частиц, число которых равно M . Из (61) и (55), (56) следует, что M -частичная функция распределения системы имеет вид

$$\mathcal{G}_{(M)} = \exp\left\{-\frac{H_{1,\dots,M}}{\Theta} + \tilde{\Omega}\right\}, \quad (62)$$

т.е. представляет собой локальное распределение Гиббса (в (62) $\tilde{\Omega}$ — нормировочная константа). Из (62) стандартным способом, предложенным еще самим Гиббсом, можно вывести основное соотношение термодинамики $\Theta S_{(M)} = E_{(M)} - \mathcal{F}_{(M)}$, где $S_{(M)}$, $E_{(M)}$ и $\mathcal{F}_{(M)}$ — энтропия, внутренняя энергия и свободная энергия объема δV , а из него — все тождества термодинамики, являющиеся следствием ее первого закона. Вообще говоря, зная $\mathcal{G}_{(M)}$, можно не только вывести из первых принципов все тождества, но и рассчитать входящие в них величины (что и делается, например, методом Монте-Карло). Наряду с этим можно преобразовать равновесную иерархию ББГКИ (58) в уравнение Орнштейна–Цернике для двухчастичной функции распределения $\mathcal{G}_{(2)}$ и решать его. Этот метод приводит к так называемой статистической теории жидкостей, имеющей ряд существенных преимуществ по сравнению с методами численного эксперимента.

6.3. Комментарии

Уже анализ нулевого приближения по ε показывает, что мы находимся на верном пути. Действительно, с помощью равенств (56) оказалось возможным исключить из равновесной иерархии (53), (54) нефизическую константу n_0 , заменив ее на локальную плотность $n(\mathbf{r}, t)$. Ниже мы покажем, что то же самое происходит и во всех старших приближениях по ε . Кроме того, с помощью локального распределения Максвелла (55) мы ввели в уравнения иерархии локальную температуру $\Theta(\mathbf{r}, t)$, имеющую смысл кинетической энергии теплового хаотического движения частиц. И, наконец, в нулевом порядке по ε из уравнений иерархии исчезли производные по времени, и, следовательно, стало ненужным решение задачи Коши и задание начальных условий для функций распределения. Вместо этого возникло описание системы с помощью локального распределения Гиббса, которое, как известно, занимает в фазовом пространстве максимальный объем и тем самым автоматически производит усреднение параметров вещества по максимально

возможному числу микросостояний системы, совместимых с данными значениями гидродинамических переменных. И еще одно. Из приведенных выше соображений следует, что равновесие, описываемое иерархией ББГКИ нулевого порядка, является, вообще говоря, локальным, а не полным термодинамическим равновесием.

7. Иерархия ББГКИ в первом порядке по ε

7.1. Система уравнений переноса Эйлера

В предыдущем разделе неявным образом предполагалось, что значения гидродинамических переменных известны — если бы это было не так, решение уравнений нулевого приближения стало бы невозможным из-за того, что иерархия ББГКИ нулевого порядка по ε содержит в качестве независимых параметров плотность $n(\mathbf{r}, t)$ и температуру⁷ $\Theta(\mathbf{r}, t)$. Очевидно, что прежде чем начать решать уравнения иерархии, необходимо из каких-то соображений задать локальные значения этих параметров. Найти их можно только с помощью уравнений баланса (35), (36) и (37), описывающих процессы, протекающие в масштабах всей макроскопической системы.

Решение уравнений баланса должно начинаться с разложения их в ряд по параметру ε . Так как в нулевом приближении по ε мы предположили, что нам заданы точные значения n , $\mathbf{c}$ и Θ (см. (56)), то левые части уравнений баланса не должны разлагаться в ряд⁸; разлагаться по ε могут только правые части уравнений. Легко показать, что в нулевом порядке по ε тензор натяжений $P_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} P^{(0)}$, где $P^{(0)}(n, \Theta)$ — равновесное давление, величина которого может быть рассчитана, скажем, методами статистической теории жидкостей. В том же нулевом приближении поток тепла $\mathbf{J}$ в (37) оказывается равным нулю. В результате уравнения баланса (35)–(37) сводятся к системе пяти уравнений Эйлера для пяти неизвестных гидродинамических переменных:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(nc_\alpha)}{\partial r_\alpha} = 0, \quad (63)$$

$$n \frac{d(mc_\alpha)}{dt} = -\frac{\partial P^{(0)}}{\partial r_\alpha}, \quad \alpha = x, y, z, \quad (64)$$

$$n \frac{d}{dt} \left(\frac{3}{2} \Theta \right) = 0 \quad (65)$$

(в гидродинамике обычно считается, что не $P^{(0)} = P^{(0)}(n, \Theta)$, а наоборот, $n = n(P^{(0)}, \Theta)$, что, однако, для нас сейчас несущественно).

Но помимо уравнений баланса для n , $\mathbf{c}$ и Θ из иерархии ББГКИ можно также получить уравнение баланса локальной энтропии (38), а также ряд других

⁷ Вообще говоря, уравнения иерархии ББГКИ должны были бы содержать также и массовую скорость $\mathbf{c}(\mathbf{r}, t)$. Но в нулевом порядке по ε она считается постоянной, а, согласно принципу относительности Галилея, физические свойства системы не могут зависеть от той постоянной скорости, с которой эта система движется.

⁸ Еще раз хочу напомнить, что n , $\mathbf{c}$ и Θ — это именно те параметры, значения которых при формулировке понятия "ансамбль копий Гиббса" предполагаются фиксированными.

величин, например, уравнение баланса потенциальной энергии $e^{(\Phi)}$, имеющее вид

$$n \frac{de^{(\Phi)}}{dt} = - \frac{\partial I_x^{(\Phi)}}{\partial r_x}. \quad (66)$$

Какую информацию они несут? С помощью формулы (56), определяющей $\mathcal{G}_{(1)}$ в нулевом приближении, а также формул, связывающих $\mathbf{I}^{(s)}$, $\mathbf{I}^{(\Phi)}$ и q с функциями распределения, легко показать, что в нулевом приближении эти уравнения принимают вид

$$n \frac{de^{(\Phi)}}{dt} = 0, \quad n \frac{ds}{dt} = 0, \quad (67)$$

где

$$n \frac{dA}{dt} = \frac{\partial(nA)}{\partial t} + \frac{\partial(c_x n A)}{\partial r_x}$$

и под A можно понимать как $e^{(\Phi)}$, так и s . Таким образом, в нулевом приближении по ε оказывается, что изолинии Θ , $e^{(\Phi)}$ и s как бы заморожены в соответствующие элементы объема жидкости δV и перемещаются в пространстве одновременно с ними. Это означает, что в процессе перемещения изолинии внутренней энергии

$$e = \frac{3}{2} \Theta + e^{(\Phi)}$$

и энтропии s не подчиняются законам термодинамики, полученным в разделе 6. Действительно, предположим, что в момент $t = 0$ функции $\Theta(\mathbf{r}, 0)$, $e^{(\Phi)}(\mathbf{r}, 0)$ и $s(\mathbf{r}, 0)$ были постоянными по объему системы. Из (67) следует, что они останутся постоянными и в любой другой момент $t > 0$. С другой стороны, из термодинамики следует, что

$$de = \frac{\Theta}{k_B} ds + P^{(0)} \frac{dn}{n^2},$$

что совместимо с условиями $de = ds = 0$ только при $dn = 0$. Но условие $dn = 0$ может быть выполнено только в приближении несжимаемой жидкости; в более реалистичных моделях вещества $n(\mathbf{r}, t) = \text{var}$ и, следовательно, в этом случае соотношения термодинамики оказываются несовместимыми с уравнениями переноса. Подобная несовместимость имеет под собой глубокие основания.

Причина несовместимости лежит в том, что процессы, описываемые уравнениями переноса, и процессы изменения термодинамических параметров протекают в разной временной шкале. Более подробно этот вопрос будет рассмотрен в разделе 9; здесь же я только отмечу, что в замкнутых изолированных системах, которые мы здесь только и рассматриваем, по определению все процессы заканчиваются к моменту $t = T$, где T — время релаксации системы к равновесию. В то же время те изменения термодинамических параметров, с которыми имеет дело термодинамика, протекают без каких-либо нарушений термодинамического равновесия, а это возможно лишь при условии, что они происходят за времена $\delta t \gg T$. Поэтому к моменту окончания процессов переноса термодинамические эффекты просто не

успевают проявиться. Другими словами, при исследовании процессов переноса мы должны "забыть" о существовании термодинамики. На первый взгляд, это утверждение звучит слишком радикально. Но вспомним, что в термодинамике все макроскопические параметры системы являются функциями n и Θ и что термодинамика устанавливает между приращениями этих параметров определенные связи. Если бы мы их учитывали, система уравнений переноса оказалась бы переопределенной и, следовательно, не имела бы решения. Поэтому в нулевом приближении по ε (т.е. в приближении Эйлера) мы должны "забыть" об уравнениях баланса (67).

И последнее. Мы видели, что одночастичная функция распределения должна удовлетворять условию нормировки

$$\int_V n(\mathbf{r}, t) d^3r = N$$

(см. (31)). В термодинамическом пределе $N = \infty$, и условие нормировки теряет смысл. Его место теперь занимает система уравнений переноса, которая определяет значения плотности n в любой точке системы $\mathbf{r}$ и в любой момент t . В свою очередь уравнения переноса устроены так, что их решения автоматически удовлетворяют всем глобальным законам сохранения и, в том числе, закону сохранения частиц (т.е. удовлетворяют тому же условию нормировки).

7.2. Иерархия ББГКИ в первом порядке по ε

В этом приближении уравнение (47) для $\omega^{(1)}$ принимает вид

$$\frac{\partial \omega_1^{(0)}}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial \omega_1^{(0)}}{\partial \mathbf{r}_1} = -\mathbf{F}_{(1)}^{(1)} \cdot \frac{\partial \omega_1^{(0)}}{\partial \mathbf{p}_1} + \eta_{(1)}^{(1)}. \quad (68)$$

При его решении воспользуемся тем же приемом, который Чепмен и Энског использовали при решении уравнения Больцмана. Так как согласно (55)

$$\omega^{(0)} = \ln \frac{n(\mathbf{r}, t)}{n_0} - \frac{[\mathbf{p} - m\mathbf{c}(\mathbf{r}, t)]^2}{2m\Theta(\mathbf{r}, t)}, \quad (69)$$

то дифференцируя это выражение по t , можно исключить из (68) производную по времени $\partial \omega^{(0)}/\partial t$. Для этого надо, продифференцировав (69) по t , заменить затем с помощью полученных выше уравнений Эйлера все производные $\partial n/\partial t$, $\partial \mathbf{c}/\partial t$ и $\partial \Theta/\partial t$ на производные по $\mathbf{r}$. В результате после довольно длинных вычислений придем к формуле [2]

$$\begin{aligned} \frac{\partial \omega_1^{(0)}}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial \omega_1^{(0)}}{\partial \mathbf{r}_1} &= \left\{ 1 - \frac{1}{\Theta} \left(\frac{\partial P^{(0)}}{\partial n} \right)_{\Theta} \right\} \frac{\hat{p}_x}{m} \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial r_x} + \\ &+ \left\{ \frac{\hat{p}^2}{2m\Theta} - \frac{1}{n} \left(\frac{\partial P^{(0)}}{\partial \Theta} \right)_n \right\} \frac{\hat{p}_x}{m} \frac{1}{\Theta} \frac{\partial \Theta}{\partial r_x} + \\ &+ \frac{\hat{p}_x \hat{p}_\beta}{m\Theta} D_{x\beta} + \left(\frac{\hat{p}^2}{m\Theta} - 1 \right) \frac{1}{3} \frac{\partial c_x}{\partial r_x} = \\ &= \sum_{k=1}^4 X^{(k)} x^{(k)}, \end{aligned} \quad (70)$$

в которой $\hat{\mathbf{p}} = \mathbf{p} - m \mathbf{c}$, $x^{(k)}$ — градиенты гидродинамических переменных,

$$x^{(1)} = \frac{\partial n}{\partial \mathbf{r}}, \quad x^{(2)} = \frac{\partial \Theta}{\partial \mathbf{r}}, \quad x_{\alpha\beta}^{(3)} = D_{\alpha\beta}, \quad x_{\alpha}^{(4)} = \frac{\partial c_{\alpha}}{\partial \mathbf{r}},$$

$X^{(k)}$ — соответствующие им множители из (70) и

$$D_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial c_{\alpha}}{\partial r_{\beta}} + \frac{\partial c_{\beta}}{\partial r_{\alpha}} \right)$$

— тензор деформации скоростей.

