

Дитер Фламм

Institut für Theoretische Physik der Universität Wien,
Boltzmanngasse 5, 1090 Vienna, Austria
Email: Flamm@Pap.UniVie.AC.AT

Автореферат

В работе коротко представлена история статистической физики начиная с кинетической теории газов Бернулли (XVII век) и вплоть до последних разработок неравновесной кинетической теории конца XX века. Рассказано об основных достижениях Клаузиуса, Максвелла и Больцмана. Показано, как парадокс обратимости был разрешен с помощью больцмановской статистической интерпретацией второго закона термодинамики. Обсужден переход от классической к квантовой статфизике. Затем коротко очерчен прогресс неравновесной кинетической теории во второй половине XX века - начиная с работ Боголюбова (1946) и заканчивая современными аналитическими и численными исследованиями диффузионных процессов в плотных жидкостях.

¹Работа была представлена на конференции "Creativity in Physics Education" 23 августа 1997 года, в г. Софрон, Венгрия.

В 17 веке была, наконец, установлена физическая природа атмосферы. Это было важной предпосылкой к открытию газовых законов. Затем последовало изобретение ртутного барометра Евангелистой Торичелли (1608–47), а вскоре Роберт Бойль впервые ввел давление P как новую физическую величину, и закон Бойля – Мариотта $PV = \text{Const}$ стал достоянием общественности.

1 ПЕРВАЯ КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ.

Даниэль Бернулли (1700–1782 гг, родился в Гронингене, Нидерланды, эмигрировал в Швейцарию, в Базель) в 1738 году опубликовал трактат по гидродинамике, в котором вывел газовые законы из модели "бильярдных шаров". Он предположил, что газ состоит из большого числа быстро движущихся частиц. Он даже отождествил теплоту с кинетической энергией (тогда она называлась "живой силой по латыни "vis viva"). Затем он вывел закон Бойля – Мариотта из соображений, что подвижный поршень в газе перемещается с изменением давления газа, испытывая столкновения с частичками газа. Вывод Бернулли и сейчас можно прочитать в элементарных учебниках по термодинамике. Кроме того Бернулли использовал закон сохранения механической энергии, заключив, что с увеличением температуры давление растет пропорционально квадрату скорости газовых частиц, и поэтому при нагревание при постоянном объеме приводит к росту давления. Бернулли со своей кинетической теорией примерно на век опередил современников. К сожалению, его модель оказалась почти забытой. Лишь его швейцарские коллеги Ж. А. де Люк (1727–1817) Жорж-Луи ле Саж (1724–1803) из Женевы да М. В. Ломоносов (1711–1765) упоминают работы Бернулли. Как отмечает в своей книге по кинетической теории Стивен Браш "Человек, который убедил мир принять новую концепцию совершил не меньше, чем тот кто ее изобрел."² На кинетическую теорию Бернулли не обратили внимания, так как большинство ученых того времени верили в так называемую теорию теплорода.

2 ТЕОРИЯ ТЕПЛОРОДА

В этой теории теплота считалась субстанцией, теплородом. Теплород рассматривался как жидкость, состоящая из взаимно отталкивающихся частиц. Подобно тому как Земля окружена атмосферой, каждое материальное тело считалось окруженным теплородом, плотность которого увеличивается с ростом температуры. Таким образом, частицы материи отталкиваются друг от друга на малых расстояниях благодаря расталкиванию их теплородной "атмосферы". В то время еще не знали, что частицы в веществе удерживаются электрическими силами, тогда полагали, что притяжение между частицами имеет гравитационную природу, аналогичную взаимодействию между Солнцем и планетами. На определенных расстояниях между частицами вещества теплородное отталкивание, как считали, уравнивается с гравитационным притяжением. Как считали, с ростом температуры все больше

²S.G. Brush: Kinetic Theory, vol. 1. The Nature of Gases and of Heat, Pergamon Press, London 1965, p. 9. Bernoulli's paper and most other historic papers quoted below are reprinted in vol. 1 or in vol.2: Irreversible Processes (1966) by S.G. Brush.

теплорода приходится на одну материальную частицу, поэтому расталкивание становится сильнее и положение равновесия смещается, а вещество, соответственно, расширяется. Даже такие уважаемые ученые, как Пьер Симон и Лаплас (1749–1827) руководствовались смутными выводами газовых законов из теории теплорода.

В конце 18 века появились разнообразные аргументы против теории теплорода. Например, имеет ли теплород вес? В 1798 году Бенжамин Томпсон (1753–1814) проверил, что при нагревании увеличение веса тела не наблюдается. Другой аргумент выдвинули Рамфорд и Хампфри Дэви (1778–1829). Было замечено, что определенное количество теплоты можно получить с помощью механической работы, например трением. Но эти аргументы не убедили фанатов теории теплорода.

