

УДК 532

СТАТИСТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА И СТРУКТУРА ЖИДКОСТИ

Г.А. Мартынов

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва
E-mail: g2302@migmail.ru

Статья поступила 14 марта 2013 г.

При аксиоматическом подходе к построению статистической механики в основу теории кладутся уравнения движения классической механики (уравнения Гамильтона). Так как эти уравнения неустойчивы по отношению к начальным условиям, они через время $\tau \approx 10^{-12}$ с порождают хаос в системе атомов и молекул. Этот хаос может описываться только законами теории вероятностей. Законы этой теории вводятся в статистическую механику в качестве второго постулата. Но для того, чтобы оба постулата (т.е. уравнения Гамильтона и законы теории вероятностей) были совместны друг с другом, надо наложить на систему около полутора десятков дополнительных требований, детально определяющих ту модель вещества, которая лежит в основе теории. В настоящем сообщении анализируются только те ограничения, которые накладывает теория вероятностей. Главные из них: переход к термодинамическому пределу, условие ослабления корреляций и короткодействующий характер потенциала взаимодействия. Сформулированная на основе этих ограничений модель вещества представляет собой сплошную среду, в которой выделяется корреляционная сфера малого радиуса $R \approx 10^{-7}$ см (физическая точка), погруженная в бесконечный термостат, частицы которого ведут себя как идеальный газ по отношению к частицам, образующим корреляционную сферу. При этом все макроскопические параметры вещества в данной физической точке определяются состоянием корреляционной сферы. Сформулированная таким образом модель определяет макро- и микроскопическую структуру вещества и, в конечном счете, приводит к уравнениям термодинамики и гидродинамики.

Ключевые слова: статистическая механика, аксиоматический подход, корреляционная сфера, структура жидкости.

АНСАМБЛЬ КОПИЙ ГИББСА

Все макроскопические тела состоят из миллиардов и миллиардов атомов и молекул, движущихся по законам классической механики. Поскольку мы считаем, что все частицы одинаковы, постольку безразлично, кто из них окажется в данной точке системы; важно, сколько таких частиц будет в этой точке и с какой скоростью они движутся. Казалось бы, ответ на эти вопросы должна дать классическая механика, позволяющая рассчитывать траектории движения частиц. Но уравнения механики неустойчивы по отношению к начальным условиям: ничтожно малая ошибка в определении начальных условий уже через $\tau \approx 10^{-11} \div 10^{-12}$ с (τ — время хаотизации) приводит к тому, что ошибка в определении координат частиц становится бесконечно большой (см. [1, 2]). Поэтому рассчитать методами классической механики, сколько и когда

в данной точке системы появится частиц, невозможно*. Тем не менее мы всегда можем оценить *вероятность* их появления в данной точке системы. Именно эти вероятности и рассматриваются в статистической механике.

Переход от дискретного описания динамических систем к вероятностному описанию кардинально меняет ту модель макроскопических тел, которая лежит в основе классической механики. Обычно когда мы говорим об атомарном строении вещества, мы мысленно отождествляем макроскопическое тело с дискретным набором частиц (атомов или молекул), движущихся в пространстве по заданным траекториям. Именно эта модель лежит в основе классической механики. В отличие от этого статистическая механика оперирует не отдельными частицами, а *вероятностями* их появления в различных точках пространства. А так как эти вероятности размыты в пространстве и времени, им соответствует представление о веществе как о некотором сплошном теле (*модель сплошной среды*). В этой модели нет ни частиц, ни столкновений между ними, ни каких-либо других характеристик движения отдельных атомов и молекул (например, длины свободного пробега и т.д.) — есть только вероятности, которые плавно меняются от точки к точке. Но как же вводятся эти вероятности в статистическую механику?

Эргодическая гипотеза (см. [1]). Как известно, для того чтобы рассчитать вероятность, надо провести $N \approx \infty$ измерений и зафиксировать в каждом из них значение координаты и скорости каждой из частиц. Долгое время считалось, что подобные (конечно, мысленные) измерения необходимо проводить над одной и той же системой, но в разные моменты времени. Другими словами, предполагалось, что мы должны раз за разом определять (точнее — рассчитывать с помощью уравнений классической механики) координаты частиц данного тела, а затем усреднять полученные таким образом значения по времени. Однако реализовать подобный способ определения средних величин невозможно просто потому, что мы в принципе не можем рассчитать те траектории, по которым движутся частицы — эти траектории непредсказуемы. Кроме того, при таком подходе невозможно отличить системы, находящиеся в состоянии термодинамического равновесия, от неравновесных систем, ибо и в том, и в другом случае движение частиц по траекториям подчиняется одним и тем же законам.

В отличие от этого Гиббс предложил проводить усреднение (конечно, также мысленно) всех величин не вдоль траектории, а по ансамблю копий данной системы. При этом под копией он понимал такую систему, *макроскопическое* состояние которой в точности идентично состоянию исходного оригинала, а ее *микроскопическое* состояние (т.е. координаты отдельных частиц в фазовом пространстве) могут отличаться от оригинала сколь угодно сильно. Имея ансамбль, состоящий из $N = \infty$ копий, можно (конечно, тоже мысленно) в один и тот же момент времени произвести $N = \infty$ измерений координат и импульсов всех N частиц каждой копии и затем определить искомую вероятность данного микроскопического состояния. Повторяя последовательно эту операцию раз за разом, можно проследить эволюцию макроскопической системы во времени. Найденные таким образом вероятности называются средними по ансамблю. Но сразу подчеркнем, что реально следить за траекториями отдельных частиц таким образом невозможно. Действительно, в одной копии частица 1 может оказаться в одной точке пространства, в другой копии — в другой точке, и т.д. И двигаться они будут в разных направлениях и с разными скоростями. Это еще раз подчеркивает, что в статистической теории Гиббса понятия "траектории" не существует.