Заметим теперь, что уравнения первого порядка по ε линейны относительно неизвестных переменных $\omega^{(1)}$ и $\Omega_{(l)}^{(1)}$. Поэтому их решение можно искать в виде суммы четырех решений:

$$\omega^{(1)} = \sum_{k=1}^4 \psi_1^{(k)} x^{(k)}, \quad \Omega_{1,\dots,l}^{(1)} = \sum_{k=1}^4 \Psi_{1,\dots,l}^{(k)} x^{(k)}, \quad (71)$$

где $\psi^{(k)}$ и $\Psi_{(l)}^{(k)}$ — новые неизвестные функции. Подставляя эти выражения в (68), приходим к системе четырех уравнений для $\psi_1^{(k)}$:

$$X^{(k)} = -\mathbf{F}_{(1)}^{(k)} \cdot \frac{\hat{\mathbf{p}}}{m} + \eta_{(1)}^{(k)}, \quad (72)$$

которую, конечно, надо дополнить соответствующими уравнениями для $\Psi_{(l)}^{(k)}$, $l = 2, 3, \dots, \infty$.

7.3. Комментарии

В данном разделе нетривиальными являются два результата: во-первых, несовместимость уравнений переноса с формулами термодинамики и, во-вторых, формула (71), из которой следует, что общее решение иерархии ББГКИ в первом порядке по ε равно сумме четырех частных решений, каждое из которых пропорционально "своему" градиенту. Это является следствием линейности уравнений первого порядка по ε относительно неизвестных функций $\omega^{(1)}$, $\Omega_{(l)}^{(1)}$. Так как линейность по отношению к $\omega^{(k)}$, $\Omega_{(l)}^{(k)}$ сохраняется и в k -м приближении по ε , то аддитивность является общим свойством искомого решения.

8. Уравнения переноса

8.1. Уравнения переноса Навье–Стокса–Фурье

Чтобы получить уравнения переноса первого порядка по ε , надо вновь обратиться к точным уравнениям баланса числа частиц (35), импульса (36) и температуры (37). Как и в случае уравнений Эйлера, стоящие в левой части этих уравнений производные гидродинамических переменных не должны разлагаться в ряд, поскольку они равны своим точным значениям; разлагаться должны только правые части уравнений баланса, содержащие тензор натяжений $P_{\alpha\beta}$ и поток тепла $\mathbf{J} = \mathbf{J}^{(\Theta)} + \mathbf{J}^{(\Theta\Phi)}$. Для примера рассмотрим кинетическую составляющую потока тепла $\mathbf{J}^{(\Theta)}$, которая, как легко сообразить, имеет вид

$$\mathbf{J}^{(\Theta)} = n_0 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\hat{\mathbf{p}}}{m} \frac{\hat{p}^2}{2m} \mathcal{G}_{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \frac{d^3 p}{p^3}, \quad \hat{\mathbf{p}} = \mathbf{p} - m \mathbf{c}. \quad (73)$$

Подставляя сюда $\mathcal{G}_{(1)} = \mathcal{G}_{(1)}^{(0)} (1 + \varepsilon \omega^{(1)})$ и учитывая, что $\mathcal{G}_{(1)}^{(0)}$ задано соотношением (55), получим

$$\mathbf{J}^{(\Theta)} = n \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\hat{\mathbf{p}}}{m} \frac{\hat{p}^2}{2m} \exp\left(-\frac{\hat{p}^2}{2m\Theta}\right) \frac{d^3 p}{p^3} + n \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\hat{\mathbf{p}}}{m} \frac{\hat{p}^2}{2m} \exp\left(-\frac{\hat{p}^2}{2m\Theta}\right) \omega^{(1)} \frac{d^3 p}{p^3}. \quad (74)$$

Здесь первый интеграл в правой части равен нулю из-за того, что под знаком интеграла стоит нечетная функция $\mathbf{p}$; второй же интеграл с помощью (71) можно представить в виде суммы четырех интегралов:

$$J_{\alpha}^{(\Theta)} = -\tilde{\mu}^{(n)} \frac{\partial n}{\partial r_{\alpha}} - \tilde{\mu}^{(\Theta)} \frac{\partial \Theta}{\partial r_{\alpha}} - \tilde{\mu}_{\beta}^{(D)} D_{\alpha\beta} - \tilde{\mu}_{\gamma}^{(c)} \frac{\partial c_{\gamma}}{\partial r_{\alpha}}, \quad (75)$$

где, скажем,

$$\tilde{\mu}^{(n)} = -n \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\hat{\mathbf{p}}}{m} \frac{\hat{p}^2}{2m} \exp\left(-\frac{\hat{p}^2}{2m\Theta}\right) \Psi^{(1)}(\hat{\mathbf{p}}) \frac{d^3 p}{p^3} \quad (76)$$

(остальные коэффициенты получаются из (76) путем замены $\Psi_1^{(1)}$ на $\Psi^{(k)}$, где $k = 2, 3$ и 4).

Легко показать, что при разложении $P_{\alpha\beta}$ и $\mathbf{J}^{(\Theta\Phi)}$ градиенты $x^{(k)}$ также могут быть вынесены из-под знака интегралов. В результате получаем

$$P_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} P^{(0)} - \lambda_{\alpha}^{(n)} \frac{\partial n}{\partial r_{\beta}} - \lambda_{\alpha}^{(\Theta)} \frac{\partial \Theta}{\partial r_{\beta}} - \lambda_{\alpha}^{(D)} D_{\alpha\beta} - \lambda_{\alpha\beta}^{(c)} \frac{\partial c_{\gamma}}{\partial r_{\gamma}},$$

$$J_{\alpha} = -\mu^{(n)} \frac{\partial n}{\partial r_{\alpha}} - \mu^{(\Theta)} \frac{\partial \Theta}{\partial r_{\alpha}} - \mu_{\beta}^{(D)} D_{\alpha\beta} - \mu_{\alpha}^{(c)} \frac{\partial c_{\gamma}}{\partial r_{\gamma}}, \quad (77)$$

где $\mu^{(n)} = \tilde{\mu}^{(n)} + \tilde{\mu}^{(n)}$ и т.д. В случае многокомпонентных систем к этим соотношениям надо добавить аналогичные формулы для потоков массы каждой компоненты.

Очевидно, что определенные выше коэффициенты переноса λ и μ являются функциями n и Θ . В то же время явным образом от $\mathbf{r}$ и t они не зависят; зависимость от этих переменных является параметрической, так как $n = n(\mathbf{r}, t)$ и $\Theta = \Theta(\mathbf{r}, t)$.

Подставляя (77) в исходные уравнения баланса, получим обобщенную систему уравнений переноса Навье–Стокса–Фурье (НСФ), справедливую с точностью до членов порядка ε^2 :

$$\frac{\partial n}{\partial t} - \frac{\partial(c_{\alpha} n)}{\partial r_{\alpha}} = 0, \quad (78)$$

$$n \frac{d(mc_{\alpha})}{dt} = -\frac{\partial P^{(0)}}{\partial r_{\alpha}} + \frac{\partial}{\partial r_{\beta}} \left(\lambda_{\alpha}^{(n)} \frac{\partial n}{\partial r_{\beta}} \right) + \frac{\partial}{\partial r_{\beta}} \left(\lambda_{\alpha}^{(\Theta)} \frac{\partial \Theta}{\partial r_{\beta}} \right) + \frac{\partial}{\partial r_{\beta}} (\lambda_{\alpha\beta}^{(D)} D_{\alpha\beta}) + \frac{\partial}{\partial r_{\beta}} \left(\lambda_{\alpha\beta}^{(c)} \frac{\partial c_{\gamma}}{\partial r_{\gamma}} \right), \quad (79)$$

$$n \frac{d}{dt} \left(\frac{3}{2} \Theta \right) = \frac{\partial}{\partial r_{\alpha}} \left(\mu^{(n)} \frac{\partial n}{\partial r_{\alpha}} \right) + \frac{\partial}{\partial r_{\alpha}} \left(\mu^{(\Theta)} \frac{\partial \Theta}{\partial r_{\alpha}} \right) + \frac{\partial}{\partial r_{\alpha}} (\mu_{\beta}^{(D)} D_{\alpha\beta}) + \frac{\partial}{\partial r_{\alpha}} \left(\mu_{\alpha}^{(c)} \frac{\partial c_{\gamma}}{\partial r_{\gamma}} \right). \quad (80)$$

Для многокомпонентных систем к этим уравнениям должны быть добавлены уравнения сохранения массы i -й компоненты, по своей структуре аналогичные уравнению (80).

8.2. Комментарии

Уравнения НСФ в определенном смысле являются кульминационной точкой теории. Поэтому прокомментируем их более подробно.

Первое, что бросается в глаза, это то, что уравнения переноса образуют единую замкнутую систему пяти уравнений для определения пяти неизвестных гидродинамических переменных n , c_x и Θ . Это и естественно, так как каждое из них имеет смысл закона сохранения: (78) — закона сохранения массы (числа частиц), (79) — закона сохранения импульса, (80) — закона сохранения кинетической энергии теплового хаотического движения частиц (температуры). Очевидно, что в любом макроскопическом процессе эти три закона должны выполняться одновременно, что и гарантируется системой уравнений переноса. Интересно отметить, что энтропия не попадает в число "основополагающих" гидродинамических переменных, так как в отличие от массы, импульса и температуры ее значение не сохраняется (см. уравнение баланса энтропии (38), в которое входит источник энтропии q). Другими словами, локальная энтропия не является интегралом движения. Причина этого, как я уже говорил, в том, что корреляционная сфера, определяющая все локальные параметры вещества, представляет собой открытую систему, непрерывно обменивающуюся частицами, импульсом и энергией с окружающей средой; условие же постоянства энтропии справедливо только в случае закрытых (т.е. полностью изолированных) систем.

Не менее важно и то, что система уравнений переноса вместе с уравнениями иерархии ББГКИ дает полное описание системы. Действительно, решив уравнения переноса и найдя n и Θ , можно с помощью уравнений равновесной теории найти функции распределения нулевого порядка по ε , зная которые, можно рассчитать все термодинамические параметры системы. В свою очередь, решив при заданных n и Θ уравнения первого порядка, можно рассчитать с помощью формул типа (76) все коэффициенты переноса.

С практической точки зрения, однако, более важно то, что полученная нами система уравнений переноса несколько отличается от обычных уравнений, поскольку каждое из уравнений системы содержит члены, учитывающие градиенты *всех* гидродинамических переменных (напомню, что обычное уравнение Навье–Стокса содержит только члены пропорциональные $D_{\alpha\beta}$ и $\partial c_\gamma / \partial r_\gamma$, а обычное уравнение теплопроводности Фурье — только член с $\partial \Theta / \partial r$). Это означает, что полученные уравнения описывают перекрестные явления, которыми в обычных уравнениях переноса пренебрегают.

Приведенный выше вывод уравнений переноса также уточняет их физический смысл. Так, например, уравнение теплопроводности (80) обычно трактуется как уравнение баланса тепла, приращение которого определяется формулой

$$\delta Q = \int_{\Theta_0}^{\Theta} C_V(n, \Theta) d\Theta, \quad (81)$$

где

$$C_V = \frac{\Theta}{k_B} \left(\frac{\partial s}{\partial \Theta} \right)_n$$

— теплоемкость при постоянном объеме. На самом же деле (80) имеет смысл уравнения баланса температуры, т.е. кинетической энергии теплового хаотического движения частиц, и C_V в него вообще не входит.

И, наконец, последнее. Все полученные выше результаты основаны на разложении по параметру $\varepsilon = R_c/L$. Но, с другой стороны, это разложение можно трактовать как разложение по градиентам гидродинамических переменных, так как нулевому порядку по ε соответствуют значения n , c и $\Theta = \text{const}$, первому — линейные значения градиентов этих переменных и т.д.