Теперь давайте упомянем попытки возродить кинетическую теорию.

3 И СНОВА КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ

В 1820 в Англии Джон Герпат (Herpath, род. 1790 в Бристоле), критикует лапласовский вывод газовых законов и дает описание кинетической теории. Редакция "Философских переводов" Британского королевского общества работу отклонила, как излишне умозрительную. В конце концов, в 1921 году "Философские переводы" все-таки опубликовали работу, после чего она была бы благополучно забыта, если бы не попала на глаза Джеймсу Прескотту Джоулю (1818–1889), на взгляды которого очень повлияла также книга Герпата по математической физике.

В 1847 Джоуль публикует в "Манчестерском Курьере" работу под названием "О материи, живой силе и теплоте", где он устанавливает принцип сохранения энергии. Из эксперимента он получает, что теплота – не субстанция, а форма энергии: "Эксперимент показывает, что всякий раз, когда живая сила [кинетическая энергия] пропадает, появляется теплота. Наиболее часто живая сила переходит в тепло посредством трения." Затем Джоуль приводит величину теплоты, эквивалентную преобразованной кинетической энергии. Годом позже он посылает в Манчестер другую работу, где используется кинетическая теория Герпата. Работу не публикуют вплоть до 1851 года; впервые на нее обратили внимание лишь в 1857 году, когда на нее сослался Клаузиус.

Настоящий прорыв для кинетической теории произошел в Германии после того, как была опубликована работа Карла Кренига (1822–1879) в "Поггендорфских Аналах" в 1856. В противоположность обычному утверждению, что молекулы газа лишь осциллируют вокруг определенных положений равновесия, Крениг предположил, что они движутся с постоянной скоростью по прямым, пока не столкнутся друг с другом или с контейнером. Хотя Крениг был химиком, он обладал в Немецком Физическом Обществе репутацией влиятельного ученого, так как издавал "Fortschritte der Physik" – ежегодный физический обзор. Работа Кренига, по-видимому, повлияла на Рудольфа Клаузиуса (1822–1888), и он опубликовал свою кинетическую теорию. На самом деле Клаузиус еще раньше имел похожую концепцию теплоты, но в своих первых работах он намеренно избегает ее упоминания. Клаузиус уже известен за свои работы по термодинамике. В 1850 году он дает словесную формулировку 2-го закона термодинамики о том что не существует термодинамического процесса, единственным результатом которого было бы извлечение теплоты из холодного тела и перенос ее к горячему телу.

Вплоть до 1854 он выработывает математическую формулировку этого утверждения. С 1855 Клаузиус уже профессор в Цюрихе. Так что когда он начинает работать над кинетической теорией она становится модной. В 1857 Клаузиус публикует первую работу по кинетической теории "Природа движения, которое мы называем теплотой", где он цитирует работы Кренига и Жюля. Перевод на английский язык этой работы появился в том же году в "Философском Журнале". Важнейшие аргументы против кинетической теории были следующие:

Как может теплота распространяться в вакууме, если она всего-навсего хаотическое движение частиц? В вакууме нет материи, которая могла бы распространять теплоту, в то время как частицы теплорода легко проникают сквозь вакуум.

К.Х.Д. Бюй-Балло (1817–1890) утверждал, что так как частицы газа в кинетической теории двигаются со скоростями несколько сотен метров в секунду, диффузия и перемешивание газов должна происходить так же быстро, что не наблюдается.

В 1858 Клаузиус публикует работу в которой он борется со вторым возражением, вводя среднюю длину свободного пробега молекулы в газе. Хотя молекулы и движутся со скоростями несколько сотен метров в секунду, они претерпевают столкновения с другими молекулами, что изменяет направление движения. Для средней длины свободного пробега l дается формула

$$l = \frac{3}{4} \frac{1}{n\pi\sigma^2} \quad n = \frac{N}{V} \quad (1)$$

где n – плотность газа, σ – диаметр твердой сферической частицы газа. Для своей оценки длины свободного пробега Клаузиус использовал приближение, в котором лишь одна частица движется, а все остальные покоятся. Его результат лишь на 10 процентов расходится с строгим максвелловским результатом (3). В 1865 году Клаузиус, продолжая работу над кинетической теорией, вводит понятие энтропия.