Долгое время казалось, что для обоснования статистической механики Гиббса необходимо доказать эквивалентность средних по времени и средних по ансамблю (предположение о равенстве тех и других называется эргодической гипотезой). При этом (возможно — неявно) считалось, что усреднение по времени является единственно правильным, так как оно проводится с тем самым телом, свойства которого мы собираемся исследовать; подход же Гиббса, основанный на рассмотрении каких-то мифических копий, считался недостаточно строгим. Но при ак-

* Это утверждение на первый взгляд противоречит всей идеологии компьютерного моделирования методом молекулярной динамики, с помощью которой, казалось бы, всегда можно рассчитать траектории частиц. На самом деле те траектории, которые рассчитываются таким методом, являются некоторыми средними, имеющими малое отношение к реальным траекториям частиц.

сиоматическом построении теории доказательство эргодической гипотезы становится ненужным. Действительно, в основу любой теории всегда кладутся постулаты, которые принимаются без доказательств. Правильность их проверяется тем, насколько следствия этих постулатов оказываются логически непротиворечивыми и, что еще важнее, насколько предсказания этой теории совпадают с данными эксперимента. Теория Гиббса блестяще выдержала эти испытания. А последовательной статистической механики, основанной на идее усреднения по времени, создать так и не удалось. Однако это не означает, что эргодическая гипотеза вообще бесполезна.

В настоящее время статистическая теория жидкостей отождествляется скорее не с теорией Гиббса, а с данными молекулярной динамики. В молекулярной же динамике рассчитываются именно траектории частиц (правда, не реальные, а усредненные). Найденные по этим траекториям средние значения параметров могут совпадать с результатами, полученными в теории Гиббса, только в том случае, если справедлива эргодическая гипотеза. Другими словами, эргодическая гипотеза нужна не столько для обоснования теории Гиббса, сколько для обоснования возможности использования в статистической механике результатов, полученных методами молекулярной динамики. Огромное число расчетов подтвердило эквивалентность обоих подходов. Таким образом, средние, полученные при анализе тех "квазитраекторий", которые рассчитываются в молекулярной динамике, безусловно, имеют физический смысл (но они заведомо не совпадают с реальными траекториями частиц).

Теория Гиббса. Введение "средних по ансамблю" фактически предопределяет всю структуру статистической механики — она становится "двухэтажной": на верхнем этаже господствуют макроскопические закономерности, на нижнем — микроскопические. Эти закономерности качественно отличны друг от друга. На верхнем этаже система, как правило, ведет себя детерминированным образом (например, теплоемкость воды всегда одна и та же независимо от того, возьмем ли мы ее из Тихого или Атлантического океана), тогда как на нижнем этаже все случайно, непредсказуемо. Поэтому состояние вещества на макроуровне описывается детерминированными законами термодинамики и гидродинамики*. В отличие от этого на микроуровне все процессы управляются стохастическими закономерностями статистической механики. При этом между этажами существует жесткая однозначная связь, поскольку и уравнения термодинамики, и уравнения гидродинамики на верхнем этаже, и уравнения статистической механики на нижнем этаже описывают одну и ту же систему. Такая связь может возникнуть только в том случае, если детерминированные закономерности верхнего этажа являются однозначным следствием тех стохастических процессов, которые протекают на нижнем этаже.

Условие совместимости уравнений, описывающих состояние верхнего и нижнего этажей, накладывает на теорию определенное ограничение. Из теории процессов переноса известно, что уравнения гидродинамики и диффузии, описывающие эти процессы на верхнем этаже, являются *локальными*, поскольку они имеют смысл законов сохранения массы, импульса и энергии в *физической точке*. Эта точка должна удовлетворять двум условиям: с одной стороны она должна быть достаточно малой по сравнению с размерами всей макроскопической системы, а с другой — она должна быть достаточно большой по сравнению с размерами атомов и молекул для того, чтобы можно было применять к ней макроскопические законы сохранения. Соответственно, и статистическая механика, которую мы собираемся построить на основе уравнений классической механики, также должна содержать две характерные длины: микроскопическую R , определяющую размеры физической точки, и макроскопическую длину L , определяющую размеры всей системы. При этом, конечно, должно выполняться условие $R \ll L$. А это, в свою очередь, означает, что в статистической теории должен существовать малый параметр $\varepsilon_r = R/L$.

На первый взгляд система уравнений механики (уравнений Гамильтона) никаких двух длин не содержит. Поэтому, казалось бы, выделение в ней физической точки невозможно.

* Уравнения гидродинамики, описывающие процессы, протекающие в сплошной среде, подобно уравнениям обычной механики, описывающим процессы перемещения дискретных тел, могут иметь как устойчивые, так и неустойчивые решения (турбулентность). В данном случае речь идет только об устойчивых (ламинарных) течениях.

Но анализ траекторий молекулярной динамики показал, что если потенциал взаимодействия удовлетворяет условию $R_\Phi \ll L$, где R_Φ — расстояние, на котором этот потенциал обращается в ноль, вокруг каждой частицы возникает корреляционная сфера микроскопически малых размеров $R \approx 10^{-7}$ см, погруженная в термостат, имеющий макроскопические (т.е. бесконечные с микроскопической точки зрения) размеры. Естественно отождествить корреляционную сферу статистической механики с физической точкой макроскопических теорий.