9. Второй закон термодинамики

Обсуждение теории неравновесных явлений было бы неполным, если бы мы не остановились на проблеме возрастания энтропии. В начале века она привлекала к себе пристальное внимание; сейчас интерес к ней заметно упал, но не потому, что проблема была решена, а скорее, потому, что все привыкли к мысли, что ее решить невозможно⁹. Я, однако, полагаю, что подобный пессимизм вряд ли оправдан. Но для того чтобы объяснить, каким образом могут быть совмещены два, казалось бы, несовместимых утверждения — постоянство энтропии, вытекающее из законов механики, и ее возрастание, которое требуется вторым законом термодинамики, — необходим тщательный анализ основ последней. Им я сейчас и займусь.

9.1. Статические и динамические процессы

В термодинамике помимо первого и второго законов иногда постулируется так называемый "нулевой закон", согласно которому *любая замкнутая изолированная система с течением времени всегда приходит в состояние термодинамического равновесия, из которого затем ни при каких условиях не может самопроизвольно (т.е. без вмешательства извне) выйти*.

По существу, он является эквивалентом второго закона, поскольку указывает направление эволюции системы. Как мы увидим, именно такая формулировка второго закона является более приемлемой для статистической механики.

Предположим, что равновесие, о котором говорится в нулевом законе, устанавливается за время T (время релаксации системы к равновесию). Это время естественным образом определяет границу между двумя типами процессов: статическим и динамическим. Очевидно, что если в момент $t = t_0$ мы начнем менять внешние параметры системы — ее объем V , температуру поверхности Θ^s и т.д., то в конечном счете это приведет к обмену энергией между внешней средой и системой. Этот обмен может происходить или очень медленно — за времена

$$\delta t = t - t_0 \gg T \quad (82)$$

(квазистатические или, более коротко, статические процессы), или быстро — за времена

$$\delta t = t - t_0 \lesssim T \quad (83)$$

⁹ Так, например, Ландау и Лифшиц пишут: "Вряд ли... закон возрастания энтропии вообще мог бы быть выведен на основе классической механики" [4].

(динамические процессы). В первом случае система после сообщения ей некоторой порции внешней энергии dE^{ext} успеет вновь прийти в состояние термодинамического равновесия, а это, как мы знаем, означает, что в ней по всему объему устанавливается постоянная плотность n и постоянная температура Θ . А так как в равновесии все термодинамические параметры системы являются функциями n и Θ , то можно сделать более общее утверждение: в ходе статических процессов значения *всех* термодинамических параметров системы всегда постоянны по ее объему и, следовательно, не зависят от пространственной координаты $\mathbf{r}$. Но, конечно, зависимость параметров от времени t сохраняется, так как, если бы она исчезла, то в системе вообще ничего не менялось бы — она находилась бы в состоянии абсолютного покоя. Зависимости

$$n = n(t), \quad \Theta = \Theta(t) \quad (84)$$

в статических процессах могут быть произвольными, так как они задаются внешними параметрами системы. Важно только, чтобы эти изменения были достаточно медленными:

$$\frac{1}{n} \frac{dn}{dt} \ll \frac{1}{T}, \quad \frac{1}{\Theta} \frac{d\Theta}{dt} \ll \frac{1}{T}. \quad (85)$$

Постоянство всех термодинамических параметров по объему системы V предполагает, что в ходе статических процессов градиенты всех термодинамических параметров всегда остаются равными нулю

$$\frac{\partial n}{\partial \mathbf{r}} = \frac{\partial \Theta}{\partial \mathbf{r}} = \frac{\partial P^{(0)}}{\partial \mathbf{r}} = \dots = 0, \quad (86)$$

а это, в свою очередь, означает, что в ходе статических процессов никаких процессов переноса не возникает (напомним, что потоки массы, импульса и энергии всегда пропорциональны градиентам гидродинамических переменных и, если последние равны нулю, то и потоки равны нулю). Таким образом, при статических процессах обмен энергией происходит только с внешней средой, которая и инициирует все происходящие в системе процессы; обмен энергией между частями самой системы отсутствует. Благодаря этому каждый элементарный объем системы δV фактически изолирован от остальной системы, а сама система как бы распадается на отдельные "кирпичики", не взаимодействующие друг с другом.

Конечно, градиенты в системе возникают при любом сколь угодно медленном воздействии на нее, так как в противном случае возмущение не могло бы распространиться по объему системы. Поэтому пренебрежение градиентами является определенной идеализацией. Но, как это следует из уравнений переноса и как это прекрасно подтверждается экспериментом, эта идеализация тем ближе к истине, чем медленнее происходит обмен энергией с внешней средой; в пределе бесконечно медленных процессов она становится точной.

Если процессы обмена с внешней средой протекают достаточно быстро (т.е. если нарушаются условия (85)), то градиентами уже нельзя пренебрегать. Это качественно меняет характер всех явлений, ибо возникновение градиентов предполагает возникновение потоков массы, импульса и энергии, т.е. возникновение процессов обмена между соседними элементами объема системы δV . В результате аддитивность, характерная для статических процессов, нарушается, система пере-

стает быть набором не взаимодействующих между собой "кирпичиков" — она становится единым целым. Каждый из "кирпичиков" δV вносит свою долю в эволюцию остальных "кирпичиков" $\delta V'$. И, что важно, эта доля зависит не только от состояния $\delta V'$ в данный момент t , но и от его состояния в предыдущие моменты $t' < t$ из-за того, что сигнал от $\delta V'$ доходит до δV с некоторым опозданием. Благодаря этому система становится инерционной, внешнее возмущение по ней распространяется с конечной скоростью, т.е. появляются эффекты, которые отсутствовали в случае статических процессов. В конечном счете это объясняется тем, что реакция системы на быстрые динамические воздействия определяется теми степенями свободы системы, которые были заторможены в случае медленных статических процессов. Именно поэтому, например в теории равновесных процессов, понятие коэффициентов переноса просто отсутствует — они никак не влияют на свойства равновесных систем. Анализ динамических и статических процессов начнем с рассмотрения последних.

9.2. Глобальная статическая энтропия

В термодинамике исследуемая система считается своего рода "черным ящиком", способным обмениваться энергией с внешней средой. Считается известным лишь небольшое число внешних параметров системы: ее объем V , температура поверхности Θ^s , количество энергии dE^{ext} , сообщаемое системе, и т.д. Задача термодинамики: сделав минимум предположений о свойствах вещества внутри "ящика", попытаться получить о нем максимум информации. В случае статических процессов это достигается с помощью закона сохранения энергии (первый закон термодинамики).

Из закона сохранения энергии следует, что сообщаемая телу внешняя энергия dE^{ext} всегда равна приращению внутренней энергии системы dE^{int} . Полагая $dE^{\text{ext}} = dW + dQ$, где dW — механическая работа, а dQ — тепло, получим

$$dE^{\text{ext}} = dW + dQ = dE_{(N)}^{\text{int}}. \quad (87)$$

В термодинамике доказывается — и статистическая механика это подтверждает, — что

$$\Theta dS_{(N)}|_V = k_B dE_{(N)}^{\text{int}}. \quad (88)$$

Так как $dW = 0$ при $dV = 0$, то, комбинируя (87) и (88), получим

$$dS_{(N)}|_V = k_B \frac{dQ}{\Theta}. \quad (89)$$

И, наконец, исключая с помощью (89) dQ из (87), придем к окончательной формулировке первого закона термодинамики:

$$\Theta dS = k_B (dE_{(N)}^{\text{int}} + dW). \quad (90)$$

Если теперь сравнить полученное таким образом выражение для приращения энтропии со вторым законом термодинамики, мы сразу придем к заключению, что это "не та энтропия, которая нам нужна". Действительно, согласно второму закону энтропия может только возрастать, тогда как статическая энтропия $S_{(N)}$, определяемая формулой (90), может как возрастать, так и

убывать в зависимости от того, сообщаем ли мы данному телу тепло ($dQ > 0$) или, наоборот, отнимаем его ($dQ < 0$). Поэтому продолжим наши исследования.

9.3. Глобальная динамическая энтропия

До сих пор мы рассматривали открытые системы, способные обмениваться энергией с внешней средой в течение всего времени, пока продолжается данный процесс. Теперь обратимся к замкнутым изолированным системам, в которых могут протекать только самопроизвольные процессы, заканчивающиеся установлением термодинамического равновесия (нулевой закон). Последние, по определению, всегда являются динамическими, так как заканчиваются к моменту $t = T$, где T — время релаксации. Поэтому рассмотрение замкнутых изолированных (т.е. закрытых) систем эквивалентно рассмотрению динамических процессов.

Начнем с более четкой формулировки понятия "закрытая система". Системы, раз и навсегда изолированные от внешнего мира, нас не интересуют, поскольку они всегда находятся в состоянии термодинамического равновесия (если в них когда-то и были какие-то отклонения от равновесия, то они давным-давно релаксировали к равновесию). Поэтому будем называть "замкнутыми изолированными системами" такие системы, которые "закрыты" для внешних воздействий лишь на время протекания в них динамических процессов, т.е. при $0 \leq t \leq T$; при $t < 0$ система предполагается открытой, что позволяет "приготовить" с помощью внешних сил необходимое начальное распределение (вообще говоря, неравновесное). Будем считать ее открытой и после окончания процесса, т.е. при $t > T$, что позволит нам исследовать результаты этого процесса. Таким образом, система является "черным ящиком" лишь при $0 \leq t \leq T$; в остальное время она открыта. Очевидно, что подобное определение "черного ящика" существенно отличается от того, с которым мы работали в разделе 8. Но именно такие системы представляют для нас наибольший интерес, поскольку только они и рассматриваются неравновесной статистической механикой (см. раздел 3).

Итак, рассмотрим закрытую систему, в которой к моменту $t = 0$ "приготовлено" неравновесное начальное состояние. После того, как мы "закрыли" систему, она начнет самопроизвольно эволюционировать от начального (неравновесного) состояния к конечному, равновесному, причем в ходе этой эволюции ее полная энергия E останется постоянной, а работа W , совершаемая системой над внешними телами, равна нулю. Согласно (90) в таком процессе и приращение глобальной энтропии $dS_{(N)}$ также должно равняться нулю. Но термодинамика утверждает, и эксперимент подтверждает это, что ничего подобного — энтропия системы к моменту $t = T$ всегда возрастает. И в справедливости этого легко убедиться: после того, как система пришла в равновесие и ее снова "открыли", мы можем снова привести ее в начальное состояние, но на этот раз уже с помощью квазиравновесных (т.е. бесконечно медленных) процессов и сравнить ее исходную энтропию $S_{(N)}^{(0)}$ с конечной $S_{(N)}$. Результат будет всегда один и тот же:

$$\delta S_{(N)} = S_{(N)} - S_{(N)}^{(0)} > 0. \quad (91)$$

Как это можно объяснить? Думаю, что ответ может быть только один: закон сохранения энергии, записан-

ный в виде (90), справедлив только в случае бесконечно медленных статических процессов, тогда как в закрытой системе, по определению, могут протекать только быстрые динамические процессы. Разная скорость протекания статических и динамических процессов — единственное, чем можно объяснить возникшее противоречие.

Чтобы формализовать это утверждение, введем предположение о некотором бесконечном времени $T_\infty = \infty$, которое можно отождествить со временем окончания статического процесса. Очевидно, что

$$\tau \ll T \ll T_\infty, \quad (92)$$

где τ — характерное микроскопическое время, а T — макроскопическое время релаксации системы к равновесию. При $t \lesssim \tau$ протекают сверхбыстрые микроскопические процессы установления равновесия внутри корреляционной сферы, при

$$\tau \lesssim t \lesssim T \quad (93)$$

в макросистеме протекают динамические процессы, а при

$$T \ll t \ll T_\infty \quad (94)$$

— сверхмедленные статические процессы. Соответственно, глобальную энтропию также можно разделить на две части:

$$S_{(N)}(t) = S_{(N)}^{\text{st}}\left(\frac{t}{T_\infty}\right) + S_{(N)}^{\text{din}}\left(\frac{t}{T}\right). \quad (95)$$

Если t удовлетворяет неравенству (93), то $t/T_\infty \simeq 0$, $S_{(N)}^{\text{st}}(t/T_\infty) \simeq S_{(N)}^{\text{st}}(0) \simeq \text{const}$, тогда как $S_{(N)}^{\text{din}}(t/T) = \text{var}$. В этом случае

$$dS_{(N)}(t) = dS_{(N)}^{\text{din}}\left(\frac{t}{T}\right) > 0, \quad dS_{(N)}^{\text{st}}\left(\frac{t}{T_\infty}\right) = 0. \quad (96)$$

Если же t удовлетворяет неравенству (94), то, наоборот, $S_{(N)}^{\text{st}}(t/T) \simeq S_{(N)}^{\text{st}}(\infty) = \text{const}$ и

$$dS_{(N)}(t) = dS_{(N)}^{\text{st}}\left(\frac{t}{T_\infty}\right) = \frac{k_B}{\Theta} \left\{ dE_{(N)}^{\text{int}}\left(\frac{t}{T_\infty}\right) + dW\left(\frac{t}{T_\infty}\right) \right\}, \quad dS_{(N)}^{\text{din}} = 0. \quad (97)$$

Таким образом, формула (95) объединяет оба закона термодинамики. Предполагаемая ею аддитивность статической и динамической энтропий является следствием того, что за статические и динамические процессы ответственны разные степени свободы системы (см. раздел 11).