Джеймс Клерк Максвелл (1831–1879), более известный за свою теорию электромагнитного поля, которой он занимается с 1885 по 1873, представил первую работу по кинетической теории в 1859 на Встрече Британской Ассоциации в Абердине. В печати она появилась в 1860 году под названием "Иллюстрация динамической теории газов" в "Философском журнале". В то время как в ранних работах скорости молекул рассматривались одинаковыми, Максвелл первым положил в вычислениях движение хаотическим. Для состояния термодинамического равновесия он получает из соображений симметрии свое знаменитое распределение по скоростям, которое в современных обозначениях имеет вид

$$f_0(\vec{v}) = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \frac{m\vec{v}^2}{2kT} \quad (2)$$

где \vec{v} – скорость, n – плотность газа, m масса молекул, k – постоянная Больцмана, а T – абсолютная температура. Для длины свободного пробега он получил

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{n\pi\sigma^2}, \quad (3)$$

а для вязкости разреженного газа

$$\eta_0(T) = \frac{1}{3} n m l \bar{v} \quad \text{где} \quad \bar{v} = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (4)$$

\bar{v} – средний модуль скорости. Подставляя l в последнее уравнение, он получил величину, независящую от плотности, и, поскольку \bar{v} пропорционально корню из температуры

$$\eta_0(T) = \frac{1}{3\sqrt{2}} \frac{m\bar{v}}{\pi\sigma^2}. \quad (5)$$

То, что плотность и вязкость независят друг от друга, было очень неожиданным результатом, потому что для жидкостей вязкость обычно растет с ростом плотности. Эксперименты, подтверждающие этот вывод Максвелла, стали серьезным аргументом в пользу кинетической теории.

4 УРАВНЕНИЕ БОЛЬЦМАНА

В 1872 Людвиг Больцман в Граце обобщил максвелловский подход к кинетической теории разреженных газов на неравновесные процессы, так что стало возможным исследовать неравновесные процессы, так что он смог исследовать переход системы к равновесному состоянию. Неравновесная одночастичная функция распределения $f \doteq f(\vec{x}, \vec{v}, t)$ соответствовала среднему числу молекул разреженного газа в точке \vec{x} со скоростью \vec{v} в момент времени t . Зависимость от времени этой функции распределения описывается двумя членами, связанным с течением молекул, и столкновительным членом, описывающим, как понятно из его названия, столкновения молекул друг с другом. Если внешнее поле отсутствует, это уравнение – теперь его называют уравнением Больцмана – имеет вид:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{x}} + J_B(ff). \quad (6)$$

Здесь $J_B(ff)$ – описывает только парные столкновения, что является хорошей аппроксимацией для разреженного газа. Другим предположением, сделанным Больцманом при выводе этого уравнения было то, что скорости сталкивающихся молекул нескоррелированы; позже это назовут ”предположением о молекулярном хаосе Джинса”.

Затем Больцман вводит функционал

$$H[f] = \int d^3x \int d^3v f(\vec{x}, \vec{v}, t) \log f(\vec{x}, \vec{v}, t) \quad (7)$$

для которого ему удастся доказать, что, при достаточно общих предположениях о силах межмолекулярного взаимодействия, если f является решением уравнения (6), производная по времени от H всегда меньше либо равна нулю:

$$\frac{dH[f]}{dt} \leq 0. \quad (8)$$

Затем для идеального равновесного газа он смог показать, что энтропия S с точностью до знака пропорциональна H . Для неравновесных систем это обобщение термодинамической энтропии теперь называется энтропией Больцмана

$$S(t) = -kH[f] \quad (9)$$

а уравнение (8) – ни что иное как второй закон термодинамики для замкнутых систем

$$\frac{dS(t)}{dt} \geq 0. \quad (10)$$

Это знаменитая H -теорема Больцмана.

H -теорема и уравнение Больцмана встретили жесткое возражение и физиков и математиков. Возражения эти можно сформулировать в форме парадоксов. Наиболее важными из них были парадокс обратимости, сформулированный в 1876 году другом Больцмана Йозефом Лошмидтом (1821–95) и парадокс возвращения, сформулированный в 1896 году Эрнстом Зермело (1871–1953).