Управляющие параметры. Отметим еще одно следствие выбранного способа определения средних величин. Как известно, на макроуровне состояние жидкости описывается уравнениями термодинамики и гидродинамики, имеющими смысл локальных законов сохранения массы, импульса и энергии*. Поэтому, когда мы говорим, что макроскопическое состояние всех копий ансамбля Гиббса одинаково, мы тем самым неявно предполагаем, что все копии характеризуются одними и теми же термодинамическими или гидродинамическими параметрами. Число таких *управляющих* параметров системы равно трем, что соответствует трем законам сохранения (массы, импульса и энергии). Это плотность частиц $\rho(\mathbf{r}, t)$ (закон сохранения числа частиц), температура $\theta(\mathbf{r}, t)$ (закон сохранения энергии) и скорость течения жидкости $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ (закон сохранения импульса). Для того чтобы макроскопическое состояние всех копий совпадало, их управляющие параметры должны иметь одно и то же значение, причем во всех точках системы \mathbf{r} и в любой момент времени t . Этого достаточно для того, чтобы *все* макроскопические параметры вещества всех копий были одинаковы. В состоянии термодинамического равновесия, параметры которого не зависят от времени, число управляющих параметров сокращается до двух, так как в этом случае скорость течения жидкости $\mathbf{v} \equiv 0$.

Наличие управляющих параметров, однозначно определяющих состояние вещества на макроуровне, автоматически предполагает, что те же параметры должны определять состояние вещества и на микроуровне. Действительно, если бы это было не так, между верхним и нижним этажом не было бы никакого соответствия. Таким образом, модель Гиббса неявно утверждает, что ρ , θ , \mathbf{v} являются именно теми параметрами, которые управляют хаосом на нижнем этаже.

Итак, усреднение по ансамблю копий Гиббса эквивалентно построению "двухэтажной" теории. При этом на верхнем, макроскопическом этаже состояние системы определяется тремя детерминированными законами сохранения, определяющими значения трех управляющих параметров ρ , θ , \mathbf{v} , которые, в свою очередь, управляют хаотическими процессами, протекающими на нижнем, микроскопическом этаже. Одновременно усреднение по ансамблю копий предполагает локальный характер теории и, как следствие, наличие малого — или, скорее, сверхмалого — параметра $\varepsilon_r \approx 10^{-7}$. Как мы увидим, именно эта модель естественным образом возникает в статистической механике.

В дальнейшем будем всегда предполагать, что все вероятности, с которыми мы будем иметь дело, получены путем усреднения по ансамблю копий Гиббса.

ВЕРОЯТНОСТНОЕ ОПИСАНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

N -частичная функция распределения. Итак, предположим, что замкнутая изолированная система состоит из N одинаковых частиц, совершающих хаотическое (тепловое) движение внутри фиксированного объема V (V — объем ящика, вмещающего систему). Будем также считать, что значения N и V заданы и, следовательно, нам известна средняя (по всей системе) плотность частиц $\rho_0 = N/V = \text{const}$ (которая, вообще говоря, может отличаться от локальной плотности $\rho(\mathbf{r}, t)$ в точке \mathbf{r} сколь угодно сильно). Наша задача заключается в описании эволюции такой системы методами теории вероятностей.

С этой целью введем представление о N -частичной функции распределения $G_{1,\dots,N} = G_{(N)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i, t)$, определяющей вероятность нахождения частицы 1 в точке $\mathbf{x}_1 = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1\}$ фазового

* Термин "локальный" указывает на то, что уравнения гидродинамики описывают состояние вещества только внутри физической точки, т.е. внутри корреляционной сферы. В отличие от этого термин "глобальный", которым мы будем широко пользоваться, указывает на то, что данная величина характеризует состояние сразу всей макроскопической системы.

пространства, частицы 2 в точке $\mathbf{x}_2 = \{\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2\}$ и т.д. в момент t . Как и всякая вероятность, эта функция должна удовлетворять условию нормировки

$$\int_V \frac{d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N}{V^N} \int_{-\infty}^{+\infty} G_{(N)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i, t) \frac{d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N}{P^{3N}} = \frac{1}{V^N} \int_V \tilde{G}_{(N)}(\mathbf{r}_i, t) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N = 1, \quad (1)$$

где V^N и P^{3N} — нормировочные константы по координатам и импульсам. Функция $\tilde{G}_{(N)} = \int_{-\infty}^{+\infty} G_{(N)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i, t) \frac{d\mathbf{p}_1, \dots, d\mathbf{p}_N}{P^{3N}}$ отличается от $G_{(N)}$ только тем, что в ней уже проведено интегрирование по импульсам. Введение нормировочных констант в (1) необходимо потому, что вероятности $G_{(N)}$ и $\tilde{G}_{(N)}$ являются безразмерными величинами, тогда как интегрирование в (1) ведется по величинам, имеющим размерность (т.е. по векторам \mathbf{r} и \mathbf{p}).

Условию нормировки можно придать более наглядный смысл. Умножая левую и правую части (1) на N , получим

$$\int_V \rho_0 \tilde{G}_{(1)}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = N, \quad (2)$$

где $\tilde{G}_{(1)}(\mathbf{r}_1, t)$ — одночастичная функция распределения (т.е. функция, зависящая от координат и импульсов всего одной частицы)

$$\tilde{G}_{(1)}(\mathbf{r}_1, t) = \frac{1}{V^{N-1}} \int_V \tilde{G}_{(N)}(\mathbf{r}_i, t) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (3)$$

Очевидно, что стоящее в (2) под знаком интеграла произведение

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \rho_0 \tilde{G}_{(1)}(\mathbf{r}, t) \quad (4)$$

имеет смысл локальной плотности вещества в точке \mathbf{r} в момент t .

