

СПЕКТРАЛЬНАЯ ТЕОРИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ
ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Ю. А. Буевич

(Москва)

Для характеристики случайного поля объемной концентрации монодисперсной системы введена непрерывная функция координат и времени. Выяснены условия, при выполнении которых эта функция обеспечивает наиболее детальное, совместимое с физическим смыслом описание локальных значений концентрации. Вычислена дисперсия этой функции, записано выражение для спектральной плотности случайного отклонения истинной концентрации от ее среднего значения. Аналогичным путем получены также величины, характеризующие концентрации отдельных компонентов дисперсированной фазы в полидисперсной системе.

Первоначальный этап статистического анализа флуктуирующих концентраций компонент полидисперсной системы состоит в получении достаточно представительных выражений для распределения чисел взвешенных частиц разных типов, находящихся в некотором выделенном объеме дисперсной системы. Решение этой задачи для разреженных систем, в которых отдельные частицы можно считать неразличимыми, невзаимодействующими и статистически независимыми, было дано в классических работах Эйнштейна [1] и Смолуховского [2] (см. также изложение коллоидной статистики в [3]). Позднее методы, применявшиеся в цитированных работах, были строго обоснованы при помощи введения аддитивной меры на множестве элементарных событий для отдельной частицы и последующего функционального интегрирования по произведению мер для разных частиц [4].

Обобщение комбинаторного метода Смолуховского на концентрированные монодисперсные системы, частицы которых по-прежнему неразличимы, но не обязательно статистически независимы, было предложено в [5]. В частности, для вероятности $W(n_A)$ нахождения n_A частиц, каждая из которых имеет объем σ , в некотором объеме A , выделенном в достаточно большом объеме V , занятом дисперсной системой, в [5] было получено выражение

$$W(n_A) = C_{N_A}^{n_A} v^{n_A} (1 - v)^{N_A - n_A}, \quad v = n_V / N_V = \text{const} \quad (0.1)$$

где $n_V = \text{const}$ — полное число частиц в объеме V .

Если частицы дисперсной системы перемещаются независимо, т. е. факт попадания некоторой частицы в объем A рассматривается как событие, не зависящее от поведения других частиц и определяемое только полным числом частиц, уже находящихся в A , то

$$N_V = V \frac{\rho_*}{\sigma}, \quad N_A = A \frac{\rho_*}{\sigma}, \quad n_V \leq N_V, \quad n_A \leq N_A \quad (0.2)$$

где ρ_* — объемная концентрация системы в плотноупакованном состоянии.

Распределение (0.1) тем точнее, чем больше n_A , или чем больше объем A по сравнению со средним удельным объемом частицы $\sigma_\rho = \sigma / \rho$, где $\rho = v \rho_*$ — средняя объемная концентрация частиц в V . При $n_A \gg 1$, $N_A \gg 1$, $v = \text{const}$ из (0.1) легко получить распределение Гаусса

$$W(n_A) \approx \frac{1}{[2\pi N_A v(1-v)]^{1/2}} \exp \frac{-(n_A - vN_A)^2}{2N_A v(1-v)} \quad (0.3)$$

Первые два момента распределений (0.1) и (0.3) совпадают. Имеем
 $\langle \delta n_A \rangle = \langle n_A - v N_A \rangle = 0, \langle (\delta n_A)^2 \rangle = \langle (n_A - v N_A)^2 \rangle = v(1-v) N_A$ (0.4)

Нетрудно заметить, что отказ от предположения о независимости поведения отдельных частиц не сказывается на форме распределений (0.1) и (0.3). Действительно, пусть частицы движутся группами, состоящими в среднем из n_g частиц каждая, и такими, что поведение частиц в составе одной группы полностью коррелировано, но разные группы статистически независимы. Метод работы [5] применим и в этом случае, если только рассматривать не отдельные частицы, а отдельные группы. В частности, в этом случае под n_V и N_A следует понимать число таких групп в объемах V и A , причем

$$N_V = V \frac{\rho_*}{n_g^\sigma}, \quad N_A = A \frac{\rho_*}{n_g^\sigma} \quad (0.5)$$

Соотношения (0.2) получаются отсюда в частном случае $n_g = 1$.

Серьезный недостаток этой теории заключается в необходимости дискретного измерения объемов, которые должны быть кратны «минимальному» объему $n_g \sigma / (\rho_* A)$. Поэтому произвольный объем A может быть описан лишь с относительной ошибкой, имеющей порядок величины $n_g \sigma / (\rho_* A)$, что налагает определенные ограничения на применимость теории при описании числа частиц в малых объемах. Эта ошибка перестает быть существенной лишь при неограниченном увеличении A , когда соотношения, записанные выше, становятся строгими.

При анализе дисперсной системы в рамках механики сплошных сред необходимо в общем случае перейти от дискретного способа описания концентрации и других величин, характеризующих состояние дисперсной системы, к описанию при помощи некоторых непрерывных случайных функций координат и времени (феноменологическое обсуждение ряда вопросов, имеющих отношение к этой проблеме, содержится в работе [6]). Некоторые соображения, касающиеся такого перехода, были изложены ранее в связи с построением статистической гидромеханики дисперсных систем и исследованием случайных движений частиц и жидкой фазы в них, появление которых обусловлено, по сути дела, именно флуктуациями концентрации (см., например, [7]). Более строгий анализ, основанный на использовании ряда методов, развитых в статистической физике жидкостей и плотных газов, позволяет несколько уточнить соотношения, ранее использовавшиеся в [7].

Подчеркнем, что все дальнейшие выводы относятся к системам, находящимся в «равновесном» состоянии, в котором макроскопические характеристики, описывающие систему, в пределах объема V постоянны. Рассмотрение проводится в системе координат, в которой диспергированная фаза, пронизываемая потоком жидкости, в среднем поконится.

1. Мгновенная объемная концентрация частиц. Прежде всего определим функцию

$$\xi_A(x) = \rho + \zeta_A(x) = \frac{1}{A} \int_A \varepsilon(x') d(x' - x) = \frac{\sigma n_A}{A} \quad (1.1)$$

где интегрирование распространено на некоторый объем A , x — радиус-вектор центра симметрии этого объема, а функция $\varepsilon(x)$ равна единице внутри частиц и нулю вне их. Легко видеть, что функция $\xi_A(x)$ непрерывна и дифференцируема.