5 ПАРАДОКСЫ

В своей работе 1876 года Лошмидт дает простой способ приготовить из любой системы с растущей энтропией такие начальные условия, что энтропия системы будет убывать со временем.³ Нужно только в некоторый момент обратить все скорости всех частиц на противоположные: $\vec{v}(t) \rightarrow -\vec{v}(t)$. Эта процедура эквивалентна обращению времени, поэтому этот аргумент называется парадоксом обратимости; парадоксом – потому что уравнения классической механики инвариантны относительно обращения во времени, в то время как уравнение Больцмана – нет. Обращение времени нарушает гипотезу молекулярного хаоса так как оно аналогично прокручиванию фильма задом наперед, ведь здесь сталкиваются молекулы не со случайными скоростями, скорости до столкновения скореллированы тем, что одни являются результатом столкновения этих же молекул. Этот аргумент был серьезным возражением механической интерпретации второго закона термодинамики. Конечно, существует одинаковое число начальных условий, которые ведут к уменьшению энтропии и к ее росту. Почему же мы никогда не наблюдаем уменьшение энтропии в больших изолированных системах? Для малых систем легко наблюдать уменьшение энтропии – это всевозможные флуктуации в малых областях разреженного газа – флуктуации плотности, давления, температуры. Для очень больших систем роль флуктуаций исчезает благодаря усреднению. В статфизике вводится понятие, ответственное за такое поведение в макроскопических системах⁴. Если, например, вылить краску в воду, она будет постепенно распространяться на всю жидкость. Это поведение типично, когда бы вы не проводили этот эксперимент. Если фотографии этого процесса, сделанные в разные моменты времени, перемешать, легко восстановить, в каком порядке они были сделаны. Что делает процессы несимметричными во времени? Для больших систем намного больше состояний соответствует равновесным и квазиравновесным состояниям. В нашем примере с краской это состояние с равномерным распределением краски по объему и пренебрежимыми флуктуациями плотности краски. С ростом системы превосходство равновесных и квазиравновесных состояний становится подавляющим. Положим в урну по шару на каждое микроскопическое состояние большой системы и вытащим один шар наугад. Практически всегда мы вытащим шар с меткой равновесное или квазиравновесное состояние. Переход неравновесных систем в равновесие, таким образом, это переход от чрезвычайно редких состояний в

³J. Loschmidt, Sitzungsber. Kais. Akad. Wiss. Wien, Math. Naturwiss. Classe **73**, 128–142 (1876).

⁴J. L. Lebowitz: Boltzmann's Entropy and Time's Arrow, Phys. Today **46** (9), 32 (1993).

очень вероятное. Такова была статистическая интерпретация Больцмана второго начала термодинамики.

6 СТАТФИЗИКА

Парадокс обратимости Лошмидта вызвал очень плодотворную дискуссию между Больцманом и Лошмидтом о втором законе термодинамики и побудил Больцмана выработать его статистическую интерпретацию.

Чтобы объяснить парадокс обратимости Больцман ввел фазовое пространство динамической системы, состоящей из N частиц. Он нашел, что весь объем $6N$ -мерного фазового пространства (каждая точка которого задает весь набор трехмерных координат и импульсов частиц системы) можно разделить на части, соответствующие фиксированным макросостояниям системы.

В работе 1877 озаглавленной “О соотношении между вторым законом механической теории теплоты и вероятностными расчетами в теореме о термическом равновесии”⁵, Больцман представляет вероятностное выражение для энтропии. Он смог показать, что энтропия S данного макросостояния пропорциональна объему $6N$ -мерного пространства Ω которое занимают соответствующие микросостояния N -частичной системы:

$$S \propto \log \Omega. \quad (11)$$

Обычно это записывают в обозначениях Макса Планка

$$S = k \log W, \quad (12)$$

здесь k – постоянная Больцмана, W – число число микросостояний, посредством которых реализуется данное макросостояние. Это соотношение Альберт Эйнштейн (1879–1955) назвал в 1905 гоу принципом Больцмана и оно легло в основу статистической механики. Оно не ограничено лишь случаем газа, как равенство (9), и верно для жидкостей и твердых тел. Принцип Больцмана можно получить из (11), если ввести объем элементарной ячейки в фазовом пространстве. Отсюда вытекает, что энтропия пропорциональна логарифму термодинамической вероятности W макросостояния, которая соотносится с числом его микроскопических реализаций. Макросостояния определяются малым числом макроскопических переменных – объемом, давлением, температурой. Две последние – результат усреднения микроскопических переменных системы, так что переход от микросостояний к макросостояниям является “огрублением” описания системы.

В больцмановской статистической интерпретации второй закон термодинамики носит не абсолютный, а вероятностный характер. Существование статистических флуктуаций в малых подсистемах было предсказано Больцманом, как на пример таких явлений он указывал на броуновское движение. Теория броуновского жвижения была разработана независимо Альбертом Эйнштейном в 1905 году и Марианом фон Смолучовским. Экспериментальная проверка их теоретических результатов Жаном Баптистом Перреном была важным доказательством существования молекул.