Аналогичным образом можно ввести представление о l -частичных функциях распределения

$$\tilde{G}_{1, \dots, l} \equiv \tilde{G}_{(l)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l; t) = \frac{1}{V^{N-l}} \int_V \tilde{G}_{(N)} d\mathbf{r}_{l+1}, \dots, d\mathbf{r}_N, \quad l = 1, 2, 3, \dots, \quad (5)$$

определяющих условную вероятность нахождения частицы 1 в точке фазового пространства $\mathbf{x}_1 = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1\}, \dots$, частицы l — в точке $\mathbf{x}_l = \{\mathbf{r}_l, \mathbf{p}_l\}$ при произвольном положении остальных $N-l$ частиц системы (по координатам последних проводится интегрирование).

Согласно (1), все l -частичные функции распределения $\tilde{G}_{(l)}$, $l = 1, 2, \dots, N$ должны удовлетворять условиям нормировки $\int_V \tilde{G}_{(l)} \frac{d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_l}{V^l} = 1$. Интегрируя одночастичную функцию распределения $\tilde{G}_{(1)}(\mathbf{r}_1, t)$ по координатам первой частицы, возводя получившееся выражение в степень l и вычитая его из условия нормировки для функции $\tilde{G}_{(l)}$, получим

$$I_{(l)} = \frac{1}{V^l} \int \left(\tilde{G}_{1, \dots, l} - \prod_{i=1}^l \tilde{G}_i \right) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_l = 0.$$

Эти равенства должны выполняться при любых потенциалах взаимодействия между частицами, при любых плотностях и температурах и при любом — равновесном или неравновесном (с макроскопической точки зрения) — состоянии системы. Так как таких состояний бесконечное множество, равенство $I_{(l)} = 0$ возможно только при условии, что подынтегральное выражение тождественно равно нулю, т.е. если

$$G_{1, \dots, l} = \prod_{i=1}^l G_{(1)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i, t). \quad (6)$$

Формула Максвелла. Таким образом, вероятность $G_{(l)}$, описывающая состояние группы $l = 2, 3, \dots, N$ частиц, оказывается равной произведению вероятностей $G_{(1)}$. А это, как известно, означает, что события являются независимыми. Такая независимость возможна только в том случае, когда частицы не взаимодействуют между собой. Поэтому введенная ранее вероятность $G_{(N)}$ описывает состояние идеального газа невзаимодействующих частиц, не зависящее от времени t (если частицы не взаимодействуют, то в замкнутой изолированной системе не существует такой силы, которая могла бы изменить их состояние). Не может зависеть состояние динамической системы и от координаты \mathbf{r} , поскольку по определению в ней нет выделенных точек. Поэтому плотность частиц в этом приближении также должна быть всюду одной и той же и равной $\rho_0 = N/V$. Но, конечно, устранить зависимость $G_{(1)}$ от скорости движения частицы \mathbf{v} невозможно, так как по определению все частицы системы совершают хаотическое тепловое движение. Поэтому в идеальном газе одночастичная функция распределения $G_i = G_{(1)}(\mathbf{p}_i)$ должна зависеть от импульса частицы $\mathbf{p}_i = m\mathbf{v}_i$.

Положим $G_{(1)} = A \exp(-\psi^*(p))$ и рассмотрим сначала состояние динамической системы в отсутствии внешнего поля $\Phi_{(1)}$. Так как одночастичная функция распределения $G_{(1)}$ определяет физическое состояние идеального газа, ее величина, согласно принципу относительности Галилея, не может зависеть от скорости \mathbf{v}_0 движения сосуда, вмещающего данную систему как целое. В частности, она не должна меняться при замене \mathbf{v}_0 на $-\mathbf{v}_0$. Это возможно только в том случае, если $\psi^* = \frac{1}{2}[\psi(\mathbf{p}) + \psi(-\mathbf{p})]$ — четная функция импульса, зависящая только от p^2 .

Перейдем теперь от той лабораторной системы координат, в которой система покоится, к новой инерциальной системе, движущейся по отношению к первой со скоростью $\mathbf{v}_0 = \text{const}$. В этом случае импульс данной частицы по отношению к этой новой системе координат будет равен $\mathbf{p}_i = \mathbf{p}_i^* + \mathbf{p}_0$, где \mathbf{p}_0 — та часть импульса, которая возникла из-за движения системы как целого. Следовательно,

$$\psi(\mathbf{p}) + \psi(-\mathbf{p}) = a_2(p^2 + p_0^2) + a_4(p^4 + 6p^2 p_0^2 + p_0^4) + \dots$$

Это выражение содержит смешанные члены типа $p^{2k} p_0^{2m-2k}$. Наличие таких членов несовместимо с принципом относительности Галилея, поскольку при их сохранении возникает зависимость G_i от \mathbf{v}_0 . Поэтому коэффициенты a_{2m} при произведениях $p_i^{2k} p_0^{2m-2k}$ в ψ_i должны равняться нулю при $m \geq 2$. Остается только член с a_2 , и, следовательно,

$$G_i = A \exp(-a_2 p_i^2) \exp(-a_2 p_0^2). \quad (7)$$

В этом выражении показатель первой экспоненты определяет кинетическую энергию данной частицы, измеренную в лабораторной системе координат, жестко связанной с сосудом, вмещающим систему, а показатель второй экспоненты — ту дополнительную энергию, которую приобретает каждая частица системы в результате движения этой системы как целого. Из теории вероятностей следует, что если вероятность данного сложного события равна произведению вероятностей двух других событий, то последние независимы друг от друга. В данном случае это означает, что внутреннее состояние системы, описываемое формулой $\exp(-a_2 p_i^2)$, не зависит от того, с какой скоростью $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$ эта система движется (что и составляет смысл принципа относительности Галилея). А так как нас интересует только внутреннее состояние системы, то без ограничения общности можно положить $p_0 = 0$ и $G_i = A \exp(-a_2 p_i^2)$. Подставляя это выражение в условие нормировки (1) и в закон сохранения энергии $e = \int_0^\infty \frac{p^2}{2m} G_{(1)}(p^2) dp$,