Используя выражение (0.4) и определение (0.5) числа N_A , получаем из (1.1) представление для дисперсии $\zeta_A^2(x)$, справедливое в соответствии со сказанным выше при $\langle n_A \rangle \gg 1$

$$\langle \zeta_A^2(x) \rangle = \frac{\rho^2}{\langle n_A \rangle} \left(1 - \frac{\rho}{\rho_*} \right) \quad (1.2)$$

откуда видно, что статистические характеристики $\xi_A(x)$ существенно зависят от величины объема A , фигурирующего в (1.1). При выводе (1.2) было фактически принято $n_g = 1$.

В частности, при $\langle n \rangle \rightarrow \infty$ функция $\xi_A(x)$ обращается в постоянную ρ , при $\langle n_A \rangle \rightarrow 0$ ее дисперсия неограниченно увеличивается, что физически бессмысленно. Поэтому сразу же возникает вопрос, какой именно объем A должен быть выбран в (1.1) для физически адекватного определения $\xi_A(x)$. Чтобы ответить на него, рассмотрим какую-либо реализацию «однородного» распределения частиц в пространстве, которому соответствует функция $\xi(x)$, тождественно равная своему среднему значению ρ . В таком состоянии частицы распределены регулярным образом, находясь, например, в узлах некоторой правильной решетки. Предположение о существовании таких состояний представляется совершенно необходимым по крайней мере в рамках статистической теории рассматриваемого здесь типа; ср. с аналогичным положением в статистической физике жидкостей [8].

Предположим для простоты, что частицы имеют одинаковую форму. Тогда естественно считать, что объем A , фигурирующий в (1.1), подобен по форме удельному объему частицы в системе с данным типом регулярной упаковки. Потребуем, чтобы величина $\xi_A(x_0)$, где x_0 — центр тяжести какой-либо частицы, в точности равнялась ρ . Если $A \leq \sigma$, то, очевидно, объем A расположен, главным образом, внутри частицы, так что $\xi_A(x_0) > \rho$ и, возможно, $\xi_A(x_0) > \rho_*$. Последнее бессмысленно с физической точки зрения, ибо $\xi_A(x_0)$ в любом случае не должна превышать значения ρ_* , отнесенного к плотноупакованному состоянию. Если $A > \sigma$, $A < \sigma_\rho$, то все равно $\xi_A(x_0) > \rho$. Наконец, пусть $A > \sigma_\rho$. Ввиду регулярности расположения частиц ясно, что если объем A лишь незначительно превышает σ_ρ , то внутри него будет находиться единственная частица с центром в точке x_0 , так что $\xi_A(x_0) < \rho$. Таким образом, приходим к выводу, что объем A должен быть равен среднему удельному объему частицы в системе σ_ρ .

Можно выбрать также $A \gg \sigma_\rho$; при этом величина $\xi_A(x_0)$ примерно совпадает с ρ . Однако такое описание локальных значений концентрации монодисперсной системы значительно более грубо, чем наиболее детальное возможное описание, соответствующее равенству $A = \sigma_\rho$. При $A < \sigma_\rho$ функция $\xi_A(x)$, определяемая согласно (1.1), не имеет непосредственного физического смысла.

Форма объема A определяется формой среднего удельного объема частицы [8], зависящей, во-первых, от формы частиц, а во-вторых, от типа их регулярной укладки. Ее можно определить из условия равенства $\xi(x)$ величине ρ при смещении точки x из центра частицы x_0 . В реальных дисперсных системах упаковка частиц обычно хаотична; кроме того, отдельные частицы могут иметь различную форму и быть по-разному ориентированными в пространстве. Поэтому для упрощения об объеме A можно говорить как о сферическом объеме.

Даже при $A = \sigma_\rho$ функция (1.1) описывает концентрацию дисперсной системы слишком локально. Действительно, нетрудно видеть, что величины $\xi_A(x_j)$, где x_j ($j = 1, \dots, n_V$) — радиус-векторы центров частиц, равны или больше ρ не только при однородном, но и при любом вообще распределении частиц в пространстве, даже если в окрестности некоторых частиц система локально разрежена. Для устранения этого недостатка непрерывную функцию $\rho(x) = \rho(t_0, x)$, описывающую локальную объемную концентрацию дисперсной системы в некоторый момент времени, определим при помощи соотношения

$$\rho(x) = \rho + \delta\rho(x) = \frac{1}{A} \int_A \xi_A(x' - x) dx' \\ A = \sigma_\rho, \quad \langle (\delta\rho(x))^2 \rangle = \langle \zeta_A^2(x) \rangle \quad (1.3)$$

Использование функции (1.3) соответствует естественному представлению о том, что с макроскопической точки зрения любая величина, характеризующая локальное состояние дисперсной системы, может быть определена лишь с точностью до среднего удельного объема частицы. Соотношение (1.3) позволяет прийти к одному из возможных в статистической физике [8, 9] формальных определений мгновенного удельного объема

частицы с номером j

$$\sigma_j = \sigma / \rho(x_j), \quad j = 1, \dots, n_V \quad (1.4)$$

Таким образом, средний удельный объем частицы играет роль минимального «физически малого» объема дисперсной системы, который допустимо рассматривать в рамках ее континуальной теории.

Вычислим теперь дисперсию функции $\rho(x)$, для чего рассмотрим большой объем $A \ll V$, $\langle n_A \rangle \gg 1$. Этот объем можно считать состоящим из n_A удельных объемов (1.4), причем пространственное распределение частиц в момент t_0 полностью определено, согласно сказанному выше, заданием либо величин σ_j , либо величин $\rho(x_j)$. Для статистически независимых частиц эти величины можно, очевидно, считать независимыми. При $\langle n_A \rangle \gg 1$ справедливо равенство

$$\delta\rho_A = \frac{\sigma\delta n_A}{A} \approx \frac{1}{\langle n_A \rangle} \sum \delta\rho_j, \quad \delta\rho_j = \rho(x_j) - \rho, \quad 1 \leq j \leq \langle n_A \rangle \quad (1.5)$$