Термин статистическая механика был изобретен великим американским физиком Дж. Уиллардом Гиббсом (1839–1903) на встрече Американской Ассоциации

⁵L. Boltzmann: Sitzungsber. Kais. Akad. Wiss. Wien, Math. Naturwiss. Classe **76** (1877) 373–435.

по Развитию Науки в 1884 году, проходившей в Филадельфии.⁶ Это был один из тех редких случаев, когда Гиббс пришел на встречу за пределами New Haven. Он был профессором математической физики в Йельском Университете с 1871, хотя первые 9 лет работал без зарплаты. Лишь в 1880, когда он был на грани получения профессорства в Университете Джона Хопкинса, ему, наконец, предложили зарплату. Гиббс понял, что работы Максвелла и Больцмана рождают новую дисциплину, которая приложима к телам произвольной сложности, движущимся по законам механики и изучаемым. После 1884 года он формулирует основополагающие принципы статистической механики и в 1902 публикует их⁷

За основу Гиббс берет принцип сохранения объема фазового пространства, который занимает статистический ансамбль механической системы. Он рассматривает три типа ансамблей.

Так называемый микроканонический ансамбль Гиббса соответствует изолированной системе, энергия которой фиксирована. Больцман назвал такой ансамбль “эргодическим”.⁸ In this case each member of the ensemble corresponds to a different microstate and all microstates have the same probability.

Канонический ансамбль Гиббса соответствует системе, находящейся в контакте с тепловым резервуаром, имеющим фиксированную температуру. В этом случае энергия системы может флуктуировать вокруг некоторого среднего значения E . Если E_ν – энергия отдельной системы ансамбля с номером ν вероятность реализации такой системы P_ν пропорциональна экспоненциальному множителю $P_\nu \propto \exp(-\frac{E_\nu}{kT})$, который теперь часто называют больцмановским множителем.

В большом каноническом ансамбле Гиббса не только энергия, но и число частиц системы N_ν может флуктуировать вокруг некоторой средней величины N .

Если мы вводим плотность в $6N$ -мерном фазовом пространстве для ансамбля систем, состоящих из N частиц

$$\rho = \rho(\vec{x}_1, \vec{p}_1, \vec{x}_2, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N, \vec{x}_N, t) \quad (13)$$

энтропия Гиббса записывается в виде

$$S = -k \int_V d^3x_1 d^3x_2 \dots \int_{-\infty}^{\infty} d^3p_1 d^3p_2 \dots d^3p_N \rho \log \rho. \quad (14)$$

Если ввести конечный объем элементарной ячейки в фазовом пространстве, общее число микросостояний W становится счетным и все состояния могут быть пронумерованы индексом $\nu = 1, 2, \dots, W$. Выражение для энтропии принимает вид

$$S = -k \sum_{\nu} P_{\nu} \log P_{\nu} \quad \text{где} \quad \sum_{\nu} P_{\nu} = 1 \quad (15)$$

где P_{ν} – вероятность реализации исследуемого макросостояния. Равенство (15) не меняет вид, если рассматривается квантовая система с дискретными уровнями

⁶M.J. Klein: The Physics of J. Willard Gibbs in his Time, Phys. Today, Sept. 1990, p. 40.

⁷J. W. Gibbs: Elementary Principles in Statistical Mechanics. Developed with Especial Reference to the Foundation of Thermodynamics. Yale Univ. Press 1902.

⁸L. Boltzmann: Über die Eigenschaften monozyklischer und anderer damit verwandter Systeme. Crelles Journal **98** (1884) p.68–94, Über die mechanischen Analogien des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik. ibid **100** (1887) p. 201–212 and Vorlesungen über Gastheorie, II. Teil, J.A. Barth, Leipzig 1898, p. 89.

энергии. В 1927 году Джон фон Нейман (1903–1957) предложил способ определить равновесную функцию распределения P_ν . Для этого нужно использовать, что в равновесии энтропия в равенстве (15) имеет максимум, при этом вариации S по P_ν обращаются в ноль; вдобавок на систему наложены дополнительные ограничивающие условия, зависящие от того, какой ансамбль используется.

В микроканоническом ансамбле имеется единственное условие – сумма всех вероятностей должна быть равна единице. Если полное число состояний равно W , максимум энтропии реализуется, когда вероятности всех микросостояний равны $P_\nu = \frac{1}{W}$, так что равенство (15) превращается в (12).