9.4. Локальная динамическая энтропия

Определим локальную динамическую энтропию с помощью очевидного соотношения

$$S_{(N)}^{\text{din}}\left(\frac{t}{T}\right) = \int_V n\left(\frac{\mathbf{r}}{L}, \frac{t}{T}\right) s^{\text{din}}\left(\frac{\mathbf{r}}{L}, \frac{t}{T}\right) d^3r. \quad (98)$$

В ходе динамических процессов локальная энтропия может не только перетекать с места на место, но и

рождаться, так как в противном случае неравенство $dS_{(N)}^{\text{din}} > 0$ было бы невыполнимо. Поэтому в термодинамике необратимых процессов *постулируется* уравнение баланса локальной динамической энтропии (ср. с (38)):

$$n \frac{dS^{\text{din}}}{dt} = - \frac{\partial I_z^{\text{din}}}{\partial r_z} + q^{\text{din}}. \quad (99)$$

Интегрируя последнее по объему системы V , получим

$$\frac{\partial S_{(N)}^{\text{din}}}{\partial t} = \int_V q^{\text{din}} \left(\frac{\mathbf{r}}{L}, \frac{t}{T} \right) d^3r > 0. \quad (100)$$

Это неравенство справедливо или, если при любых $\mathbf{r}$ и t

$$q^{\text{din}} \left(\frac{\mathbf{r}}{L}, \frac{t}{T} \right) \geq 0, \quad (101)$$

или, если

$$\int_{V_+} q_+ \left(\frac{\mathbf{r}}{L}; \frac{t}{T} \right) d^3r > - \int_{V_-} q_- \left(\frac{\mathbf{r}}{L}; \frac{t}{T} \right) d^3r, \quad (102)$$

где $q_+ \geq 0$, $q_- \leq 0$.

В первом случае предполагается, что хаос возрастает в каждой точке системы; во втором глобальное возрастание хаоса, показателем которого является общий рост энтропии, может сопровождаться локальным увеличением порядка (например, появлением кристаллических зародышей в переохлажденной жидкости или возникновением биологических структур в растворах).

В термодинамике неравновесных процессов постулируется неравенство (101), причем ему придается чуть ли не философское значение: поскольку в этом случае все процессы в природе протекают с возрастанием энтропии, постольку неравенство $q > 0$ указывает направление их развития (или, как иногда образно говорят, "определяет стрелу времени"). Безусловно, глобальная энтропия замкнутой изолированной системы должна всегда возрастать. Но отсюда еще не следует, что и локальная энтропия также всегда возрастает. Более того, оставаясь в рамках термодинамики, доказать это утверждение невозможно. Действительно, в течение всего динамического процесса, когда только и происходит рождение энтропии, система остается закрытой для наших воздействий; по значениям же глобальной энтропии, измеренной *до* и *после* окончания динамического процесса (т.е. при $t < 0$ и при $t > T$), нельзя судить о том, как меняется локальная энтропия *в течение* процесса. Но даже если бы мы и "открыли" систему при $0 \leq t \leq T$, все равно не смогли бы ничего сказать о поведении локальной энтропии, поскольку равновесная термодинамика не дает рецептов измерения энтропии неравновесных систем. В то же время статистическая механика скорее подтверждает второе (менее тривиальное) предположение, так как из нее следует, что значение q пропорционально первой степени градиентов гидродинамических переменных (см. формулу (107)). Поэтому при изменении знака градиента знак q также может измениться (впрочем, этот вопрос требует дополнительных исследований).

9.5. Энтропия в статистической механике

Попытаемся теперь сравнить термодинамическую энтропию со статистической. Здесь мы сразу столкнемся с очевидной трудностью: в термодинамике хорошо

определенной является только глобальная энтропия; о локальной мы мало что знаем. Наоборот, в статистической механике глобальной энтропии $S_{(N)}$ как бы не существует — после перехода к термодинамическому пределу она обращается в бесконечность; единственной величиной, имеющей смысл энтропии, является локальная энтропия $s(\mathbf{r}, t)$. И тем не менее подобное сопоставление имеет смысл, так как оно проясняет физический смысл понятия "энтропия".

Начнем, однако, анализ энтропии с рассмотрения другого интеграла движения — глобальной внутренней энергии $E_{(N)}$. Из того факта, что в случае замкнутой изолированной системы она всегда постоянна, еще не следует, что в ходе динамических процессов структура этого параметра не может меняться. Действительно, подставляя определение гамильтониана (17) в формулу (19) для $E_{(N)}$, мы обнаружим, что $E_{(N)}$ равна сумме средних значений кинетической и потенциальной энергий. Очевидно, что в неравновесных системах возможен переход одного вида энергии в другую. А так как, по определению, кинетическая энергия

$$E_{(N)}^{\text{kin}} \propto \int \frac{p^2}{2m} \mathcal{G}_{(1)} d(1),$$

а потенциальная

$$E_{(N)}^{(\Phi)} \propto \int \Phi \mathcal{G}_{(2)} d(1) d(2),$$

то превращение одного вида энергии в другой должно сопровождаться потоком энергии по корреляциям. И если бы мы определили потенциальную энергию системы $U_{(N)}$ не как сумму двухчастичных потенциалов $U_{(N)} = \sum \Phi_{ij}$, а включили бы в нее трехчастичные потенциалы Φ_{ijk} , четырехчастичные Φ_{ijkl} и т.д., положив

$$U_{(N)} = \sum_{ij} \Phi_{ij} + \sum_{ijk} \Phi_{ijk} + \dots + \Phi_{1\dots N},$$

то поток энергии не оборвался бы на второй корреляции (т.е. на $\mathcal{G}_{(2)}$), а распространился бы дальше вплоть до $\mathcal{G}_{(N)}$.

Итак, в неравновесных замкнутых системах возникает поток энергии по корреляциям. Аналогичный поток возникает и в случае энтропии. Чтобы найти его, положим

$$\Omega_{(N)} = \sum_{ij} \omega_{ij} + \sum_{ijk} \omega_{ijk} + \dots + \omega_{1\dots N}.$$

Подставляя это выражение в определение глобальной энтропии (21), получим

$$S_{(N)} = \sum_{l=1}^N S^{(l)}(t),$$

где

$$S^{(l)}(t) \propto \int \omega_{1\dots l} \mathcal{G}_{1\dots l} d(1) \dots d(l).$$

Дифференцируя $S^{(l)}$ по t и определяя производные $\partial \mathcal{G}_{(l)} / \partial t$ с помощью иерархии ББГКИ, запишем приращение l -частичной глобальной энтропии $S^{(l)}$ в виде

$$\frac{dS^{(l)}}{dt} = J^{(l-1)} - J^{(l)},$$

где

$$J^{(l)} \propto \int \frac{\partial \Phi_{1,l+1}}{\partial \mathbf{r}_1} \cdot \frac{\partial \omega_{1,\dots,l+1}}{\partial \mathbf{p}_1} \mathcal{G}_{1,\dots,l+1} d(1) \dots d(l+1)$$

и $J^{(0)} = J^{(N)} = 0$. Отсюда сразу следует закон сохранения глобальной энтропии (20), так как

$$\begin{aligned} \frac{dS_{(N)}}{dt} &= \sum_{l=1}^N \frac{dS^{(l)}}{dt} = (J^{(0)} - J^{(1)}) + (J^{(1)} - J^{(2)}) + \dots + \\ &+ (J^{(N-1)} - J^{(N)}) = J^{(0)} - J^{(N)} = 0. \end{aligned}$$

Это и естественно, так как иерархия ББГКИ получена из уравнения Лиувилля, а из последнего следует, что $dS_{(N)}/dt = 0$.

Введем теперь представление о локальной корреляционной энтропии, которую определим как

$$S^{(l)}(t) = \int_V n(\mathbf{r}, t) s^{(l)}(\mathbf{r}, t) d^3r.$$

Дифференцируя $s^{(l)}$ по t и заменяя производные $\partial \mathcal{G}_{(l)}/\partial t$ с помощью соответствующих уравнений иерархии ББГКИ, получим локальный закон сохранения корреляционной энтропии:

$$n \frac{ds^{(l)}}{dt} = -\frac{\partial I_x^{(l)}}{\partial r_x} + q^{(l)}.$$

Поскольку полная локальная энтропия есть

$$s(\mathbf{r}, t) = \sum_{l=1}^N s^{(l)}(\mathbf{r}, t)$$

и

$$\mathbf{I}^{(s)} = \sum_{l=1}^N \mathbf{I}^{(l)}, \quad q^{(s)} = \sum_{l=1}^N q^{(l)},$$

суммируя уравнения для $ds^{(l)}/dt$, придем к уравнению баланса (38) полной локальной энтропии (ср. также с (99)).

Мы видели, что все процессы определяются тем, что происходит внутрикорреляционной сферы. Это в полной мере относится и к локальной энтропии. Так как энтропия $S^{(l)}$ пропорциональна интегралу от $\omega_{(l)}$, то при $l \geq M$, где M — максимальное число частиц в корреляционной сфере, $S^{(l)}$ обращается в нуль из-за того, что $\omega_{(l)} = 0$. Поэтому

$$\frac{dS^{(l)}}{dt} = J^{(l-1)} - J^{(l)} = \int_V q^{(l)}(\mathbf{r}, t) d^3r = 0 \quad \text{при } l \geq M.$$

Отсюда следует, что

$$\tilde{J} = J^{(l-1)} = J^{(l)} = \text{const} \quad \text{при } l \geq M.$$

Однако условие $J^{(l)} = \tilde{J}$ не может быть выполнено при $l = N$, так как, по определению, $J^{(N)} = 0$. Поэтому

$$\frac{dS^{(N)}}{dt} = J^{(N-1)} = \tilde{J} \neq 0.$$

Чтобы лучше понять физический смысл полученного равенства, заметим, что

$$S_{(N)} = \sum_{l=1}^{N-1} S^{(l)}(t) + S^{(N)}(t) = \text{const}$$

и, следовательно,

$$\frac{dS^{(N)}}{dt} = -\sum_{l=1}^{N-1} \frac{dS^{(l)}}{dt} \simeq -\sum_{l=1}^M \frac{dS^{(l)}}{dt} = -\frac{dS^{(M)}}{dt}, \quad (103)$$

где

$$S^{(M)} = \sum_{l=1}^M S^{(l)}.$$

Таким образом, N -частичная корреляционная энтропия поглощает весь избыток энтропии, родившийся внутри корреляционной сферы, т.е. при $l \leq M$. При этом источник энтропии (т.е. корреляционная сфера) оказывается отнесенным от стока (роль которого играет N -частичная корреляция) на огромное расстояние, так как $M \lesssim 10^3$, а $N \simeq 10^{23}$. Все промежуточные корреляции с номерами $M < l < N - 1$ играют роль проводников энтропии, переносящих ее без потерь от источника к стоку. И, что важно, источник и сток имеют разную природу: мощность источника определяется тем, что происходит внутри корреляционной сферы, а мощность стока — общей реакцией всей системы. После перехода к термодинамическому пределу "сток" уходит на бесконечность и исчезает. Оставшаяся после этого глобальная энтропия, отнесенная к одной частице, уже не обязательно должна быть постоянной:

$$\bar{s}(t) = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{l=1}^M \frac{S^{(l)}(t)}{N} = \text{var}.$$

Тем самым устраняется главное препятствие на пути механического обоснования законов термодинамики: механическая энтропия перестает быть постоянной величиной.