Величины $\delta\rho_j$ удовлетворяют всем условиям, при выполнении которых для их суммы справедлива основная предельная теорема теории вероятностей. Можно утверждать, следовательно, что при $\langle n_A \rangle \gg 1$ величина $\delta\rho_A$ подчиняется распределению Гаусса, дисперсия которого равна сумме одинаковых дисперсий случайных слагаемых $\delta\rho_j / n_A$ в (1.5). Учитывая соотношение (0.3), запишем это распределение в виде

$$W(\delta\rho_A) \approx \left[\frac{\langle n_A \rangle}{2\pi\rho^2(1-\rho/\rho_*)} \right]^{1/2} \exp \frac{-\langle n_A \rangle (\delta\rho_A)^2}{2\rho^2(1-\rho/\rho_*)} \quad (1.6)$$

Здесь, как и в (0.3), точное равенство заменено приближенным, ибо не учитываются очевидные ограничения $-\rho \leq \delta\rho_A \leq \rho_*$ — ρ или $0 \leq \delta\rho_A \leq N_A$. Последнее вполне допустимо ввиду малости относительных флуктуаций при $\langle n_A \rangle \gg 1$. Из (0.4), (1.5) и (1.6) получим тогда формулу

$$\langle (\delta\rho)^2 \rangle = \langle (\delta\rho^{(j)})^2 \rangle = \rho^2 (1 - \rho / \rho_*) \quad (1.7)$$

которая и используется в дальнейшем для перехода к спектральному описанию флуктуаций концентрации дисперсной системы. Формально (1.7) можно было бы получить из (1.2) и (1.5), учитывая, что $\langle n_A \rangle = 1$. Однако последнее тождество противоречит условию $\langle n_A \rangle \gg 1$ справедливости соотношения (1.2).

2. Частичная спектральная плотность флуктуаций концентрации. Рассмотрим теперь величину $\delta\rho(x)$ из (1.3) как случайную функцию точки пространства и представим ее в форме

$$\delta\rho(x) = \int e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} dz_\rho \quad (2.1)$$

где интегрирование распространено по всему волновому пространству, а dz_ρ — спектральная мера поля $\delta\rho(x)$. Для вычисления спектральной плотности

$$\Phi_{\rho,\rho}(\mathbf{k}) = \lim \langle dz_\rho * dz_\rho \rangle (d\mathbf{k})^{-1} \quad (d\mathbf{k} \rightarrow 0)$$

используем методы, развитые в статистической физике [9, 10]. Представим, следуя [10], «детальную» концентрацию дисперсной системы и ее преобразование Фурье в форме

$$v(x) = \frac{\sigma}{V} \sum \delta(x - x_j), \quad Fv(x) = \frac{\sigma}{V} \sum e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}_j} \quad (1 \leq j \leq n_V) \quad (2.2)$$

Ввиду равноправия частиц и статистической однородности пространства значения $v(x)$ в разных точках можно считать статистически независимыми, т. е. случайное поле $\delta v(x) = v(x) - \langle v \rangle$, $\langle v \rangle = \langle v(x) \rangle$ опи-

сывает белый шум. Ясно, что в этом случае $\Phi_{v,v}(\mathbf{k}) = \Phi = \text{const}$, что следует, например, из второго соотношения (2.2). Однако, как выявляется из предыдущих рассуждений, описание системы при помощи функции $v(\mathbf{x})$ в рамках континуальной теории не имеет смысла уже потому, что ее дисперсия не принимает какого-либо конечного значения. Этую трудность обходят обычно при помощи метода, предложенного Массиньоном [9, 10]. А именно вместо δ -функций в сумму (2.2) вводятся некоторые другие распределения в смысле Шварца, которые могут быть либо функциями, либо мерами и обладают свойством

$$\int_V \Theta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j) d\mathbf{x} \equiv 1$$

С физической точки зрения это означает, что положение центра какой-либо частицы может быть определено с точностью до некоторого объема σ_0 , в пределах которого $\Theta(r)$ существенно отлична от нуля. В статистической физике в качестве $\Theta(r)$ используют обычно некоторую гладкую функцию, которая достаточно быстро убывает при $r \rightarrow \infty$ (сам Массиньон применял гауссову функцию [9]). Скорость этого убывания, равно как и угловая зависимость $\Theta(r)$ (отклонение ее от некой изотропной функции), определяется типом межмолекулярного взаимодействия в жидкой или твердой системе многих частиц и наличием ближнего и дальнего порядка в ней.

В связи с хаотичностью реальных упаковок частиц в дисперсной системе можно рассматривать $\Theta(r)$ как изотропную функцию $r = |\mathbf{r}|$. Для определенности выражим $\Theta(r)$ через нормированную функцию Хевисайда, т. е. примем

$$\Theta(r) = \frac{1}{\sigma_0} Y(a_0 - r), \quad Y(x) = \begin{cases} 1, & x > 0 \\ 0, & x < 0 \end{cases} \quad \sigma_0 = \frac{4}{3} \pi a_0^3 \quad (2.3)$$

Функцию, получающуюся из $v(\mathbf{x})$ при замене δ -функций в (2.2) функциями Θ из (2.3)

$$\rho(\mathbf{x}) = \frac{\sigma}{\sigma_0 V} \sum Y(a_0 |\mathbf{x} - \mathbf{x}_j|) \quad (1 \leq i \leq n_V) \quad (2.4)$$

отождествим далее с $\rho(\mathbf{x})$ из (1.3). Учитывая соотношения (2.1), (2.2) и используя для определения $\Phi_{\rho,\rho}(\mathbf{k})$ через $\Phi_{v,v}(\mathbf{k})$ стандартный прием [10], получаем соотношение

$$\langle (\delta\rho)^2 \rangle = \int \Phi_{\rho,\rho}(\mathbf{k}) d\mathbf{k}$$

$$\Phi_{\rho,\rho}(\mathbf{k}) = \frac{\Phi}{\sigma_0} \frac{\sigma}{V} \int e^{ikr} Y(a_0 - r) dr = 3\Phi \frac{\sigma}{V} \frac{\sin ka_0 - ka_0 \cos ka_0}{(ka_0)^3} \quad (2.5)$$

($\Phi = \text{const}$)

Приравнивая дисперсию $\rho(\mathbf{x})$, вычисляемую из (2.7), величине (1.8), имеем выражение

$$\Phi = \frac{V}{\sigma} \frac{\sigma_0}{8\pi^3} \rho^2 \left(1 - \frac{\rho}{\rho_*} \right) \quad (2.6)$$

Объем σ_0 характеризует степень «крупнозернистости» [10] рассматриваемой системы частиц, т. е. описывает размер минимальной «ячейки» в пространстве, с точностью до которой должны определяться различные локальные свойства системы, имеющие физический смысл с макроскопической точки зрения. Отсюда непосредственно следует, что объем σ_0 должен быть равен объему $A = \sigma_\rho$, фигурирующему в определениях (1.1) и (1.3). Это утверждение составляет содержание одной из возможных гипотез о величине σ_0 .