В каноническом ансамбле тот факт, что энергия флуктуирует вокруг среднего значения E накладывает, кроме условия на нормировку вероятности, еще одно дополнительное условие

$$\sum_{\nu} P_{\nu} E_{\nu} = E . \quad (16)$$

В этом случае принцип максимума энтропии дает

$$P_{\nu} = \frac{\exp\left(-\frac{E_{\nu}}{kT}\right)}{Z} \quad \text{где} \quad Z = \sum_{\nu} \exp\left(-\frac{E_{\nu}}{kT}\right) \quad (17)$$

где T – абсолютная температура, а Z – статсумма (нормировочный множитель) в каноническом ансамбле.

В большом каноническом ансамбле дополнительные флуктуации числа частиц вокруг фиксированной средней величины N налагают, в дополнение к (16), условие

$$\sum_{\nu} P_{\nu} N_{\nu} - N = 0. \quad (18)$$

Чтобы учесть его явно при поиске максимума энтропии следует домножить это условие на множитель Лагранжа, добавить получившийся функционал к энтропии, и только затем варьировать ее по P_ν (как это всегда делается, если ищется максимум при наложенном дополнительном ограничении на варьируемые переменные). Таким способом получается функция распределения в большом каноническом ансамбле

$$P_{\nu} = \frac{\exp\left(\frac{\mu N_{\nu} - E_{\nu}}{kT}\right)}{\Xi} \quad \text{где} \quad \Xi = \sum_{\nu} \exp\left(\frac{\mu N_{\nu} - E_{\nu}}{kT}\right) \quad (19)$$

где μ – химпотенциал, а Ξ – статсумма большого канонического ансамбля.

Квантово-механическое обобщение формализма статистической физики сформулировал в 1927 году Джон фон Нейман, родившийся в Венгрии. Он ввел оператор плотности $\hat{\rho} = \rho(\hat{p}_1, \hat{x}_1, \dots, \hat{p}_N, \hat{x}_N, t)$ здесь шляпка подчеркивает операторный характер величины. Квантово-механическое обобщение равенства (14) имеет вид⁹

$$S = -k \text{Tr}(\hat{\rho} \log \hat{\rho}) \quad (20)$$

здесь Tr обозначает след матричного оператора. Если след выразить через собственные числа гамильтониана (предполагается, что спектр дискретный), выражение (20) принимает вид (15). Важным отличием квантовой статистики от классической является симметрия состояния при перестановке местами частиц, образующих

⁹J. v. Neumann: Göttinger Nachr. (1927) 273.

систему. В классическом случае состояние меняется, в то время как для идентичных квантовых частиц либо имеется антисимметрия (фермионы), либо симметрия (бозоны). Важным применением равенства (20) оказалось описание ферромагнетизма.

7 ПРОГРЕСС В НЕРАВНОВЕСКОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

Значительные усилия для обоснования и обобщения уравнения Больцмана были предприняты Н.Н.Боголюбовым в 1946 году.¹⁰ Отправной точкой при выводе уравнения Больцмана оказывается инвариантное относительно обращения времени уравнение Лиувилля, записанное для N – частичной функции распределения в фазовом пространстве, введенной в (13)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \{H, \rho\} \quad (21)$$

здесь $\{ \}$ – скобки Пуассона, а H – гамильтониан системы. Формула (21) выводится из классических уравнений движения и выражает закон сохранения вероятности в фазовом пространстве. Чтобы получить уравнение Больцмана, нарушающее инвариантность уравнений относительно обращения времени (в одном случае энтропия растет, а в другом убывает) требуется огрубление описания, которое осуществляется интегрированием по координатам и импульсам всех частиц кроме одной, так что получается одночастичная функция распределения $f \doteq f(\vec{x}, \vec{v}, t)$, введенная в уравнении (6).¹¹, а затем по координатам и импульсам всех частиц кроме двух (двухчастичная функция распределения) и т. д. Таким образом получается так называемая цепочка уравнений Б.Б.Г.К.И., названная так в честь Боголюбова, Борна, Грина, Кирквуда и Ивона, связывающая одночастичную функцию с двухчастичной, двухчастичную с трехчастичной и т. д. Затем следует перейти к пределу низкой плотности (так называемый предел Больцмана–Града) и принять гипотезу молекулярного хаоса для начального состояния рассматриваемой системы, которая дает возможность рассматривать n –частичную функцию распределения как произведение n одночастичных функций. Кроме того надо предполагать, что система достаточно большая, чтобы влияние стенок было пренебрежимо малым. Существует целый ряд такого рода выводов уравнения Больцмана, из которых я бы хотел упомянуть вывод О.Е. Ланфорда¹² и вывод итальянской группы.¹³ Вывод Лэндфорда справедлив только для небольшого временного интервала, итальянский вывод требует низких плотностей, так что столкновения между молекулами почти не происходят. Эти ограничения очень естественны, так как при высоких плотностях происходят скоррелированные столкновения, так сказать, “кольцевые столкновения” изображенные на рисунке 1, которые нарушают гипотезу молекулярного хаоса. При этом релаксация к равновесному состоянию замедляется. В

¹⁰N.N. Bogolyubov: J. Phys. (USSR) **10** (1946) 256.