Вернемся теперь к уравнению баланса локальной энтропии (38). Разлагая его в ряд по ε , мы обнаружили, что в нулевом приближении $s^{(0)} = \text{const}$. Но так как само уравнение нулевого приближения справедливо только при $t \lesssim T$ (это следует из того, что при $t \gtrsim T$ в замкнутой изолированной системе устанавливается равновесие и (38) вырождается в тождество $0 = 0$), то и условие $s^{(0)} = \text{const}$ также справедливо только при $t \lesssim T$; при $t \gtrsim T$ (т.е. в ходе статических процессов) локальная энтропия может меняться. Все это заставляет отождествить ее со статической энтропией:

$$s^{(0)}(t) = s^{\text{st}}\left(\frac{t}{T_\infty}\right). \quad (104)$$

В то же время из (38) в первом порядке по ε следует, что

$$n \frac{ds^{(1)}}{dt} = -\frac{\partial I_x^{(1)}}{\partial r_x} + q^{(1)}.$$

Так как это уравнение описывает изменения локальной энтропии на расстояниях порядка L и за времена порядка T , то определяемая им функция $s^{(1)}$ должна быть

отождествлена с динамической энтропией:

$$s^{(1)}(\mathbf{r}, t) = s^{\text{din}}\left(\frac{\mathbf{r}}{L}; \frac{t}{T}\right). \quad (105)$$

Таким образом, из разложения по ε следует, что

$$s(\mathbf{r}, t) = s^{\text{st}}\left(\frac{t}{T_\infty}\right) + s^{\text{din}}\left(\frac{\mathbf{r}}{L}; \frac{t}{T}\right), \quad (106)$$

что, очевидно, совпадает с чисто термодинамической формулой (95).

Определенная выше глобальная динамическая энтропия $S_{(N)}^{\text{din}} = N \bar{s}^{\text{din}}$, конечно, может меняться со временем. Но пока что у нас нет доказательств, что она в согласии со вторым законом термодинамики всегда возрастает. Тем не менее кажется маловероятным, что в этом пункте могут возникнуть какие-либо противоречия. Более того, я полагаю, что доказательство возрастания энтропии вообще не имеет большого значения для построения логически замкнутой статистической теории.

Дело в том, что в первом порядке по ε (а также во всех следующих порядках) подстановка решения (71) иерархии ББГКИ в правую часть (38) приводит к выражению

$$n \frac{ds^{\text{din}}}{dt} = \sum_{k=1}^4 \left\{ -\frac{\partial}{\partial r_\alpha} (\gamma_{(k)} x^{(k)}) + q_{(k)} x^{(k)} \right\}, \quad (107)$$

в котором $\gamma_{(k)}$ и $q_{(k)}$ определены решением иерархии ББГКИ первого порядка по ε , а градиенты $x^{(k)}$ могут быть найдены путем решения уравнений переноса. Это означает, что правая часть (107) является известной функцией $\mathbf{r}$ и t и, следовательно, вычисление $s^{\text{din}}(\mathbf{r}, t)$ сводится к тривиальному взятию интеграла по t . Последнее означает, что в тандеме "уравнения переноса–энтропия" ведущими оказываются уравнения переноса, определяющие правую часть (107) и, тем самым, локальную энтропию. И если будет доказано, что уравнения переноса имеют такие решения, которые удовлетворяют нулевому закону термодинамики, об энтропии можно будет не заботиться — она всегда будет вести себя как нужно. В частности, из (107) следует, что если в системе наступает термодинамическое равновесие и все градиенты обращаются в нуль, приращение динамической энтропии также прекращается.

9.6. Комментарии

В равновесной термодинамике энтропия $S_{(N)}$ наряду с внутренней энергией $E_{(N)}$ является одной из двух основополагающих величин; в теории неравновесных явлений энтропии отводится одно из второстепенных мест. Почему?

В механике существует всего три величины — масса (число частиц), импульс и энергия, — значения которых должны сохраняться всегда. Помимо этого существует еще энтропия (логарифм фазового объема системы), значения которой должны оставаться постоянными, но только в случае замкнутых изолированных систем; в открытых системах энтропия не сохраняется. Фактически в этом и кроется ответ на поставленный вопрос.

В состоянии равновесия из уравнений переноса, имеющих смысл законов сохранения массы, импульса и энергии, следует, что значения всех пяти гидродинамических переменных (т.е. n , c_α и Θ) должны быть постоянны по всему объему системы. Но, согласно принципу

относительности Галилея, физические параметры вещества, покоящегося в инерциальной системе координат, не могут зависеть от скорости, с которой эта система движется. Поэтому число независимых параметров, определяющих состояние вещества, сокращается с пяти до двух: n и Θ . В частности, локальная внутренняя энергия и локальная энтропия также оказываются функциями n и Θ : $e = e(n, \Theta)$, $s = s(n, \Theta)$, причем постоянство n и Θ автоматически обеспечивает выполнение глобальных законов сохранения внутренней энергии и энтропии, характерных для любой замкнутой изолированной системы.

Вспомним теперь, что равновесная термодинамика, по существу, всегда имеет дело с замкнутыми изолированными системами, состояние которых определяется тремя глобальными параметрами¹⁰: N , $E_{(N)}$ и $S_{(N)}$. Поскольку локальные значения $e(n, \Theta)$ и $s(n, \Theta)$ постоянны по объему системы, равенства $E_{(N)} = Ne$ и $S_{(N)} = Ns$ устанавливают однозначную связь между глобальными ($E_{(N)}$ и $S_{(N)}$) и локальными (e и s) параметрами. Благодаря этому оказываются однозначно определенными и производные глобальных величин по n и Θ , к изучению которых, в сущности, и сводится вся термодинамика. А так как равенства $E_{(N)} = E_{(N)}(n, \Theta)$, $S_{(N)} = S_{(N)}(n, \Theta)$ всегда можно обратить, записав их в виде $n = n(E_{(N)}, S_{(N)})$, $\Theta = \Theta(E_{(N)}, S_{(N)})$, то очевидно, что в равновесной термодинамике задание двух глобальных параметров $E_{(N)}$, $S_{(N)}$ однозначно определяет состояние всей замкнутой изолированной системы.

В неравновесных системах функции $n(\mathbf{r}, t)$ и $\Theta(\mathbf{r}, t)$ по-прежнему определяют все параметры вещества в данной конкретной точке $\mathbf{r}$. Но при этом связь между ними и e^{din} , и s^{din} оказывается не функциональной, как в случае равновесия, а интегральной:

$$\delta e^{\text{din}} = \int_0^t \left\{ \mathbf{I}_{(t)}^{(1)} \cdot \frac{\partial n}{\partial \mathbf{r}} + \dots \right\} dt,$$

$$\delta s^{\text{din}} = \int_0^t \left\{ \mathbf{I}^{(1)} \cdot \frac{\partial n}{\partial \mathbf{r}} + \dots \right\} dt$$

(см. (107)). Такую зависимость обратить невозможно и, следовательно, мы уже не можем считать, что, скажем, $n = n(e^{\text{din}}, s^{\text{din}})$, и, следовательно, однозначная связь между $e = e^{\text{st}} + e^{\text{din}}$, $s = s^{\text{st}} + s^{\text{din}}$ и остальными параметрами системы исчезает. Таким образом, фундаментальной (всеобщей) является зависимость всех параметров вещества от плотности и температуры, а не от внутренней энергии и энтропии. В результате энтропия теряет свое приоритетное положение и причиной этого являются три закона сохранения классической механики (а также принцип относительности Галилея).

10. Необратимость динамических процессов

Проблема возрастания энтропии привлекает к себе внимание по крайней мере по двум причинам. Во-первых, до сих пор было непонятно, как совместить возрастание термодинамической энтропии, требуемое

¹⁰ Конечно, термодинамика наряду с $E_{(N)}$ и $S_{(N)}$ имеет дело и с другими характеристическими функциями. Но надо помнить, что все они фактически являются комбинациями $E_{(N)}$ и $S_{(N)}$ (например, свободная энергия $\mathcal{F}_{(N)} = E_{(N)} - S_{(N)}(\Theta/k_B)$), так что переход к другим характеристическим функциям мало что меняет.

вторым законом термодинамики, с постоянством механической энтропии, следующим из теоремы Лиувилля. Во-вторых, до сих пор неявно считалось, что именно возрастание энтропии является первопричиной необратимости динамических процессов.

Ответ на первый вопрос был дан, когда было показано, что иерархия ББГКИ определяет такое выражение для энтропии, из которого следует, что она не обязательно должна всегда оставаться неизменной (член с источником q в уравнении баланса (38)). И при этом никаких противоречий с теоремой Лиувилля не возникает, так как последняя справедлива только в случае замкнутых изолированных систем, а уравнение баланса (38) описывает процессы, происходящие в корреляционной сфере, образующей открытую систему, непрерывно обменивающуюся с внешней средой частицами, импульсом и энергией. Правда, сейчас еще не доказано, что источник энтропии q в уравнении баланса (38) всегда положителен. Но кажется маловероятным, что дальнейшие изыскания выявят какие-либо противоречия с термодинамикой.

Второе соображение сейчас, по существу, также отпало, так как согласно (107) не энтропия управляет процессами переноса, а, наоборот, процессы переноса регулируют рост энтропии. Отсюда следует, что возрастание энтропии можно рассматривать лишь как *признак* необратимости протекающих в системе процессов, причем, как мы сейчас покажем, он является далеко не единственным. В сущности, в термодинамике этот признак был возведен в ранг закона лишь потому, что из трех глобальных параметров (N , $E_{(N)}$ и $S_{(N)}$), с которыми она работает, только энтропия реагирует на эффекты необратимости.

10.1. Причина необратимости

Итак, рост энтропии не является причиной необратимости динамических процессов. Тогда, чем же вызвана эта необратимость? Она обусловлена свойствами уравнений Ньютона, порождающими хаос в неустойчивых динамических системах. Более подробно этот вопрос был рассмотрен в разделе 2; здесь я только кратко напомним приведенные там соображения.

В основе классической механики лежат два постулата — уравнения движения Ньютона и постулат об абсолютной точности измерений (о чем, впрочем, ни в одном учебнике не упоминается). Если второй постулат справедлив (т.е. если система устойчива), то ее эволюция является детерминированной, если нет, — то случайной, хаотической, а это качественно меняет всю картину. В детерминированных системах движение частиц описывается траекториями, вид которых мы можем определить заранее, решив задачу Коши для уравнений Ньютона; для недетерминированных систем можно говорить лишь о вероятности появления частиц в той или иной части пространства. И вероятность эту можно рассчитать, лишь введя представление об ансамблях копий Гиббса и т.д.

Движение частиц по траекториям является обратимым: изменив в момент $t = t'$ их импульс на обратный (см. (6)), мы по той же траектории вернемся в исходную точку. В хаотических же системах, как было показано в разделе 2, частицы после поворота могут оказаться, где угодно, но только не в исходной точке. Более того, в случае недетерминированных систем этот поворот вообще мало повлияет на эволюцию системы,

поскольку независимо от направления движения отдельных частиц система в среднем всегда будет эволюционировать в направлении от менее вероятного состояния к более вероятному. Фактически это сразу следует из формулы Больцмана $P_{(N)} \sim \exp(N\bar{s}/k_B)$, поскольку в случае замкнутых изолированных систем $\bar{s}(t)$ может только возрастать (здесь $S_{(N)} = N\bar{s}$). Поэтому, достигнув своего наиболее вероятного значения $P_{\max}$, соответствующего $\bar{s} = \bar{s}_{\max}$, система затем будет оставаться в этом состоянии вечно.