Можно было бы также заменить выражение (2.2) для $v(\mathbf{x})$ более точной формулой, в которой вместо $\delta(r)$ фигурировали бы соответствующие функции $\sigma^{-1}\epsilon(r)$, введенные в (1.1), и пытаться отождествить $\rho(\mathbf{x})$ с получающейся суммой. Последнее соответствует допущению $\sigma_0 = \sigma$, так что a_0 в (2.3), (2.4) совпадает с радиусом a шара, объем которого равен σ .

Наконец, допустимо априори рассматривать σ_0 как меру объема, в пределах которого может находиться центр некоторой частицы при данной упаковке частиц в пространстве, т. е. отождествить σ_0 со средним свободным объемом в системе σ_f . Свободный объем можно представить приближенно в виде $\sigma_f \approx \rho - \sigma_*$, $\sigma_* = \sigma / \rho_*$ — минимальное значение σ_ρ , достижаемое в состоянии плотной упаковки [8]. Некоторые соотношения, следующие из всех этих гипотез, рассматривались ранее в ряде работ автора.

Для адекватного определения величины σ_0 снова рассмотрим флуктуацию числа частиц в большом объеме A . Для простоты примем этот объем в форме параллелепипеда со сторонами l_j ($j = 1, 2, 3$). Отклонение числа частиц n_A в этом объеме от среднего значения $\langle n_A \rangle$ можно записать, учитывая (2.1), в виде

$$\delta n_A = \frac{1}{\sigma} \int \delta \rho(x) dx = \frac{1}{\sigma} \int \prod_{m=1}^3 \frac{e^{ik_m x_m} - 1}{ik_m} dz_\rho \quad (2.7)$$

Используя известные свойства представления (2.1), из (2.5) — (2.7) получаем соотношение

$$\begin{aligned} \langle (\delta n_A)^2 \rangle &= \frac{1}{\sigma^2} \langle |\delta \rho(x) dx|^2 \rangle = \frac{8}{\sigma^2} \int \prod_{m=1}^3 \left(\frac{1 - \cos k_m x_m}{k_m^2} \right) \Phi_{\rho, \rho}(k) dk = \\ &= 3 \frac{\sigma_0}{\sigma^2} \frac{\rho^2}{\pi^3} \left(1 - \frac{\rho}{\rho_*} \right) \int \prod_{m=1}^3 \left(\frac{1 - \cos k_m x_m}{k_m^2} \right) \frac{\sin k a_0 - k a_0 \cos k a_0}{k^3} dk \quad (2.8) \end{aligned}$$

Выбирая l_m так, чтобы было $l_m \gg a_0$, имеем из (2.8)

$$\langle (\delta n_A)^2 \rangle = \frac{\sigma_0}{\sigma^2} \rho^2 \left(1 - \frac{\rho}{\rho_*} \right) l_1 l_2 l_3 = \frac{\sigma_0}{\sigma} \rho \left(1 - \frac{\rho}{\rho_*} \right) \langle n_A \rangle \quad (2.9)$$

Сравнивая это соотношение с (0.4), получаем окончательно

$$\sigma_0 = \sigma \rho^{-1} = \sigma_\rho, \quad a_0 = a \rho^{-1/3} \quad (2.10)$$

Вместо сглаживания «детальной» концентрации (2.3) путем «размазывания» каждой частицы по среднему удельному объему можно было бы оборвать спектр возмущений концентрации в его коротковолновой области [9, 10]. Фактически эта процедура эквивалентна использованию метода Массиньона, но не в реальном, а в волновом пространстве. С другой стороны, она равнозначна применению известного метода Дебая определения числа гармоник в фурье-представлении случайной величины $\delta \rho(x)$ по числу степеней свободы исследуемой системы многих частиц. В этом случае интегрирование по волновому пространству фактически заменяется суммированием по зоне Бриллюэна для системы.

Вводя критическое волновое число k_0 , при котором производится обрыв спектра, запишем

$$\Phi_{\rho, \rho}(k) = \Phi' Y(k_0 - k) \quad (2.11)$$

Постоянные k_0 и Φ' определяем из прежних условий, т. е. требуем, чтобы значения дисперсий величин $\rho(x)$ и n_A совпадали с вычисленными выше. В результате получим

$$\Phi' = \frac{3}{4\pi} \frac{\rho^2}{k_0^3} \left(1 - \frac{\rho}{\rho_*} \right), \quad k_0 = \left(\frac{9\pi}{2} \right)^{1/3} \frac{1}{a_0} = \left(\frac{9\pi\rho}{2} \right)^{1/3} \frac{1}{a} \quad (2.12)$$

* * * Функции (2.3) и (2.11) представляют собой фурье-преобразования одна другой; в развивающей теории обе эти функции представляются совершенно равноправными, что связано с определенным произволом при выборе сглаживающей функции $\Theta(r)$. Фактически вид $\Theta(r)$ следовало бы определять, исходя из свойств конкретной упаковки частиц, как это может быть сделано, например, для кристаллических решеток. Однако в дисперсных системах реальная упаковка частиц не принадлежит к какому-либо опре-

деленному типу, и для применения указанного метода нужно найти статистический вес упаковок различных регулярных типов. Пути решения этой задачи в настоящее время неизвестны; поэтому предпочтение, отдаваемое функции (2.3) или (2.11), означало бы просто превышение точности теории. Однако в конкретных вычислениях предпочтение может быть отдано значительно более простой функции (2.11).