¹¹См. например R. Jancel: Foundations of Classical and Quantum Statistical Mechanics, English translation ed. D. Ter Haar, Pergamon Press, Oxford 1969.

¹²О.Е. Lanford: Time Evolution of Large Classical Systems, in Dynamical Systems, Theory and Application, edited by J. Moser, Springer, Berlin, 1975.

¹³R. Illner and M. Pulvirenti: Global Validity of the Boltzmann Equation for Two- and Three-Dimensional Rare Gas in Vacuum: Erratum and Improved Result, Commun. Math. Phys. **121** (1989) 143–146.

компьютерном моделировании газа, состоящем из твердых сферических частиц (что часто называют “ралаксационными экспериментами” можно изучать приближение одночастичной функции к равновесию. Альдер и Вайнрайт впервые провели такие исследования в 1958 году.¹⁴ Недавно такие эксперименты проводились в Венском Университете.¹⁵ Следуя аналитическим методам Боголюбова было получено модифицированное уравнение Больцмана вида

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{x}} + J(ff) + K(fff) + L(ffff) + \dots \quad (22)$$

где $J(ff)$ содержит вклад двухчастичных столкновений, $K(fff)$ – трехчастичных, $L(ffff)$ – четырехчастичных и т. д. Решение этого обобщенного уравнения Больцмана методом Энского-Чепмана приводит к вириальному разложению для вязкости

$$\eta(n, T) = \eta_0(T) + n\eta_1(T) + n^2\eta_2(T) + \dots \quad (23)$$

которое представляет из себя степенной ряд по плотности n с независимыми от температуры коэффициентами. Для высоких же плотностей, оказывается, благодаря “кольцевым столкновениям” интегралы $K(fff)$ и $L(ffff)$ начинают расходиться, и чтобы ввести длину свободного пробега требуется вводить некоторое обрезание. Исправленное вириальное разложение для вязкости теперь содержат логарифмические по плотности n члены:¹⁶

$$\eta(n, T) = \eta_0(T) + n\eta_1(T) + n^2 \ln n \eta'_2(T) + n^2\eta_2(T) + \dots \quad (24)$$

8 ПЛОТНЫЕ ЖИДКОСТИ

С появлением мощных компьютеров ресурсоемкие компьютерные эксперименты для плотных жидкостей, частицы которых являются твердыми сферами, непрерывно проводятся уже больше 20 лет.¹⁷ Такими методами, а также с помощью теоретического анализа, были определены две особенно существенные последовательности столкновений в этой модели. Это последовательность “клеточная диффузия”, представленная на рисунке 2 и “вихревая диффузия” (см. рис. 3). В “клеточной диффузии” частицы как бы пойманы в клетку из окружающих частиц, так что они совершают несколько столкновений с соседями, пока не находят дырку и не выскакивают. Это ведет к значительному изменению в зависимости вязкости от объема для плотной жидкости (см. рис. 4¹⁸. Важность этого обсуждалась Шеппером и Коэном в 1980 году¹⁹ В “вихревой диффузии” частицы с высокой энергией создают вихри, словно макроскопические сферыдвигающиеся в жидкости, см. рис. 3. Именно этот тип столкновений был открыт Альдером и Вайнрайтом

¹⁴B.J. Alder and T. Wainwright, in Transport Processes in Statistical Mechanics, edited by I. Prigogine, Wiley-Interscience, New York, 1958.

¹⁵Ch. Dellago and H.A. Posch: Mixing, Lyapunov instability, and the approach to equilibrium in a hard sphere gas, Phys. Rev. **E 55** (1997) R9.

¹⁶См., например, E.G.D. Cohen: Kinetic Theory: Understanding Nature through Collisions, in Thermodynamics and Statistical Physics – Teaching Modern Physics, ed. M.G. Velarde and F. Cuadros, World Scientific, 1995.

¹⁷W.W. Wood, in Fundamental Problems in Statistical Mechanics, ed. E.G.D. Cohen, North-Holland Pub., Amsterdam 1975.

¹⁸I.M. de Schepper, A.F.E.M. Haffmans and J.J. van Loef: J. Stat. Phys. **57** (1989) 631.