10.2. Необратимость и разложение по ε

Итак, первопричиной необратимости макроскопических процессов является хаос, возникающий в динамических системах. Но, как я уже говорил, и уравнения Ньютона, и иерархия ББГКИ, являющаяся их прямым следствием, могут описывать как детерминированные, так и хаотизированные системы. В то же время уравнения переноса, следующие из иерархии ББГКИ, описывают только хаотизированные системы, так как они необратимы во времени. Действительно, из (32)–(34) следует, что при замене t на $-t'$ и $\mathbf{p}$ на $-\mathbf{p}'$ (см. (6)) гидродинамические переменные будут преобразовываться по закону

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}, t) &\rightarrow n'(\mathbf{r}, -t'), \quad \mathbf{c}(\mathbf{r}, t) \rightarrow -\mathbf{c}'(\mathbf{r}, -t'), \\ \Theta(\mathbf{r}, t) &\rightarrow \Theta'(\mathbf{r}, -t'). \end{aligned} \quad (108)$$

Если мы теперь совершим преобразование (6) в уравнениях Эйлера и учтем соотношения (108), мы обнаружим, что уравнения Эйлера не изменят свой вид. Это означает, что они обратимы во времени. Если же аналогичное преобразование совершить в обобщенных уравнениях Навье–Стокса–Фурье, то окажется, что перед некоторыми членами знак изменится на обратный, а перед другими он останется прежним. В результате "повернутое" уравнение будет отличаться от первоначального и, следовательно, после "поворота" система никогда не вернется в исходное состояние — она стала необратимой. Очевидно, что эта необратимость никакого отношения к энтропии не имеет — она является следствием разложения по ε , которое позволило из всех решений иерархии ББГКИ выделить класс необратимых.

10.3. Локальные критерии необратимости

Общее возрастание энтропии системы, если так можно выразиться, является глобальным признаком необратимости. Наряду с этим, опираясь на нулевой закон термодинамики, можно сформулировать и локальные признаки.

На рисунке 4 изображено некоторое неравновесное распределение плотности $n^{(\gamma)}(\mathbf{r}, t)$ частиц сорта γ в многокомпонентной системе. Так как полное число частиц $N^{(\gamma)}$ не меняется в процессе диффузии, то равновесное распределение, наступающее в системе при $t \rightarrow \infty$, должно иметь вид горизонтальной прямой, делящей кривую $n^{(\gamma)}(\mathbf{r}, t)$ на две части таким образом, чтобы заштрихованные площади, лежащие выше и ниже $n_0^{(\gamma)}$, были равны друг другу (в противном случае частиц, находящихся в избыточной зоне, не хватит для того, чтобы заполнить выемку в зоне недостатка). Чтобы процесс шел в направлении установления равновесия, необходимо, чтобы вещество диффундировало из зоны избытка в зону недостатка, а в случае состояния, изображенного на рис. 4, это возможно лишь при

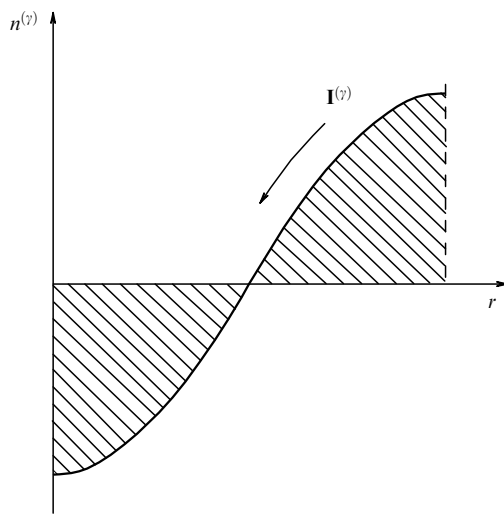


Рис. 4. Направление потока диффузии $I^{(\gamma)}$ в замкнутой изолированной системе.

условии, что поток диффузии

$$I^{(\gamma)} = -D^{(\gamma)} \frac{\partial n^{(\gamma)}}{\partial r}$$

будет направлен против градиента плотности. Легко сообразить, что $I^{(\gamma)} < 0$ лишь тогда, когда коэффициент диффузии $D^{(\gamma)}$ положителен. Аналогичным образом можно показать, что в выражениях для потока температуры и потока импульса коэффициенты теплопроводности $\mu^{(\Theta)}$ и вязкости $\lambda^{(D)}$ также положительны. В результате приходим к неравенствам

$$D > 0, \quad \mu^{(\Theta)} > 0, \quad \lambda^{(D)} > 0, \quad (109)$$

гарантирующим выполнение нулевого закона термодинамики, который вполне можно назвать "законом необратимости".

10.4. Комментарии

Итак, чем же все-таки обусловлена необратимость всех макропроцессов? Если попытаться кратко ответить на этот вопрос, можно сказать, что она обусловлена тем, в сущности, тривиальным фактом, согласно которому все макропараметры вещества являются функциями плотности и температуры. Поскольку последние при обращении времени не меняют своих значений (см. (108)), то и все остальные параметры вещества остаются индифферентными к этой операции. Другими словами, макросостояние вещества не зависит от направления движения отдельных частиц; оно реагирует только на значения n и Θ , имеющих смысл средних по координатам и импульсам отдельных частиц. Превращение же обратимых уравнений Ньютона в необратимые уравнения переноса осуществляется на стадии разложения иерархии ББГКИ в ряд по ε , так как именно в этот момент происходят исключение из уравнений начальных условий и замена явной зависимости функции распределения от времени на параметрическую зависимость от t через функции $n(\mathbf{r}, t)$ и $\Theta(\mathbf{r}, t)$.

11. Равновесные и неравновесные системы

Зададимся вопросом: чем отличаются равновесные системы от неравновесных? Если интересоваться только тем, что происходит на макроуровне, ответ должен быть очень простым: в равновесных системах градиенты гидродинамических переменных и обусловленные ими потоки равны нулю, а в неравновесных они отличны от нуля. А что происходит на микроуровне?

Обратимся к формуле (43), согласно которой l -частичная функция распределения $\mathcal{G}_{(l)}$ имеет вид

$$\mathcal{G}_{1,\dots,l} = \exp(\Omega_{1,\dots,l}) \prod_{i=1}^l \mathcal{G}_i.$$

В равновесных системах

$$\mathcal{G}_i = \mathcal{G}_i^{(0)} = \exp\left(-\frac{p_i^2}{2m\Theta}\right)$$

(см. (55)), а $\Omega_{1,\dots,l} = \Omega_{(l)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l)$ является функцией только $\mathbf{r}_i$ (см. (57)). Это означает, что в них импульсное подпространство никак не связано с координатным, причем в импульсном пространстве вероятность события " i -я частица обладает импульсом $\mathbf{p}_i$ " не зависит от того, каков импульс $\mathbf{p}_j$, $j \neq i$, других частиц данной группы. Эти события являются независимыми, ибо в (43) вероятность $\mathcal{G}_{1,\dots,l}^{(0)}$ пропорциональна произведению вероятностей $\mathcal{G}_{(1)}^{(0)}(\mathbf{p}_i)$. Но если все частицы одной и той же системы движутся независимо друг от друга, то это означает, что данная система максимально хаотизирована. Однако подобный хаос царит только в импульсном подпространстве; координатное подпространство частично упорядочено, так как между молекулами, находящимися внутри корреляционной сферы, существует определенная корреляция, описываемая функциями $\Omega_{(l)}^{(0)}$. Так как при $r_{ij} > R_c$ функции $\Omega_{(l)}^{(0)}$ обращаются в нуль, то в координатном подпространстве вне корреляционной сферы все корреляции исчезают, и здесь также царит полный хаос (последнее справедливо не только в случае газов и жидкостей, но в случае кристаллов).

В неравновесных системах, в которых $\Omega_{(l)} = \Omega_{(l)}^{(0)} + \varepsilon \Omega_{(l)}^{(1)}$, ситуация меняется, так как $\Omega_{(l)}^{(1)}$ являются уже функциями не только координат, но и импульсов. В результате в импульсном подпространстве также возникают определенные корреляции между частицами, что, если можно так выразиться, делает хаос более упорядоченным. С приближением к термодинамическому равновесию эти корреляции постепенно уменьшаются, а степень хаотизации импульсного подпространства постепенно возрастает. Так как мерой хаоса является динамическая энтропия, то с приближением к равновесию она также возрастает, достигая при наступлении равновесия своего максимального значения. В то же время в ходе бесконечно медленных статических процессов никаких корреляций в импульсном подпространстве не возникает, так как в этом случае система все время находится в состоянии термодинамического равновесия. Соответственно, и изменения статической энтропии не имеют никакого отношения ко второму закону термодинамики. Таким образом, за статические и динамические процессы ответственны различные степени свободы системы (см. раздел 9.1).

В случае равновесных систем всякая корреляция между частицами данной группы пропадает, как только хотя бы одна из них покидает корреляционную сферу. То же самое происходит и в неравновесных системах. Исключением является лишь последняя, N -частичная корреляция, описывающая поведение сразу всех N частиц системы. Действительно, из (103) следует, что

$$dS^{(M)}(t) = -dS^{(N)}(t),$$

где

$$S^{(N)}(t) \propto \int \omega_{1,\dots,N} \mathcal{G}_{1,\dots,N} d(1) \dots d(N)$$

— N -частичная корреляционная энтропия. А так как в неравновесных системах $dS^{(M)} \neq 0$, то и $dS^{(N)}$ также должно быть отлично от нуля. Таким образом, в импульсном пространстве неравновесных систем помимо короткодействующих корреляций, исчезающих за границами корреляционной сферы, должна также существовать глобальная корреляция, охватывающая всю систему целиком¹¹. Она устанавливается уравнениями переноса, решения которых определяют закономерность в поведении частиц, находящихся на сколь угодно больших расстояниях друг от друга. В результате равенство $dS^{(N)} = -dS^{(M)}$ приобретает смысл уравнения, описывающего процесс превращения энтропии макроскопического упорядоченного движения $S^{(N)}$ в энтропию хаотического движения частиц $S^{(M)}$. В равновесии $S^{(M)} = 0$, так как в равновесных системах никаких макроскопических корреляций нет. Поэтому при стремлении к равновесию $S^{(N)}$ может только убывать, а это означает, что приращение макроскопической энтропии может быть только отрицательным: $dS^{(N)} \leq 0$. Соответственно, приращение динамической энтропии может быть только положительным: $dS^{(M)} \geq 0$, что находится в полном согласии со вторым законом термодинамики.

12. Альтернативные теории

При построении теории неравновесных явлений мы последовательно шли от одной клеточки схемы рис. 1 к другой, причем я все время подчеркивал, что такой путь является единственно возможным. Кратко напомним логику этой схемы для того, чтобы было ясно, почему другие альтернативные теории, отклоняющиеся в сторону от этой схемы, не могут претендовать на строгость.

12.1. Схема построения теории

Как уже отмечалось, в постулатах теории фактически была заложена вся схема ее построения. Действительно, как только было установлено, что уравнения Ньютона порождают хаос, стало очевидным, что эволюция таких систем может описываться только методами теории вероятностей. Но теория вероятностей всегда имеет дело с массовыми экспериментами, усредняя результаты которых она и определяет искомую вероятность. Ввести "повторность" в классическую механику можно только с помощью ансамблей Гиббса. После того, как в рамках этого ансамбля была определена N -частичная

функция распределения $\mathcal{G}_{(N)}$, сразу встал вопрос об уравнении, определяющем эту функцию, и т.д. — вплоть до формулировки иерархии ББГКИ. В этом месте, правда, возникла некоторая неопределенность. Мы видели, что состояние любой макроскопической системы характеризуется параметрами ε и χ . Их значения должны выбираться в зависимости от параметров данной конкретной системы и, главное, в зависимости от того, какие свойства этой системы нас интересуют. Выше был исследован только один вариант $\varepsilon \simeq \chi \ll 1$. Это сразу привело нас к равновесной термодинамике и к теории процессов переноса; другой выбор значений ε и χ привел бы к другим результатам (например, если $\varepsilon \simeq \chi \simeq 1$, мы приходим к теории броуновского движения; см. раздел 12.3). Более детальное исследование открывающихся таким образом возможностей — дело будущего. Однако уже то, что известно, может оказаться полезным в других отношениях.

Если попытаться как-то классифицировать различные направления развития современной теории неравновесных процессов, легко заметить, что чуть ли не из каждой клеточки схемы рис. 1 можно нарисовать несколько ответвлений. Насколько они перспективны? Пытаться делать такого рода прогнозы — дело неблагоприятное. Но если при построении статистической механики мы действительно выбрали правильное направление и, главное, если мы знаем, *почему* мы идем в этом направлении, то мы должны столь же четко сформулировать причины, по которым мы *не пошли* в других направлениях. Вот это-то я и постараюсь сделать.

12.2. Теории, основанные на уравнении Лиувилля

В конечном счете вся статистическая механика построена на уравнении Лиувилля. Но в данном случае я буду обсуждать лишь те теории, которые пытаются решать уравнение Лиувилля, не переходя к иерархии ББГКИ (например, метод проекционного оператора). Насколько они перспективны? Чтобы ответить на этот вопрос, вспомним, почему мы от уравнения Лиувилля перешли к иерархии ББГКИ.