Предположим теперь, что поведение соседних частиц коррелировано, и $n_g > 1$. Аргументы, приводящие к соотношениям пунктов 1 и 2, сохраняют силу и в этом случае, если только вместо отдельных частиц рассматривать отдельные группы (пакеты) частиц, состоящие из n_g частиц каждая. В частности, вид формул (1.8), (2.3), (2.11) и других не изменяется и при $n_g \neq 1$, но выражения для A , σ_0 , a_0 и k_0 , обсуждавшиеся выше, должны быть заменены соотношениями

$$A = \sigma_0 = \frac{n_g \sigma}{\rho}, \quad a_0 = a \left(\frac{n_g}{\rho} \right)^{1/3}, \quad k_0 = \left(\frac{9\pi\rho}{2n_g} \right)^{1/3} \frac{1}{a} \quad (2.13)$$

Причина увеличения объемов A , σ_0 и величины a_0 при появлении статистических связей между частицами очевидна, ибо a_0 можно рассматривать просто как характерный линейный размер пакета или «корреляционный радиус» частицы. Соответственное убывание k_0 описывает уменьшение зоны Бриллюэна системы, т. е. сокращение числа гармоник в фурье-представлении случайного поля $\delta\rho(x)$. Последнее связано с уменьшением полного числа трансляционных степеней свободы частиц при объединении их в пакеты.

Величина n_g существенно зависит от физических свойств фаз дисперсной системы и от типа их среднего движения; априори она неизвестна, но может быть оценена в рамках статистической гидромеханики дисперсных систем (см., например, ссылки в [7]).

3. Динамика флуктуаций концентрации монодисперсной системы. Выше рассматривались лишь характеристики случайного поля $\delta\rho(x)$ в некоторый фиксированный момент t_0 . Исследуем теперь изменение этого поля во времени, что оказывается совершенно необходимым при изучении внутренней структуры и хаотических локальных движений (псевдотурбулентности) дисперсных систем.

Характерное время изменения указанного случайного поля T_ρ совпадает по порядку величины с внешним временным масштабом псевдотурбулентных движений T , обуславливающих само это изменение [7]. Поэтому для описания динамики концентрационных флуктуаций обычное уравнение диффузии в форме Фика, справедливое лишь в пределе $T_\rho / T \rightarrow \infty$, непригодно, так что возникает проблема получения обобщенного диффузионного уравнения, позволяющего исследовать процессы диффузии с характерной длительностью $t \gtrsim T$.

Такое уравнение может быть получено разными методами, которые можно условно подразделить на два типа. Методы первого типа сводятся к введению коэффициентов диффузии, зависящих от t , которые при $t \rightarrow \infty$ обращаются в обычные стационарные коэффициенты диффузии. Указанные методы основаны на рассмотрении дисперсии смещений отдельной частицы и характерны для теории турбулентной диффузии, теории броуновского движения при малых t и т. п. Этот путь представляется здесь неудовлетворительным, ибо он затрудняет применение корреляционной теории стационарных случайных полей для описания $\rho(t, x)$.

Методы второго типа сводятся к дополнению уравнения Фика членами, содержащими высшие производные по времени. Однако ни один из них не дает возможности вполне точно оценить (даже в простейших случаях) постоянные коэффициенты, появляющиеся в таких членах. Наиболее строгий способ вывода обобщенного уравнения диффузии связан, по-видимому, с введением цепочки функций распределения для координат, скоростей и ускорений всех порядков для взвешенных частиц и с переходом от дифференциальных уравнений неразрывности этих функций в соответствующих фазовых пространствах к конечно-разностным уравнениям [11]. Основной недостаток это-

го метода состоит в необходимости вычисления всех моментов функции распределения частиц по скоростям.

Второй возможный метод заключается в рассмотрении уравнения неразрывности только для последней функции, в котором детали возмущений, испытываемых движущимися частицами, учитываются феноменологически при помощи введения концентрации «рассеивающих центров» и эффективного сечения рассеяния, или средних длин свободного пробега частиц между последовательными актами рассеяния. Уравнение диффузии, полученное именно таким путем, использовалось ранее в [7]. Наконец, допустимо рассматривать просто модельную задачу о случайному блуждании частицы в пространстве [3], считая, что скорость перемещения частицы конечна (для одномерного блуждания эта задача подробно рассмотрена в [12]). Эти методы тоже содержат элемент произвола в определении конкретных значений для скорости блуждания, характерной продолжительности движения без изменения его направления и т. д. Все описанные методы приводят к уравнению диффузии в форме (3.1).

Запишем уравнение диффузии частиц в виде

$$T_0 \frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} + \frac{\partial \rho}{\partial t} \approx \left(\frac{\partial}{\partial x} \mathbf{D} \frac{\partial}{\partial x} \right) \rho \quad (3.1)$$

Здесь \mathbf{D} — тензор эффективных коэффициентов диффузии частиц, который может быть рассчитан в рамках статистической гидромеханики дисперсных систем [7], а величина T_0 удовлетворяет соотношению

$$T_0 \sim T \sim L \langle w'^2 \rangle^{-1/2} \quad (3.2)$$

где L — характерный линейный масштаб псевдотурбулентных движений, а w' — пульсационная скорость частицы. При $T_0 \rightarrow 0$ уравнение (3.1) переходит в уравнение Фика. Некоторые соображения, следующие из вывода (3.1), позволяют принять (см. ссылки в [7])

$$T_0 \approx \text{tr } \mathbf{D} \langle w'^2 \rangle^{-1}, \quad \text{tr } \mathbf{D} = D_{ii} \quad (3.3)$$

Оценки (3.2) и (3.3) неудобны в том отношении, что в них введены новые априори неизвестные величины L и $\langle w'^2 \rangle$. Поэтому удобнее использовать иногда приближенное соотношение

$$T_0 \approx T_\rho \quad (3.4)$$

где T_ρ — временной масштаб флуктуаций концентрации $\delta \rho(t, x)$, подсчитываемый ниже. Выражения (3.2), (3.4) носят приближенный характер.

Уравнение (3.1), записанное для величины $\delta \rho(t, x)$, определяет «регулярное» вырождение случайногополя флуктуаций концентрации, обусловленное диффузией частиц. Полагая начальное распределение частиц и граничные условия заданными, можно рассматривать получающуюся задачу как задачу с начальными данными, причем из физических соображений ясно, что смысл имеют только решения, убывающие во времени. В действительности такое регулярное затухание флуктуаций компенсируется их случайным накоплением, которое в уравнении (3.1) совсем не учитывается. Для учета этого накопления в правую часть (3.1) нужно ввести дополнительный источниковый член. Существенно, что характерное время изменения сил, вызывающих появление флуктуаций, т. е. по существу время изменения этого члена, совпадает по порядку величины с внутренним временем масштабом псевдотурбулентности τ , характеризующим внутренние взаимодействия в системе, приводящие к установлению локального равновесия [7]. Ввиду неравенства $\tau \ll T$ случайные величины, временной масштаб которых равен τ , можно рассматривать как величины с независимыми приращениями, если только основной интерес представляют процессы, характерная длительность которых имеет порядок T или выше.