¹⁹I.M. de Schepper and E.G.D. Cohen: Phys. Rev. **A 22** (1980) 287; J. Stat. Phys. **27** (1982) 223.

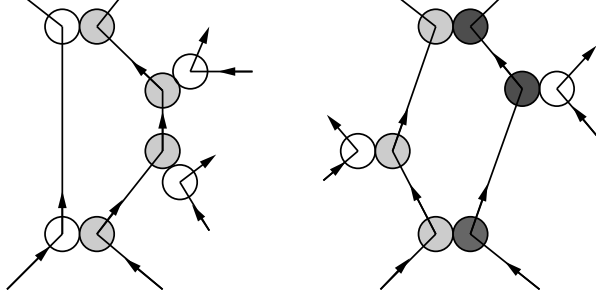


Рис. 1: Пример скоррелированного четырехчастичного “кольцевого столкновения”.

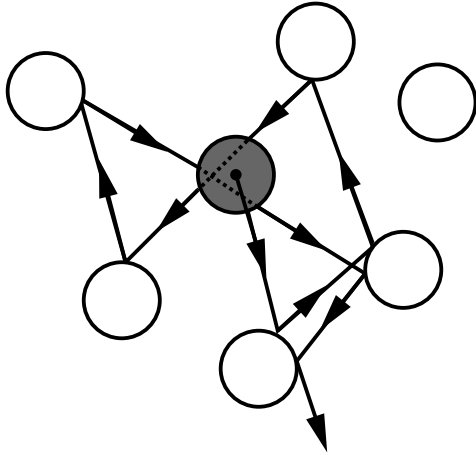


Рис. 2: Пример скоррелированной последовательности столкновений типа “клеточной диффузии”.

в 1968 году.²⁰ и именно он влияет на поведение системы при больших временах на расстояниях порядка 25 длин свободного пробега. Упомянутые типы столкновений представляют собой поправки к уравнению Больцмана для плотных жидкостей и дают возможность лучше понять поведение плотных жидкостей с точки зрения микроскопических столкновений.

9 БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарит профессора Х.А. Поша за полезные замечания при прочтении работы.

²⁰B.J. Alder and T.E. Wainright: Phys. Rev. **A1** (1979) 18.

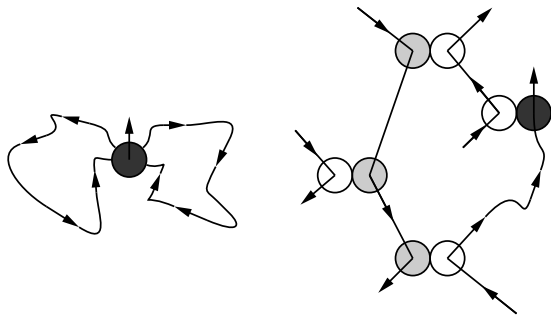


Рис. 3: Пример скоррелированной последовательности столкновений типа “вихревой диффузии”. (а) Двухвихревое кольцо. (б) Левый вихрь более детально.

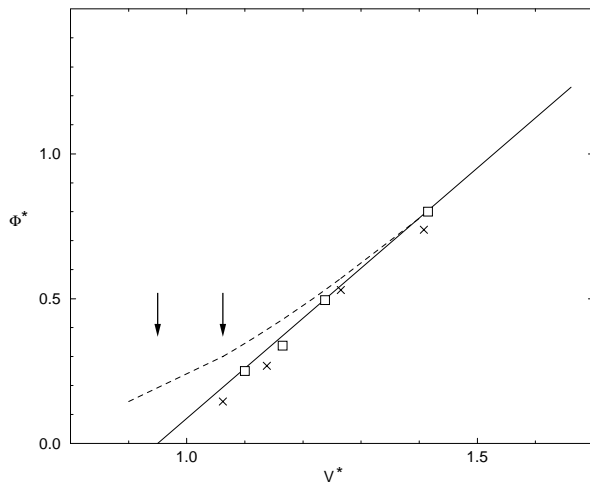


Рис. 4: Редуцированная текучесть $\phi^* = \frac{\eta_0}{\eta}$ (обратная вязкость η^{-1} , домноженная на вязкость при низких плотностях) для модели твердых сфер, как функция редуцированного объема V^* , представляющий собой объем системы, поделенный на суммарный объем твердых сфер. Пунктир представляет ϕ^* , соответствующую классической теории Энского, а сплошная линия – теорию связанных мод (mode coupling theory), принимающую во внимание также “клеточную диффузию”. Квадратики и крестики - результаты компьютерного эксперимента.