Уравнение Лиувилля определяет N -частичную функцию распределения $\mathcal{G}_{(N)}$, характеризующую состояние одновременно всех N частиц системы. Ее значение задается всего тремя глобальными параметрами: N , $E_{(N)}$ и $S_{(N)}$; локальное состояние системы при этом остается неопределенным. В случае равновесия это несущественно, так как глобальные и локальные параметры связаны между собой тривиальными соотношениями $E_{(N)} = Ne$, $S_{(N)} = Ns$. Но в неравновесных системах одним и тем же значениям N , $E_{(N)}$ и $S_{(N)}$ соответствует бесконечное множество локальных состояний. Поскольку при определении $\mathcal{G}_{(N)}$ эти состояния не конкретизируются, мы должны считать, что значение $\mathcal{G}_{(N)}$ определено как среднее по ансамблю, в котором представлены все возможные макроскопические состояния системы. Недостаточность такого определения очевидна. Чтобы устранить неоднозначность, мы ввели представление об одночастичной функции распределения $\mathcal{G}_{(1)}$, значения которой определяют пять основных макроскопических параметров системы: $n(\mathbf{r}, t)$, $c_x(\mathbf{r}, t)$ и $\Theta(\mathbf{r}, t)$. А это, в свою очередь, потребовало введения остальных l -частичных функций распределения и в конечном счете привело к иерархии ББГКИ. Поэтому все попытки как-то обойти иерархию ББГКИ мне кажутся

¹¹ Например, при движении жидкости в трубе, какой бы длины она ни была, все частицы имеют составляющую скорости, параллельную оси трубы.

заранее обреченными на провал. И, насколько мне известно, история развития теории неравновесных процессов подтверждает это заключение, ибо до сих пор ни одна попытка такого рода не увенчалась успехом.

12.3. Теория броуновского движения

Итак, если путь от уравнений движения классической механики до иерархии ББГКИ однозначно предопределен, то иерархия ББГКИ (наравне с уравнениями Ньютона) может претендовать на роль основных уравнений статистической механики. Но статистическая механика не сводится только к термодинамике и к уравнениям переноса — она включает в себя и теорию флуктуаций. Могут ли быть флуктуационные процессы также описаны иерархией ББГКИ? Чтобы ответить на этот вопрос, обсудим проблему броуновского движения.

С этой целью рассмотрим коллоидный раствор, состоящий из крупных коллоидных частиц диаметром a , движущихся в жидкости, молекулы которой имеют диаметр $\sigma \ll a$. Будем считать, что система находится в состоянии термодинамического равновесия, на фоне которого происходят флуктуации плотности молекул растворителя, которые в конечном счете и вызывают броуновское движение коллоидных частиц. Так как эти флуктуации имеют размер порядка $L \simeq R_c$ и протекают за времена $T \simeq \tau$, то в данном случае параметры ε и χ порядка единицы:

$$\varepsilon \simeq \chi \simeq 1, \quad (110)$$

а это означает, что в уравнениях иерархии ББГКИ мы должны оставить производные по времени. В этом приближении первое уравнение иерархии принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{G}_1}{\partial t} = & -\frac{\mathbf{p}}{M} \cdot \frac{\partial \mathcal{G}_1}{\partial \mathbf{r}} + n_0 \int \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_1} \cdot \frac{\partial \mathcal{G}_{12}}{\partial \mathbf{p}_1} \frac{d^3 r_2 d^3 p_2}{\mathcal{P}^3} + \\ & + v_0 \int \frac{\partial \Psi_{12}}{\partial \mathbf{r}_1} \cdot \frac{\partial G_{12}}{\partial \mathbf{p}_1} \frac{d^3 r_2 d^3 p_2}{\mathcal{P}^3}, \end{aligned} \quad (111)$$

где $\mathcal{G}_{(1)}$ — одночастичная функция распределения коллоидной компоненты, M — масса коллоидной частицы, Φ_{12} — потенциал взаимодействия коллоидной частицы с молекулами растворителя, $\mathcal{G}_{12}$ — двухчастичная функция распределения, описывающая взаимодействие "коллоидная частица–растворитель", Ψ_{12} — потенциал взаимодействия "коллоидная частица–коллоидная частица" и G_{12} — соответствующая ему функция распределения. Так как концентрация коллоидных частиц v предполагается малой по сравнению с концентрацией молекул растворителя n , т.е.

$$v \ll n, \quad (112)$$

то вторым интегралом в (111) можно пренебречь.

Умножая (111) на равновесную концентрацию коллоидных частиц v и интегрируя по импульсам, получим (ср. с (32), (33))

$$\frac{\partial v}{\partial t} = -\frac{\partial(vv_x)}{\partial r_x}, \quad (113)$$

где мгновенная плотность коллоидных частиц

$$v(\mathbf{r}, t) = v_0 \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{G}_{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \frac{d^3 p}{\mathcal{P}^3} \quad (114)$$

и их мгновенная скорость

$$v(\mathbf{r}, t) \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) = v_0 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathbf{p}}{M} \mathcal{G}_{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \frac{d^3 p}{\mathcal{P}^3} \quad (115)$$

(ср. с (33)). Считая отклонения от равновесия малыми, можно написать

$$\begin{aligned} v &= v_0(1 + \delta v) \simeq v_0, \\ \mathcal{G}_{(1)} &= \exp(\omega^{(0)} + \delta \omega) = \mathcal{G}_{(1)}^{(0)}(1 + \delta \omega), \end{aligned} \quad (116)$$

где равновесная функция распределения равна

$$\mathcal{G}_{(1)}^{(0)} = \exp\left(-\frac{p^2}{2M\Theta}\right).$$

Подставляя (116) в (114), получим

$$v_0(1 + \delta v) = v_0 \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{G}_{(1)}^{(0)} \frac{d^3 p}{\mathcal{P}^3} + v_0 \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{G}_{(1)}^{(0)} \delta \omega \frac{d^3 p}{\mathcal{P}^3}. \quad (117)$$

Приравнявая v_0 первому интегралу и δv — второму, получим условие нормировки

$$1 = \frac{1}{\mathcal{P}^3} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p^2}{2M\Theta}\right) d^3 p \quad (118)$$

и определение вероятности

$$\delta v = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{G}_{(1)}^{(0)}(p^2) \delta \omega \frac{d^3 p}{\mathcal{P}^3}. \quad (119)$$

Соответственно, из (115) получаем

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathbf{p}}{M} \mathcal{G}_{(1)}^{(0)}(p^2) \delta \omega(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \frac{d^3 p}{\mathcal{P}^3}, \quad (120)$$

поскольку в состоянии равновесия скорость частиц $\mathbf{v}_0 = 0$.

Заметим теперь, что поскольку в равновесии система является пространственно-однородной, скорость $\mathbf{v}$ не может явным образом зависеть от $\mathbf{r}$ и t , зависимость $\mathbf{v}$ от $\mathbf{r}, t$ может быть только параметрической: $\mathbf{v} = \mathbf{v}(\delta v(\mathbf{r}, t))$. Учитывая малость δv и разлагая $\mathbf{v}$ в ряд, получим

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}, t) = -D \frac{\partial \delta v}{\partial \mathbf{r}} + \dots, \quad (121)$$

где D — пока неизвестная константа. Подставляя это выражение в (113) и сокращая на v_0 , приходим к уравнению диффузии

$$\frac{\partial \delta v}{\partial t} = D \Delta \delta v, \quad (122)$$

которое было положено Эйнштейном в основу теории броуновского движения (в (122) Δ — лапласиан).

Умножим теперь (111) на $\mathbf{p}/M$ и проинтегрируем по $\mathbf{p}$. В результате получим уравнение баланса импульса

$$\frac{\partial v_x}{\partial t} = -\frac{\partial P_{x\beta}}{\partial r_\beta} + F_x, \quad (123)$$

в котором тензор натяжений

$$P_{\alpha\beta} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{p_{\alpha} p_{\beta}}{M^2} \mathcal{G}_{(1)}^{(0)} \delta\omega \frac{d^3 p}{p^3} \quad (124)$$

имеет смысл силы, действующей со стороны коллоидной частицы на молекулы раствора, а коллективная сила

$$F_{\alpha} = -n_0 \int \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial r_{\alpha}} \mathcal{G}_{12}^{(0)} \delta\Omega_{12} \frac{d^3 p_1 d^3 p_2}{p^6} d^3 r_2 \quad (125)$$

— смысл случайной силы, действующей на коллоидную частицу со стороны молекул растворителя. Так как коллоидная частица является "почти" макроскопическим телом, то член $\partial P_{\alpha\beta}/\partial r_{\beta}$ должен уравниваться силой трения со стороны растворителя, которая согласно закону Стокса равна

$$\frac{\partial P_{\alpha\beta}}{\partial r_{\beta}} = 6\pi\eta v_{\alpha},$$

где η — коэффициент вязкости. Подставляя это выражение в (123), приходим к уравнению Ланжевена

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = -6\pi\eta \mathbf{a} \mathbf{v} + \mathbf{F}, \quad (126)$$

опираясь на которое также можно построить теорию броуновского движения. Но для того чтобы оба подхода давали одно и то же, в уравнении Эйнштейна необходимо положить

$$D = \frac{\Theta}{6\pi\eta a}. \quad (127)$$

Таким образом, теория броуновского движения также может быть построена на основе иерархии ББГКИ и, следовательно, сама иерархия действительно может претендовать на роль фундаментальных уравнений статистической механики.

12.4. Кинетическая теория газов

Долгое время статистическая теория неравновесных процессов, по существу, отождествлялась с кинетической теорией газов. И, действительно, структура кинетической теории очень похожа на структуру статистической механики: сначала с использованием уравнений Ньютона выводятся кинетические уравнения Больцмана, затем с помощью последнего формулируются точные уравнения баланса массы, импульса и энергии, и, наконец, в результате решения уравнения Больцмана эти уравнения преобразуются в уравнения переноса. Если здесь заменить слова "уравнение Больцмана для одночастичной функции распределения" на слова "уравнения иерархии ББГКИ для l -частичных функций распределения", мы просто не отличим одну теорию от другой. Но, конечно, между ними есть одно весьма существенное различие: уравнение Больцмана является приближенным следствием уравнений Ньютона, а иерархия ББГКИ — их точным следствием. А если так, то нельзя ли рассматривать кинетическую теорию как предельный случай статистической, справедливый в пределе разреженных газов? Чтобы ответить на этот вопрос, надо еще раз проанализировать физические предпосылки обеих теорий.

Уравнение Больцмана, как и первое уравнение иерархии, имеет вид

$$\frac{\partial \mathcal{G}_1}{\partial t} = -\frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial \mathcal{G}_1}{\partial \mathbf{r}_1} + I_1, \quad (128)$$

но с тем отличием, что в уравнении Больцмана интеграл столкновений

$$I_1 = I_B = n_0 \int \frac{p_{12}}{m} \eta [\mathcal{G}'_1 \mathcal{G}'_2 - \mathcal{G}_1 \mathcal{G}_2] d\Omega \frac{d^3 p_2}{p^3}, \quad (129)$$

тогда как в иерархии ББГКИ

$$I_1 = I_{\text{БВГК}} = n_0 \int \frac{\partial \Phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_1} \cdot \frac{\partial \mathcal{G}_{12}}{\partial \mathbf{p}_1} d^3 r_2 \frac{d^3 p_2}{p^3} \quad (130)$$

(здесь $p_{12} = |\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2|$ и η — сечение рассеяния). Кроме того, в (129) штрихи у функций $\mathcal{G}_1$ и $\mathcal{G}_2$ указывают на то, что в них импульсы $\mathbf{p}_1$ и $\mathbf{p}_2$ частиц 1 и 2 определяются до столкновения, которое происходит в момент t , а отсутствие штрихов у $\mathcal{G}_1$ и $\mathcal{G}_2$ указывает, что в них $\mathbf{p}_1$ и $\mathbf{p}_2$ определены после столкновения. А так как предполагается, что само столкновение происходит по законам классической механики, то на $\mathbf{p}_1$ и $\mathbf{p}_2$ накладываются дополнительные условия сохранения импульса и энергии:

$$\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 = \mathbf{p}'_1 + \mathbf{p}'_2, \quad p_1^2 + p_2^2 = p_1'^2 + p_2'^2. \quad (131)$$

Боголюбов, учитывая удивительную схожесть обоих уравнений, попытался вывести уравнение Больцмана из иерархии ББГКИ. В основе его рассуждений лежали две идеи: попытаться сначала путем разложения иерархии по степеням плотности n_0 свести ее к последовательности кинетических уравнений, а затем попытаться каждое из них превратить в уравнение типа Больцмана. Начнем с рассмотрения первой идеи.