Величина τ представляет собой характерное минимальное время локальных взаимодействий, вводимое для любой статистической системы в неравновесной статистической механике. Использование неравенства $\tau \ll T$ отвечает рассмотрению этой системы в известном приближении случайных фаз. Для пояснения приведем примеры. Так, роль времени τ в кинетической теории газов играет время установления состояния молекулярного хаоса, т. е. среднее время, проходящее между несколькими последовательными столкновениями какой-либо молекулы. Приближение случайных фаз в этом случае эквивалентно гипотезе о молекулярном хаосе, позволяющей рассматривать вместо уравнения Лиувилля для газа обычное уравнение Больцмана. В последнем уравнении всеми процессами с длительностью $\sim \tau$ вообще пренебрегают (т.е. пренебрегают так называемой областью «молекулярного шума», возникающей в результате локальных нарушений состояния молекулярного хаоса); именно поэтому это уравнение, характеризующее «регулярное» приближение газа к макроскопическому состоянию с максимальной энтропией, непригодно для описания генерации флуктуаций в газе. В теории броуновского движения величина τ совпадает со временем, за которое взвешенная частица испытает несколько молекулярных ударов. Напротив, роль времени T в указанных системах играет время выравнивания макроскопических параметров (температуры, плотности) газа в физически малом объеме и характерное время торможения броуновской частицы силами вязкого взаимодействия с жидкостью соответственно.

Учитывая сказанное выше, запишем стохастическое уравнение для $\delta\rho(t, \mathbf{x})$ в форме

$$T_0 \frac{\partial^2 \delta\rho}{\partial t^2} + \frac{\partial \delta\rho}{\partial t} - \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \mathbf{D} \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \right) \delta\rho \approx c(t, \mathbf{x}) \quad (3.5)$$

где $c(t, \mathbf{x})$ — случайная величина, спектральная плотность которой не зависит от частоты пульсаций ω .

Аналогично (2.1) введем представления случайных величин через стохастические интегралы Фурье — Стильеса

$$\delta\rho = \int e^{i\mathbf{k}\mathbf{x} + i\omega t} dZ_\rho, \quad c = \int \int e^{i\mathbf{k}\mathbf{x} + i\omega t} dZ_c \quad (3.6)$$

Подставляя (3.6) в (3.5), получаем

$$[i\omega + (\mathbf{k}\mathbf{D}\mathbf{k} - T_0\omega^2)] dZ_\rho = dZ_c \quad (3.7)$$

Отсюда следует выражение для полной спектральной плотности случайного процесса $\delta\rho(t, \mathbf{x})$

$$\Psi_{\rho,\rho}(\omega, \mathbf{k}) = \frac{\Psi_{c,c}(\mathbf{k})}{\omega^2 + (\mathbf{k}\mathbf{D}\mathbf{k} - T_0\omega^2)^2}, \quad \Psi_{c,c}(\mathbf{k}) = \lim_{d\omega, d\mathbf{k} \rightarrow 0} \frac{\langle dZ_c^* dZ_c \rangle}{d\mathbf{k} d\omega} \quad (3.8)$$

Используя очевидное соотношение

$$\Phi_{\rho,\rho}(\mathbf{k}) = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{\rho,\rho}(\omega, \mathbf{k}) d\omega$$

получаем из (3.8) представление

$$\Psi_{\rho,\rho}(\omega, \mathbf{k}) = \frac{i\mathbf{k}\mathbf{D}\mathbf{k}}{\pi} \frac{\Phi_{\rho,\rho}(\mathbf{k})}{\omega^2 + (\mathbf{k}\mathbf{D}\mathbf{k} - T_0\omega^2)^2} \quad (3.9)$$

Здесь $\Phi_{\rho,\rho}(\mathbf{k})$ — частичная спектральная плотность, вычисленная в п. 2. Пространственно-временная корреляционная функция процесса $\delta\rho(t, \mathbf{x})$ выражается в стандартной форме

$$R_{\rho,\rho}(\tau, \mathbf{r}) = \langle \delta\rho(t, \mathbf{x}) \delta\rho(t + \tau, \mathbf{x} + \mathbf{r}) \rangle = \int \int e^{i\mathbf{k}\mathbf{r} + i\omega\tau} \Psi_{\rho,\rho}(\omega, \mathbf{k}) d\omega d\mathbf{k} \quad (3.10)$$

Из (3.9) и (3.10) нетрудно вычислить величину T_ρ , входящую в (3.4). Имеем, используя для определенности формулу (2.11)

$$T_\rho = \frac{1}{R_{\rho,\rho}(0,0)} \int_{-\infty}^{\infty} R_{\rho,\rho}(\tau, 0) d\tau = \int \frac{\Phi' Y(k_0 - k)}{\mathbf{k}\mathbf{D}\mathbf{k}} d\mathbf{k} \left(\int \Phi' Y(k_0 - k) d\mathbf{k} \right)^{-1} \quad (3.11)$$

На основании результатов [7] можно полагать, что псевдотурбулентность фаз дисперсной системы аксиально симметрична. Выбирая соответ-

ствующим образом координатные оси и обозначая собственные значения тензора D в этих осях через D_1 и $D_2 = D_3$, имеем из (3.11)

$$T_\rho = \frac{3(1+\gamma^2)}{\gamma} \operatorname{arctg} \left(\frac{1}{\gamma} \right) \frac{1}{k_0^2 D_1}, \quad \gamma = \left(\frac{D_2}{D_1 - D_2} \right)^{1/2} \quad (3.12)$$

Подчеркнем, что в отличие от одновременных статистических характеристик возмущений концентрации, которые согласно результатам пунктов 1 и 2 не зависят от уровня развития псевдотурбулентности дисперсной системы, величины, характеризующие поведение этих возмущений во времени, существенно связаны (через коэффициенты диффузии частиц) с интенсивностью псевдотурбулентности.

4. Обобщение на полидисперсные системы. До сих пор рассматривались только монодисперсные системы частиц, которые не отличаются одна от другой. В действительности частицы могут различаться по какому-либо признаку (или признакам), так что в диспергированной фазе нужно различать различные компоненты (фракции).