получим распределение Максвелла

$$G_{(1)}(p) = \frac{1}{(2\pi m\theta)^{3/2}} \exp(-p^2 / 2m\theta), \quad (8)$$

где $\theta = \overline{p^2 / 2m}$ — среднее значение кинетической энергии теплового движения частиц, т.е. температура. Очевидно, что температура идеального газа должна быть постоянной по всему объему системы, так как $G_{(1)}(p)$ от \mathbf{r} не зависит.

Таким образом, оказывается, что исходная вероятность $G_{(N)}$ описывает только весьма специфическое состояние идеального газа не взаимодействующих между собой частиц. Правда, это состояние не зависит от того, как взаимодействуют частицы друг с другом. Поэтому оно является универсальным. Но как возникает подобное состояние? И почему введенная нами исходная вероятность, которая, казалось бы, должна описывать все свойства вещества, не определяет их индивидуальные особенности?

Как возникает хаос? Формулы Максвелла не содержат потенциала взаимодействия. Поэтому, казалось бы, они описывают газ не взаимодействующих (между собой) частиц. Но как тогда объяснить механизм возникновения хаоса?

Состояние хаоса, описываемого формулами Максвелла, можно создать или "рукотворным" образом, задав в момент $t = 0$ произвольные начальные условия, или считать, что хаос возникает сам собой. Если исходить из первого предположения, становится непонятным, почему состояние хаоса всегда описывается одними и теми же формулами, не зависящими от начальных условий? Ведь в начальный момент мы можем задать, например, такое состояние, при котором, скажем, половина частиц будет обладать одной скоростью, а другая половина — другой. И если частицы не взаимодействуют друг с другом, подобное распределение по скоростям должно сохраниться навеки. Однако максвелловский хаос возникает всегда и во всех системах, причем независимо от начальных условий. Такая независимость возможна только в том случае, если хаос возникает самопроизвольно в результате каких-то процессов, протекающих внутри самой замкнутой изолированной системы.

Чтобы понять, как это происходит, предположим, что система при $t < 0$ была открытой для внешних воздействий. В этом случае мы с помощью внешней силы можем сформировать в ней любые начальные условия, вообще говоря, отличные от распределения Максвелла. Затем в момент $t = 0$ мы "закрываем" систему и предоставляем ей эволюционировать по собственным законам. После этого в результате столкновений частиц и обмена энергией между ними в каждой отдельной точке \mathbf{r} системы возникает хаос, который описывается локальной формулой Максвелла. Как показывает численный эксперимент, это происходит чрезвычайно быстро — за время порядка $t = \tau \approx 10^{-11} \div 10^{-12}$ с (τ — время хаотизации). Но при этом *локальная* плотность $\rho(\mathbf{r}, t)$ и локальная температура $\theta(\mathbf{r}, t)$ могут оказаться разными в разных точках системы (они определяются теми макроскопическими начальными условиями, которые мы задали при $t = 0$). В этом случае состояние системы будет меняться до тех пор, пока при $t = T$ в системе не установится полное *глобальное* равновесие, при котором плотность и температура станут одинаковыми во всех точках системы (T — время релаксации системы к состоянию равновесия). Именно это состояние *термодинамического* (глобального) равновесия и описывается формулами Максвелла. Но для того чтобы при $0 < t < T$ состояние системы могло самопроизвольно меняться, необходимо существование силы, которая меняла бы скорости частиц. Такая сила может возникнуть только в результате взаимодействия частиц друг с другом — других источников силы в замкнутой изолированной системе нет. Поэтому для того, чтобы объяснить механизм установления максвелловского хаоса, необходимо сначала учесть взаимодействие частиц между собой, а затем предположить, что после достижения термодинамического равновесия это взаимодействие перестает влиять на состояние системы — иначе объяснить механизм возникновения идеального газа "не взаимодействующих" частиц невозможно. Но как учесть это взаимодействие в развитой выше теории?

Системы взаимодействующих частиц. Теперь остается только ответить на второй вопрос: почему введенная нами вероятность $G_{(N)}$ не описывает индивидуальные особенности вещества? Очевидно, потому, что в ней не учитываются потенциалы взаимодействия между частицами. Но как их ввести в теорию?

Предположим, что частица 1 в момент t находится в точке \mathbf{r}_1 . Будем считать, что эта частица взаимодействует с окружающими ее частицами i с потенциалом $\Phi_{1i} \equiv \Phi(r_{1i})$, который обращается в нуль на расстоянии $r_{1j} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_j| = R \approx 10^{-7}$ см. В этом случае внутри сферы радиуса R равенство $G_{1,\dots,l} = \prod_{i=1}^l G_i$ будет нарушено, тогда как вне ее оно по-прежнему будет справедливо.

В результате нормировочные интегралы примут вид

$$I_l = \int_{V_0} \frac{d\mathbf{r}_1, \dots, d\mathbf{r}_l}{V^l} \int_0^\infty \left(G_{1,\dots,l} - \prod_{i=1}^l G_i \right) \frac{d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_l}{\mathbf{p}^{3l}} = 0. \quad (9)$$

Эти выражения отличаются от предыдущих только тем, что в них интегрирование ведется не по бесконечному, а по ограниченному объему V_0 ; вне этого объема подынтегральное выражение тождественно равно нулю, так как там выполняется условие $G_{1,\dots,l} = \prod_{i=1}^l G_i$.