Поскольку n_0 входит в уравнения иерархии только в качестве множителя, стоящего перед интегральными членами, в нулевом порядке по n_0 все эти интегральные члены исчезают и иерархия ББГКИ сводится к системе дифференциальных уравнений. В частности, как это следует из (128), первое уравнение иерархии принимает вид

$$\frac{\partial \mathcal{G}_1^{(0)}}{\partial t} = -\frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial \mathcal{G}_1^{(0)}}{\partial \mathbf{r}_1}.$$

Оно имеет решение

$$\mathcal{G}_1^{(0)} = \mathcal{G}_{(1)}^{(0)} \left(\mathbf{r}_1 - \frac{\mathbf{p}_1}{m} t \right),$$

из которого следует, что при $t \rightarrow \infty$ частица 1 улетает на бесконечность. Аналогичные решения имеют и все остальные уравнения нулевого приближения, а это означает, что частицы произвольного комплекса, состоящего из l частиц, $l = 1, 2, \dots$, после столкновения всегда разлетаются на бесконечность. Боголюбов придумал остроумный способ, при котором расходимость при $t \rightarrow \infty$, казалось бы, устраняется. Но дальнейшие изыскания показали, что в методе Боголюбова сходятся только два первых члена ряда по n_0 , а все остальные по-прежнему расходятся. И хотя с тех пор прошло почти

50 лет, тем не менее до сих пор никому не удалось свести иерархию ББГКИ к последовательности кинетических уравнений. И я полагаю, никогда не удастся. Дело в том, что как мы видели, n_0 — нефизический параметр (см. раздел 4.5). Поэтому неудивительно, что разложение по n_0 приводит к нефизическим результатам; правильное разложение всегда должно строиться таким образом, чтобы его нулевой член описывал состояние термодинамического равновесия, ибо в противном случае невозможно исключение n_0 и введение вместо него n и Θ ¹². Если это утверждение справедливо, — а мне кажется, что это так, — то иерархия ББГКИ вообще не сводится к последовательности кинетических уравнений из-за того, что кинетические уравнения, по определению, должны содержать производные по времени, а в равновесии все $\partial \mathcal{G}_{(i)}/\partial t = 0$.

Вторая идея Боголюбова, по всей вероятности, также не может быть реализована, потому что в интеграле столкновений Больцмана I_B стоят одночастичные функции распределения, определенные в моменты $t - \tau$ и $t + \tau$, т.е. до и после столкновения. При этом переход к пределу $\tau \rightarrow 0$ невозможен, так как в этом случае само понятие "столкновение" теряет смысл. Кроме того, в теории Больцмана предполагается, что в интервале от $t - \tau$ до $t + \tau$ частицы движутся по траекториям, вид которых определяется уравнением Ньютона. В то же время в иерархии ББГКИ значения всех функций распределения $\mathcal{G}_{(i)}$ задаются в один и тот же момент времени t и, кроме того, понятие "траектория" вообще исключается из теории. Очевидно, что предпосылки, лежащие в основе теории Больцмана и иерархии ББГКИ, несовместимы друг с другом. Поэтому же попытка Боголюбова преобразовать первый (сходящийся) член ряда по n_0 с помощью оператора сдвига по времени незаконна, так как этот оператор вводит в иерархию новое время $t - \tau$, которого в ней не было, и одновременно смещает частицы назад по их траекториям, т.е. неявным образом вновь вводит это понятие в теорию. Но если мы отказались от детерминированного описания движения частиц по траекториям в самом начале пути (т.е. при усреднении по ансамблю копий Гиббса и при выводе уравнений иерархии ББГКИ), то мы не можем заново переходить к детерминированному описанию системы в конце пути (т.е. при решении уравнений иерархии).

Итак, кинетическую теорию Больцмана нельзя считать предельным случаем иерархии ББГКИ, справедливым при $n \rightarrow 0$. Но отсюда еще не следует, что теория Больцмана ошибочна: она имеет право на самостоятельное существование как приближенная теория неравновесного идеального газа. Здесь я хотел бы напомнить об уравнении Ван-дер-Ваальса. Его также нельзя вывести из точных уравнений статистической механики. Это, однако, не мешает быть ему одним из лучших, — если не самым лучшим, — приближенным уравнением состояния.

12.5. Термодинамика необратимых процессов

В основе этой теории лежит идея использования формул равновесной термодинамики для описания локальных динамических процессов. Сначала предполагается, что

каждый физически бесконечно малый объем вещества δV находится в состоянии локального равновесия и, следовательно, для него справедливо соотношение

$$\frac{\Theta}{k_B} d(\delta S) = d(\delta E) + P d(\delta V),$$

или с учетом того, что эти процессы протекают во времени,

$$\frac{\Theta}{k_B} \frac{d(\delta S)}{dt} = \frac{d(\delta E)}{dt} + P \frac{d(\delta V)}{dt}. \quad (132)$$

Заменяя затем в этом выражении соответствующие производные на потоки, приходим после несложных преобразований к уравнению баланса энтропии (38), в котором источник энтропии $q^{(s)}$ представляет собой квадратичную положительную форму:

$$q^{(s)} = \sum_k J_i x^{(i)} > 0, \quad (133)$$

где $J_i = \sum_k \mathcal{L}_{ik} x^{(k)}$ — потоки, вызванные градиентами $x^{(k)}$ и $\mathcal{L}_{ij}$ — коэффициенты переноса (ср. с (77)).

С подобным обоснованием формулы (133) нельзя согласиться. Мы, конечно, можем воспользоваться формулой (132), но надо помнить, что входящие в нее функции δS , δE и δV зависят от "медленного" времени t/T_∞ , т.е. $\delta S = \delta S(t/T_\infty)$ и т.д. В то же время потоки, выражения для которых используются при преобразовании формулы (132), являются функциями "быстрого" времени t/T . Так как предполагается, что неравенство (133) описывает процесс зарождения энтропии в ходе динамических процессов (т.е. при $0 \leq t \leq T$), то использование формулы (132) для ее обоснования незаконно: на этих отрезках времени уравнение (132) вырождается в тождество $0 = 0$. Поэтому нет никаких оснований отождествлять в (133) функцию q с источником локальной энтропии. Это, однако, не означает, что само неравенство (133) ошибочно. Мы видели, что нулевой закон термодинамики накладывает определенные ограничения на коэффициенты переноса — они должны быть всегда положительны (см. (109)). Неравенства (133) как раз и гарантируют положительность коэффициентов переноса. А так как в основе термодинамики неравновесных процессов лежит не уравнение (132), а именно неравенство (133), то все выводы этой теории сохраняются; меняется только обоснование теории. Ранее считалось, что неравенство (133) является следствием второго закона термодинамики; теперь надо считать, что оно не имеет никакого отношения к энтропии, а является следствием нулевого закона термодинамики.

13. Заключение

Во введении к настоящей статье я писал, что "статистическая механика, безусловно, относится к группе фундаментальных наук", а любая "фундаментальная теория должна строиться только из первых принципов — всякое дополнительное упрощение сразу превращает ее из фундаментальной в приближенную". Я надеюсь, что эту программу мне удалось реализовать. Во всяком случае, исходя только из уравнений Ньютона, описывающих индивидуальное движение частиц, были получены макроскопические уравнения переноса, описывающие

¹² Напомню, что $n(\mathbf{r}, t)$ и $\Theta(\mathbf{r}, t)$ — это те локальные макроскопические параметры, фиксация которых необходима для того, чтобы было определено понятие "ансамбль копий Гиббса".

процессы в сплошной среде. И, что существенно, в ходе преобразований никаких дополнительных гипотез в теорию не вводилось.

Полученные результаты, в первую очередь, имеют методологическое значение, так как в ходе преобразований удалось устранить большинство противоречий, которые, казалось бы, делали несовместимым классическую механику и термодинамику, а также более четко определить схему построения статистической механики и стоящие перед ней задачи. Кратко перечислю некоторые результаты:

1. В разделе 2 было показано, что переход от детерминированного описания молекулярных систем с помощью траекторий к их вероятностному описанию является абсолютно необходимым.

2. В разделе 3 было показано, что описание молекулярных систем с помощью уравнения Лиувилля недостаточно — необходим переход к иерархии ББГКИ и аппарату l -частичных функций распределения.

3. В разделах 4 и 5 было показано, что иерархия ББГКИ содержит нефизические параметры, устранение которых может быть произведено только путем разложения функций распределения в ряд по малому параметру ε .

4. В разделах 6–8 было показано, что в нулевом порядке по ε из иерархии ББГКИ следует распределение Гиббса и вся равновесная термодинамика, в первом порядке по ε из иерархии ББГКИ следуют все уравнения переноса.

5. В разделах 9 и 11 было показано, что в неравновесных системах энтропия может возрастать в полном согласии со вторым законом термодинамики и без каких-либо нарушений законов классической механики.

6. В разделе 10 было показано, что разложение по ε разрешает извечный парадокс необратимости, заключающийся в том, что исходные уравнения Ньютона, описывающие систему на микроуровне, обратимы во

времени, а получающиеся из них уравнения переноса, описывающие процессы, протекающие на макроуровне, необратимы.

Но помимо чисто методологического значения полученные результаты могут найти и определенное практическое применение. Укажу только на две возможности.

Во-первых, выведенная из первых принципов система уравнений переноса несколько отличается от тех уравнений, с которыми до сих пор обычно работали. Не исключено, что это может повлиять на результаты некоторых конкретных расчетов.

Во-вторых, получены новые выражения, позволяющие из первых принципов рассчитать коэффициенты переноса.

Пожалуй, к практическим результатам можно также отнести тот относительный порядок, который удалось навести среди множества разных теорий неравновесных явлений.

И, наконец, последнее. Изложенная здесь теория является чисто классической — о квантовых эффектах в ней не упоминалось ни разу. И тем не менее внимательный читатель легко заметит в ней множество черт, характерных именно для квантовой теории. Возникшие таким образом аналогии требуют специального анализа.

Автор благодарен В.И. Ролдугину, В.М. Старову, В.И. Когану, Г.Н. Саркисову, прочитавшим статью в рукописи и сделавшим ряд ценных замечаний.

Список литературы

1. Suchov I M, Gurevich D M *Commun. Math. Phys.* **54** 81 (1977)
2. Martynov G A *Classical Statistical Mechanics* (Dordrecht: Kluwer Academ. Publ., 1997)
3. Мартынов Г А *ЖЭТФ* **107** 1907 (1995)
4. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика* Ч.1 (М.: Наука, 1976) с. 48

Nonequilibrium statistical mechanics, transport equations, and the second law of thermodynamics

G.A. Martynov

*Institute of Chemical Physics
Leninskii prosp. 31, 117915 Moscow, Russia
Fax (7-095) 952-53 08
E-mail: Martynov@lmm.phyche.msk.su*

A first-principle statistical theory of nonequilibrium processes is attempted based on the assumption of quasiclassical particle motions. This assumption leads to the BBGKY hierarchy which, in addition to physically reasonable solutions, contains solutions contradicting the causality principle. In order to eliminate them, all the distribution functions involved must be expanded as series in the small parameter $\varepsilon = \sigma/L$, where σ is the particle diameter and L is a characteristic macroscopic length. To zeroth order in ε , the BBGKY hierarchy yields the Gibbs distribution, the first law of thermodynamics, and the equations of the theory of liquids, thus enabling the thermodynamical parameters of a substance to be calculated. To the first order, one obtains (a) a system of five transport equations for five hydrodynamic variables (mass, three velocity components, and temperature), (b) a set of equations for the first-principles calculation of transport coefficients, and (c) the second law of thermodynamics. The possibility of an entropy increase without Liouville's theorem being violated is demonstrated.

PACS numbers: **05.20.-y**, **05.70.Ln**, **05.90.+m**

Bibliography — 4 references

Received 29 February 1996, revised 12 March 1996