Предположим сначала, что объем V занят частицами, относящимися к J различным фракциям, причем полное число частиц j -го типа равно $n_V^{(j)}$ (в дальнейшем все величины, относящиеся к таким частицам, обозначаем индексом j сверху). Среднее состояние такой полидисперсной системы можно описать при помощи средней объемной концентрации ρ и парциальных концентраций частиц разных типов $\rho^{(j)}$

$$\rho^{(j)} = \frac{n_V^{(j)} \sigma^{(j)}}{V}, \quad \rho = \frac{1}{V} \sum_{j=1}^J n_V^{(j)} \sigma^{(j)} = \sum_{j=1}^J \rho^{(j)} \quad (4.1)$$

В принципе анализ флуктуаций числа частиц различных типов, находящихся в объеме $A \ll V$, можно провести тем же методом, что и использованный в работе [5]. В результате придем к соотношениям того же типа, что и записанные во вводной части этой работы. Однако фактический интерес для дальнейшего представляют лишь распределения чисел частиц в достаточно большом объеме A , когда $\langle n_A^{(j)} \rangle \gg 1$, $|\delta n_A^{(j)} / \langle n_A^{(j)} \rangle| \ll 1$ и можно приближенно принять

$$n_A^{(j)} \sigma^{(j)} \left(\sum_{i=1}^J n_A^{(i)} \sigma^{(i)} \right)^{-1} \approx \alpha^{(j)} = \frac{\rho^{(j)}}{\rho} \quad (4.2)$$

где $\alpha^{(j)}$ — удельное объемное содержание частиц j -й фракции в V . Соотношения (4.2) дают возможность представить формально объем A как сумму объемов $A^{(j)} = \alpha^{(j)} A$ таких, что все частицы j -го типа с очень большой вероятностью будут находиться внутри $A^{(j)}$ (см. также распределение (0.3)). Иными словами, объем A интерпретируется как суперпозиция J решеток, объемы ячеек которых равны $\sigma^{(j)} / \rho_*$, а их полное число

$$N_A^{(j)} = \frac{\alpha^{(j)} A \rho_*}{\sigma^{(j)}} \quad (j = 1, \dots, J) \quad (4.3)$$

Аналогично можно описать также и весь объем V , занятый дисперсной системой. Тогда, повторяя дословно рассуждения работы [5], получаем распределение частиц j -й фракции в виде

$$W(n_A^{(j)}) \approx \frac{1}{[2\pi N_A^{(j)} v(1-v)]^{1/2}} \exp \frac{-(n_A^{(j)} - v N_A^{(j)})^2}{2 N_A^{(j)} v(1-v)} \quad (4.4)$$

Здесь величина v , заменяющая v из (0.3), представляется в виде

$$v = \frac{\langle n_A^{(j)} \rangle}{N_A^{(j)}} = \frac{\rho}{\rho_*}, \quad \langle n_A^{(j)} \rangle = v N_A^{(j)} \quad (4.5)$$

и одинакова для частиц разных фракций.

Распределение всех частиц можно далее записать в форме

$$W(n_A^{(1)}, \dots, n_A^{(J)}) = \sum_{j=1}^J W(n_A^{(j)}) \quad (4.6)$$

Из (4.4) и (4.6) получим соотношения

$$\langle \delta n_A^{(j)} \rangle = 0, \quad \langle (\delta n_A^{(j)})^2 \rangle = v(1-v) N_A^{(j)} = (1-v) \langle n_A^{(j)} \rangle \quad (4.7)$$

заменяющие (0.4).

По аналогии с (1.1) — (1.3) определим функции $\xi^{(j)}(\mathbf{x})$, $\rho^{(j)}(\mathbf{x})$ и их дисперсии

$$\begin{aligned} \xi^{(j)}(\mathbf{x}) &= \frac{1}{\sigma_\rho^{(j)}} \int_{\sigma_\rho^{(j)}} \varepsilon(\mathbf{x}') d(\mathbf{x}' - \mathbf{x}), \quad \sigma_\rho^{(j)} = \frac{\sigma^{(j)}}{\rho^{(j)}} \\ \rho^{(j)}(\mathbf{x}) &= \frac{1}{\sigma_\rho^{(j)}} \int_{\sigma_\rho^{(j)}} \xi^{(j)}(\mathbf{x}' - \mathbf{x}) d\mathbf{x}' = \rho^{(j)}(t_0, \mathbf{x}) \\ \langle \delta \xi^{(j)2}(\mathbf{x}) \rangle &= \langle \delta \rho^{(j)2}(\mathbf{x}) \rangle = \rho^{(j)} \rho \left(1 - \frac{\rho}{\rho_*}\right) = \alpha^{(j)} \rho^2 \left(1 - \frac{\rho}{\rho_*}\right) \end{aligned} \quad (4.8)$$

Дисперсия $\rho(t_0, \mathbf{x})$, представляющей собой сумму парциальных концентраций (4.8), равна сумме дисперсий $\rho^{(j)}(\mathbf{x})$ и по-прежнему выражается формулой (1.8). Соображения, совершенно аналогичные использованным в п. 2, приводят к выражениям для частичных спектральных плотностей, имеющим тот же вид, что и соотношения (2.3), (2.11). Приравнивая дисперсию $\rho^{(j)}(\mathbf{x})$, вычисляемую из выражений для $\Phi_{\rho,\rho}^{(j)}(\mathbf{k})$, к величине $\langle \delta \rho^{(j)2}(\mathbf{x}) \rangle$ из (4.8), определяем постоянные $\Phi^{(j)}$ и $\Phi'^{(j)}$, входящие в указанные выражения. В результате получим две формулы для $\Phi_{\rho,\rho}^{(j)}(\mathbf{k})$, соответствующие формулам (2.3) и (2.11)

$$\begin{aligned} \Phi_{\rho,\rho}^{(j)}(\mathbf{k}) &= \frac{3\sigma_0^{(j)}}{8\pi^3} \rho^{(j)} \rho \left(1 - \frac{\rho}{\rho_*}\right) \frac{\sin ka_0^{(j)} - ka_0^{(j)} \cos ka_0^{(j)}}{(ka_0^{(j)})^3} \\ \Phi_{\rho,\rho}^{(j)}(\mathbf{k}) &= \frac{3}{4\pi} \frac{\rho^{(j)} \rho}{(k_0^{(j)})^3} \left(1 - \frac{\rho}{\rho_*}\right) Y(k_0^{(j)} - k) \end{aligned} \quad (4.9)$$