В дальнейшем будем называть тот малый объем системы V_0 , внутри которого нарушается условие (9), корреляционной сферой, а весь остальной объем системы — термостатом. Очевидно, что положение частиц, находящихся внутри корреляционной сферы, коррелировано с состоянием "центральной" частицы, так как все частицы при $r < R$ взаимодействуют с "центральной" частицей. В то же время корреляция между состоянием "центральной" частицы и частицами термостата отсутствует, так как последние находятся слишком далеко от нее. Поэтому состояние термостата и корреляционной сферы не зависят друг от друга (независимые события) и, следовательно,

$$G_{(l)} = G_{(l)}(\dots, \mathbf{r}_i, \dots; \dots, \mathbf{p}_i, \dots; t) \prod_{j=1}^l G_{(1)}(\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j, t), \quad (10)$$

где функция $G_{1,\dots,l}$ описывает распределение плотности частиц внутри корреляционной сферы.

Следствия полученных формул. Из формул (9) и (10) следует ряд далеко нетривиальных следствий.

1. Условие $I_l = 0$ в (9) можно удовлетворить двумя способами: или положив интеграл \int_{V_0} равным нулю, или считая множитель $1/V^l$, стоящий перед интегралом, равным нулю (т.е. предположив, что $V = \infty$). Первый случай не представляет интереса, так как он возвращает нас к модели идеального газа. Поэтому в дальнейшем будем считать, что интеграл \int_{V_0} всегда конечен, а условие $I_l = 0$ выполняется за счет обращения объема системы V в бесконечность. Это, в свою очередь, накладывает на систему ряд ограничений.

2. Поскольку плотность системы $\rho_0 = N/V$ задана, переход к пределу $V = \infty$ в (9) автоматически означает замену $V \approx 10^{23}$ на $V = \infty$. Поэтому в статистической механике, описывающей состояние системы взаимодействующих друг с другом частиц, всегда предполагается, что все вероятности вычисляются в так называемом *термодинамическом пределе*

$$N, V \rightarrow \infty, \quad \rho_0 = N/V = \text{const}. \quad (11)$$

3. Для того чтобы интеграл $\int_{V_0} \prod_i G_i (G_{(l)} - 1) d\mathbf{r}_1, \dots, d\mathbf{r}_l d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_l$ в (9) имел конечное значение, надо предположить, что разность $G_{1,\dots,l} - 1$, стоящая под знаком интеграла, достаточно быстро стремится к нулю с удалением от центра корреляционной сферы. Другими словами, на функции распределения $G_{(l)}$ надо наложить *условия ослабления корреляций*, согласно которым

$$G_{1,\dots,l} \rightarrow 1 \quad \text{при} \quad r_{i,j} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \rightarrow \infty, \quad 1 \leq i < j \leq l. \quad (12)$$

Очевидно, что выполнение этого условия возможно только в том случае, если потенциал взаимо-

действия $\Phi(r)$ убывает с расстоянием достаточно быстро (можно показать, что в случае незаряженных частиц он должен стремиться к нулю при $r \rightarrow \infty$ быстрее $1/r^5$; см. [3]).

Так как при $r > R$ все $G_{1,..,l}$ тождественно обращаются в единицу, состояние термостата не может влиять на распределение плотности внутри корреляционной сферы. Это условие превращает статистическую механику из *глобальной теории* (т.е. теории, описывающей с помощью N -частичной функции распределения $G_{(N)}$ состояние сразу всего макроскопического тела), в *локальную теорию*, описывающую состояние одной только *физической точки* этой системы (положение этой точки внутри объема V может быть произвольным). При этом в статистической механике физическая точка всегда отождествляется с корреляционной сферой. Можно показать, что распределение частиц внутри этой сферы описывается двухчастичной функцией распределения $G_{(2)}(r_{12})$, где $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ — расстояние между частицей 1, находящейся в центре сферы, и частицей 2, составляющей ее окружение.

4. Как мы видели, для конечных систем всегда справедливы равенства $\int_V \tilde{G}_{1,..,l} \frac{d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_l}{V^l} = 1$,

следующие из условия нормировки (1). В термодинамическом пределе они теряют смысл, поскольку

$$1 = \frac{1}{V^l} \int_V [\tilde{G}_{1,..,l} - 1 + 1] d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_l = 1 + \frac{1}{V^l} \int_V [\tilde{G}_{1,..,l} - 1] d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_l.$$

Так как последний интеграл берется по ограниченному объему V_0 , то после перехода к пределу $V = \infty$ второе слагаемое обращается в нуль, а само это равенство вырождается в тождество $1 = 1$. Поэтому в термодинамическом пределе условия нормировки для l -частичных функций распределения $G_{(l)}$ с $l \geq 2$ должны быть заменены условиями ослабления корреляций (12).

5. Но в то же время для одночастичной функции $G_{(1)}$ по-прежнему должно быть справедливо условие нормировки (2), так как эта функция определена во всем бесконечном объеме системы V . Это выделяет одночастичную функцию $G_{(1)}$ из всех остальных функций распределения $G_{(l)}$.

6. Необходимость выделения корреляционной сферы для описания систем взаимодействующих частиц накладывает определенное ограничение на область применимости теории: *статистическая механика применима для описания состояния только таких тел, объем которых $V \approx \infty$ намного превосходит объем корреляционной сферы V_0* (формально должно выполняться условие $V_0/V = 0$). Так как $V \sim L^3$, $V_0 \sim R^3$, где L — характерный макроскопический размер системы, это условие можно также записать в виде

$$\varepsilon_r = R/L \approx 10^{-7} \quad (13)$$

при $R = 10^{-7}$ см и $L = 1$ см.