Величины $a_0^{(j)}$, $k_0^{(j)}$, входящие в (4.9), а также объем $\sigma_0^{(j)}$ определяем, как и ранее, из условия согласованности выражений для дисперсии числа частиц j -го типа, получаемых из (4.9), и соотношений (4.8). Имеем тогда

$$\sigma_0^{(j)} = \frac{\sigma^{(j)}}{\rho} = \sigma_\rho^{(j)}, \quad a_0^{(j)} = \frac{a^{(j)}}{\rho}, \quad k_0^{(j)} = \left(\frac{9\pi\rho}{2}\right)^{1/3} \frac{1}{a^{(j)}}$$

Отметим, что $\sigma_0^{(j)} \neq A^{(j)}$ в отличие от ситуации, имеющей место при описании дисперской системы с одинаковыми частицами.

Рассмотрим теперь динамику флюктуаций парциальных концентраций частиц. Ясно, что в общем случае невозможно выбрать такую систему координат, в которой средние скорости всех компонент диспергированной фазы обращались бы в нуль одновременно. Поэтому нужно ввести указанные скорости $\langle \mathbf{w}^{(j)} \rangle$ и заменить диффузионные уравнения вида (3.1) соответствующими уравнениями конвективной диффузии для частиц разных фракций. Тогда прежним путем получим следующие соотношения для полных спектральных плотностей

$$\begin{aligned} \Psi_{\rho,\rho}^{(j)}(\omega, \mathbf{k}) &= \frac{\Phi_{\rho,\rho}^{(j)}(\mathbf{k})}{M^{(j)}(\omega, \mathbf{k})} \left(\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{M^{(j)}(\omega, \mathbf{k})} \right)^{-1} \\ M^{(j)}(\omega, \mathbf{k}) &= (\omega + \langle \mathbf{w}^{(j)} \rangle \mathbf{k})^2 + (\mathbf{k} \mathbf{D}^{(j)} \mathbf{k} - T_0^{(j)} \omega^2)^2 \end{aligned} \quad (4.10)$$

В соответствии с соотношением (3.4) для монодисперсной системы можно принять, что времена $T_{\sigma}^{(j)}$ в (4.9), (4.11) приближенно равны временем масштабам $T_{\rho}^{(j)}$ флуктуаций $\delta\rho^{(j)}(t, x)$. Последние легко вычислить, используя координатную систему, в которой скорость среднего движения частиц данной j -й фракции равна нулю. В результате придем к выводу, что $T_{\rho}^{(j)}$ выражается при помощи соотношения (3.12), если только присвоить всем величинам, характеризующим физические свойства и диффузию частиц, индекс j .

Пусть теперь частицы диспергированной фазы непрерывно распределены по параметру (или параметрам), обозначаемому далее через λ . На практике чаще всего приходится иметь дело с распределением частиц по размерам или по плотности. Введем соответствующую функцию распределения $\psi(\lambda)$, нормированную на полную объемную концентрацию ρ , т. е.

$$\int \psi(\lambda) d\lambda = \rho \quad (4.11)$$

Рассматривая частицы, параметр λ для которых находится в интервале $(\lambda, \lambda + \Delta\lambda)$, как принадлежащие к некоторой дискретной фракции, видим, что все полученные выше формулы сохраняют свой вид, если вместо индекса j ввести просто зависимость разных величин от λ (например, $\sigma^{(j)} \rightarrow \sigma(\lambda)$) и заменить $\rho^{(j)}$ на $\psi(\lambda) \Delta\lambda$. Переходя далее к пределу $\Delta\lambda \rightarrow 0$ и вводя вместо дискретных последовательностей спектральных плотностей их плотности в пространстве λ , получим следующие соотношения для таких плотностей:

$$\Phi_{\rho, \rho}(k; \lambda) = \frac{3}{4\pi} \frac{\psi(\lambda) \rho}{k_0^3(\lambda)} \left(1 - \frac{\rho}{\rho_*}\right) Y(k_0(\lambda) - k), \quad k_0(\lambda) = \left(\frac{9\pi\rho}{2}\right)^{1/3} \frac{1}{l^a(\lambda)} \quad (4.12)$$

$$\Psi_{\rho, \rho}(\omega, k; \lambda) = \frac{\Phi_{\rho, \rho}(k; \lambda)}{M(\omega, k; \lambda)} \left(\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{M(\omega, k; \lambda)} \right)^{-1}$$

$$M(\omega, k; \lambda) = (\omega + \langle w \rangle(\lambda) k)^2 + (k D(\lambda) k - T_0(\lambda) \omega^2)^2$$

Нетрудно рассмотреть также, используя соотношения (4.10) или (4.12), различные корреляционные двухвременные двухточечные функции. Для этой цели вполне достаточно воспользоваться стандартными соотношениями корреляционной теории стационарных случайных процессов.

Поступила 27 VIII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Einstein A. Investigations on the theory of the Brownian movement. N. Y., Dover, 1956.
2. Смолуховский М. Молекулярная статистика эмульсий и ее связь с брауновским движением. В кн. А. Эйнштейна, М. Смолуховского «Брауновское движение», Л., ОНТИ, 1936.
3. Чандraseкар С. Стохастические проблемы в физике и астрономии. М., Изд-во иностр. лит., 1947.
4. Кач М. Вероятность и смежные вопросы в физике. М., «Мир», 1965.
5. Буевич Ю. А. Флуктуации числа частиц в плотных дисперсных системах. Инж.-физ. ж., 1968, т. 14, № 3.
6. Panton R. Flow properties for the continuum viewpoint of a nonequilibrium gas-particles mixture. J. Fluid Mech., 1968. vol. 31, pt 2.
7. Буевич Ю. А. О гидродинамике однородных суспензий. ПМТФ, 1969, № 6.
8. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., Изд-во иностр. лит., 1961.
9. Massig D. Mécanique statistique des fluides. Paris, Dunod, 1957.
10. Мюнстер А. Теория флуктуаций. В сб. «Термодинамика необратимых процессов», М., Изд-во иностр. лит., 1962.
11. Власов А. А. Статистические функции распределения. М., «Наука», 1966.
12. Кач М. Несколько вероятностных задач физики и математики. М., «Наука», 1967,