Из распределения Максвелла следует, что средняя скорость движения частиц $\mathbf{v} = \sqrt{2\theta/m}$ всегда конечна. Поэтому условие (13) можно записать также в виде

$$\varepsilon_t = (R/\mathbf{v}) / (L/\mathbf{v}) = \tau/T \quad (14)$$

(при средней скорости движения молекул порядка 10^5 см/с будет $\tau \approx 10^{-12}$ с). Наличие параметра ε_t предполагает, что время установления равновесия внутри корреляционной сферы τ (время хаотизации) должно быть чрезвычайно мало по сравнению со временем релаксации T всей макроскопической системы к состоянию термодинамического равновесия. Соотношения (13) и (14), по существу, представляют собой определение макроскопического тела. И, что не менее важно, они определяют два малых параметра, которым должны удовлетворять любые соотношения статистической механики.

7. Так как частицы всегда имеют непроницаемое ядро диаметра σ , даже при плотной упаковке внутри корреляционной сферы может поместиться не более $n \approx 10^3 \div 10^4$ частиц. Это число бесконечно мало по сравнению с полным числом частиц системы $N \approx 10^{23} \approx \infty$. Поэтому физический смысл имеют только первые функции распределения, $G_{(l)}$, $l = 1, 2, \dots, n$, для которых

может быть выполнено условие $r_{lj} < R$; остальные функции распределения, описывающие состояние термостата, на состояние системы в точке \mathbf{r} не влияют. А это, в свою очередь, возможно только в том случае, если все старшие функции распределения $G_{(l)}$, $l > n$, тождественны друг другу

$$G_{(n+1)} = \dots = G_{(l)} = \dots = G_{(N)}. \quad (15)$$

Именно этот факт позволяет проводить численные эксперименты с ограниченным числом частиц в ячейке*. И именно он объясняет аддитивность термодинамических параметров системы. Действительно, мы всегда можем разбить макроскопическое тело на ряд "ящиков", размеры которых существенно превосходят радиус корреляции. В этом случае состояние соседних "ящиков" будет независимо друг от друга, что и объясняет аддитивность термодинамических параметров (если бы был справедлив глобальный подход, при котором учитывалось бы одновременное взаимодействие всех частиц между собой, деление на отдельные "ящики" было бы невозможно).

8. Таким образом, исходная N -частичная функция распределения $G_{(N)}$ определяет только *глобальные* (макроскопические) параметры системы, но никакой информации о *локальном* (микроскопическом) состоянии системы явным образом не содержит. Она полезна только в том смысле, что с ее помощью можно определить l -частичные функции распределения $G_{(l)}$ с малыми номерами l

$$G_{(l)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_l; t) = \int_V \frac{d\mathbf{r}_{l+1}}{V} \int_{-\infty}^{+\infty} G_{(l+1)} \frac{d\mathbf{p}_{l+1}}{p^3}, \quad (16)$$

которые только и имеют физический смысл (равенство (16) автоматически следует из определения $G_{(l)}$ с помощью соотношения (5)). Необходимость устранения $G_{(N)}$ из теории следует из того, что в термодинамическом пределе эта функция оказывается зависящей от бесконечного числа координат частиц, т.е. становится совершенно неопределенной величиной (работать с такими функциями мы не умеем и вообще неизвестно, что это такое).

Таким образом, переход к вероятностному описанию динамических систем накладывает ряд очень важных ограничений на ту модель вещества, которую мы собираемся рассматривать. Эта модель представляет собой сплошную среду, в которой выделяется корреляционная сфера малого радиуса $R \approx 10^{-7}$ см (*физическая точка*), погруженная в бесконечный термостат размера $L \approx \infty$. Эта модель характеризуется соответствующей ей структурой.

СТРУКТУРА МАКРОСКОПИЧЕСКИХ ТЕЛ

Структура. По определению, структурой вещества называется характерное расположение частиц в пространстве. В общем случае ее можно определять не только с помощью функций распределения, но и множеством других способов. Так, например, можно ввести представление о координационном числе, т.е. о числе частиц, ближе всего расположенных к "центральной" частице. Можно описывать взаимное расположение частиц при помощи многогранников Вороного и т.д. Но константы, характеризующие эти структуры, можно рассчитать только с помощью молекулярной динамики; найти их значения по данным натурального эксперимента невозможно. И, что еще важнее, все эти способы определения структуры предполагают дискретное строение вещества: первая частица находится в такой-то точке фазового пространства, вторая — в такой-то точке и т.д. Но данные о дискретном состоянии вещества, взятые сами по себе, не дают полного описания системы — по ним невозможно рассчитать термодинамические параметры вещества. Чтобы на основе этих данных (этих структур) можно было рассчитывать эти параметры, их надо усреднить, т.е. перейти от дискретного описания системы к вероятностному.

* Сейчас бытует мнение, что наличие периодических граничных условий имитирует наличие бесконечного числа частиц. Но опыт показывает, что если мы возьмем ячейку, содержащую, скажем, $10^5 \div 10^6$ частиц, то результаты расчетов перестают зависеть от периодических условий. Но 10^6 — это бесконечно меньше общего числа частиц, количество которых обычно порядка 10^{23} .

В отличие от этого в статистической механике вероятностное описание вводится с самого начала; этап дискретного описания при этом исключается. При этом, конечно, становится невозможным определение "дискретных" параметров структуры, таких как координационное число, многогранники Вороного, длина свободного пробега, число столкновений частиц, угол рассеяния при столкновениях и т.д. Но все эти "дискретные" параметры с макроскопической точки зрения ненаблюдаемые (у нас, например, нет приборов, позволяющих измерять параметры многогранников Вороного). Вместо этого в статистической механике вводится представление о функциях распределения, характеризующих усредненную структуру вещества с помощью различного рода вероятностей. В отличие от "дискретных" параметров эти вероятности (т.е. функции распределения) могут быть непосредственно измерены, например, методами рассеяния нейтронов. Таким образом, статистическая механика отказывается от рассмотрения множества неизмеряемых и ненаблюдаемых дискретных параметров реальных веществ, заменяя их анализом тех средних величин, которые могут быть измерены в реальных экспериментах. И, что очень важно, анализ этих средних однозначно приводит нас — в случае термодинамически равновесных тел — к законам термодинамики, а в случае неравновесных — к уравнениям гидродинамики и диффузии и к закону возрастания энтропии.

Как мы видели, статистическая механика Гиббса является двухэтажной. Соответственно, должны существовать и две структуры, одна из которых должна описывать взаимное расположение частиц на макроуровне, другая — на микроуровне. Рассмотрим их более подробно.

Макроскопическая структура. На макроскопическом уровне структура вещества описывается распределением плотности $\rho(\mathbf{r}) = \rho_0 \int_{-\infty}^{+\infty} G_{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \frac{d\mathbf{p}}{p^{-3}} = \rho_0 G_{(1)}(\mathbf{r})$, которая, в свою очередь, определяется первым уравнением равновесной иерархии ББГКИ (см. [1])

$$\theta \frac{\partial \rho(\mathbf{r}_1)}{\partial \mathbf{r}_1} + \frac{\partial \Phi_{(1)}(\mathbf{r}_1)}{\partial \mathbf{r}_1} \rho(\mathbf{r}_1) + \int_V \rho(\mathbf{r}_2, t) \frac{\partial \Phi_{(2)}(r_{12})}{\partial \mathbf{r}_1} G_{(2)}(r_{12}) d\mathbf{r}_{12} = 0. \quad (17)$$

Это уравнение должно решаться с учетом дополнительного условия, согласно которому средняя по всему объему системы плотность $\rho(\mathbf{r}) = \rho_0 = \text{const}$. Благодаря этому при отсутствии внешнего поля $\Phi_{(1)}(\mathbf{r}) = 0$ уравнение (16) может иметь всего два решения: $G_{(1)}(\mathbf{r}) = 1$ и $G_{(1)}(\mathbf{r}) \sim 1 + A \sin(\mathbf{k}\mathbf{r})$. Первое из них соответствует газам и жидкостям, второе — кристаллам (очевидно, что после усреднения по периоду любая периодическая функция дает нуль). Других равновесных макроскопических решений и, следовательно, других макроскопических структур вещества у этого уравнения нет.

Так как в случае жидкостей и газов решение уравнения (16) заранее известно, проблема определения их структуры сводится к решению иерархии ББГКИ с $l \geq 2$. Это, конечно, существенно упрощает задачу. В случае же кристаллов мы, вообще говоря, должны решать полную систему уравнений ББГКИ. Но в теории твердого тела эта трудность обходится с помощью простого приема: в ней структура кристалла (т.е. $G_{(1)}(\mathbf{r})$) большей частью предполагается известной из опыта; ищутся только те поправки, которые вносит двухчастичная функция распределения.

Микроскопическая структура, очевидно, должна описываться распределением плотности вещества внутри корреляционной сферы $\rho_{(2)} = \rho_0 G_{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{12})$, где $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ (плотность вещества в термостате всегда постоянна, так как там нет сил, которые бы могли ее изменить). Но так как в случае равновесных газов и жидкостей все точки вещества одинаковы, то в $G_{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{12})$ зависимость от точки наблюдения \mathbf{r}_1 пропадает и $\rho_{(2)} = \rho_0 G_{(2)}(\mathbf{r}_{12})$. Поэтому описание структуры жидкостей и газов сводится к определению функции $G_{(2)}(\mathbf{r}_{12})$. Вид этой функции зависит от потенциала взаимодействия (и, конечно, от фундаментальных параметров $\rho(\mathbf{r}) = \text{const}$ и $\theta(\mathbf{r}) = \text{const}$).

В общем случае потенциал взаимодействия может быть функцией шести переменных: расстояния r между центрами частиц, двух полярных углов ϑ_i , характеризующих наклон каждой из частиц по отношению к прямой, связывающей их центры, одного азимутального угла β и двух

углов α_i , характеризующих вращение каждой из частиц вокруг собственной оси. В результате в общем случае двухчастичная функция распределения оказывается зависящей от шести переменных $G_{(2)}(r; \vartheta_1, \vartheta_2, \beta, \alpha_1, \alpha_2)$ (именно это, например, имеет место в случае воды). Соответственно микроструктура вещества, состоящего из сложных молекул, может быть воспроизведена только в шестимерном пространстве. Наглядно представить себе ее невозможно. Поэтому обычно $G_{(2)}$ усредняют по всем углам, преобразуя ее в радиальную функцию $G_{(2)}(r)$, зависящую только от r_{12} . Но, конечно, такой способ усреднения не является единственным. Можно, например, усреднить $G_{(2)}$ по расстояниям r_{12} и по всем углам, кроме какого-то одного, и т.д. Такое усреднение позволяет получать различные срезы молекулярной структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мартынов Г.А. Классическая статистическая механика. Теория жидкостей. – М.: Издательский Дом "Интеллект", 2011.
2. Мартынов Г.А. // УФН. – 1996. – **166**, № 10. – С. 1105.
3. Мартынов Г.А. // УФН. – 2013 (в печати).