



ИЗДАТЕЛЬСТВО
«МИР»

LECTURES IN APPLIED MATHEMATICS

Proceedings of the Summer Seminar,
Boulder, Colorado, 1960

Volume I

LECTURES IN STATISTICAL
MECHANICS

by

G. E. UHLENBECK

The Rockefeller Institute

G. W. FORD

Professor of Physics, University of Michigan

1963

American Mathematical Society
Providence, Rhode Island

Дж. УЛЕНБЕК и Дж. ФОРД

**Лекции
по статистической
механике**

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО

ПОД РЕДАКЦИЕЙ
И. А. КВАСНИКОВА

ИЗДАТЕЛЬСТВО „МИР“

МОСКВА 1965

Лекции известного американского физика Дж. Уленбека, подготовленные им совместно с Дж. Фордом, представляют собой наиболее обстоятельный обзор из имеющихся в литературе современных критических обзоров некантовой теории газов из нейтральных частиц. Рассмотрены принципиальные вопросы теории равновесного состояния, кинетической теории и гидродинамического приближения. Материал изложен последовательно и на высоком математическом уровне. Книгу отличает исключительная четкость постановки физических проблем и ясность изложения.

Настоящее издание предназначено для студентов старших курсов физических и математических факультетов, аспирантов и научных сотрудников, интересующихся вопросами статистической механики.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Среди довольно многочисленных руководств по статистической физике „Лекции по статистической механике“ Дж. Уленбека и Дж. Форда, несомненно, занимают особое место. Будучи прочитаны для математиков, не являющихся специалистами в данной области, они содержат достаточно простое и последовательное изложение основ классической статистической теории и поэтому носят учебный характер. Высокий уровень подготовки слушателей лекций позволил авторам обсудить принципиальные стороны статистической механики, включая многие проблемные вопросы, нуждающиеся в дальнейшей разработке. Это приближает книгу по характеру к монографии.

Стремясь к более последовательному и целостному изложению, авторы с большим вниманием отнеслись к отбору материала и ограничились рассмотрением только классических систем нейтральных частиц. При этом несомненной их заслугой является одновременное рассмотрение основных вопросов как равновесной, так и кинетической теорий, изложенных с большим мастерством.

В качестве дополнения в русское издание включена органически примыкающая к ней работа Дж. Уленбека и С. Чо „Кинетические явления в плотных газах“, содержащая чрезвычайно ясное и математически полное исследование кинетического и гидродинамического приближений с учетом многочастичных взаимодействий, приводящих к уравнениям вязкой жидкости, а также моя небольшая статья „Уравнение гидро-

динамики в статистической физике“, не издававшаяся на русском языке и содержащая изложение используемых Дж. Уленбеком общих принципов построения гидродинамического приближения в микроскопической теории.

Предлагаемое издание, несомненно, будет представлять интерес для широкого круга читателей: студентов физических и математических факультетов, аспирантов и научных работников, специализирующихся в области теоретической и математической физики.

Акад. Н. Н. Боголюбов

ОТ АМЕРИКАНСКОГО РЕДАКЦИОННОГО КОМИТЕТА

В период с 24 июля по 19 августа 1960 г. Американское математическое общество организовало в Колорадском университете летнюю школу (семинар), посвященную вопросам прикладной математики. В организации летней школы приняли участие Национальный научный фонд, Научно-исследовательское управление Военно-морских сил, Комиссия по атомной энергии и Управление научных исследований по боевой технике. Материалы школы были подготовлены к печати и издаются в четырех томах, первым из которых и является настоящая книга.

В течение многих лет все более и более увеличивался барьер между абстрактной математикой и современной физикой. Обособленность этих двух наук наносила ущерб и той и другой: физические теории оказались в значительной степени изолированными от новейших успехов математики, а сами математики были недостаточно знакомы с физикой, являющейся в настоящее время одним из наиболее мощных стимулов научного прогресса. Однако в последние годы математики и физики проявили явную готовность взаимного обмена мнениями. Данный семинар в Колорадо как раз служил расширению необходимых и уже начинавшихся развиваться связей между ними.

Цель этого семинара была главным образом методическая. Особое внимание было уделено основам нерелятивистской квантовой механики, квантовой теории поля, теории элементарных частиц и статистической физики, а также (в качестве дополнений) некоторым специальным вопросам, без которых общая картина была бы неполной. Материалы школы публикуются с той целью, чтобы информация, приобретенная участниками школы, сделалась доступной более широкому кругу научных работников, а также потому, что эти материалы могут служить пособием и для тех, кто прослушал лекции

Программы лекций были разработаны членами организационного комитета в составе Курта Фридрихса (председатель), Марка Каца, Менахема Шиффера, Джорджа Уленбека и Юджина Вигнера. Подготовка летней школы (составление программ заседаний, обеспечение отдыха участников и т. д.) была осуществлена представителями Колорадского университета — Чарлзом Хатчинсоном и Робертом Эллингвудом.

Приятной и непринужденной обстановке, сложившейся в ходе работы семинара, участники обязаны главным образом жизнеутверждающему оптимизму и энтузиазму председателя, а также многим сотрудникам Колорадского университета. Неоценимый вклад в дело успешного осуществления программы летней школы внесли четыре указанные выше организации (обеспечившие финансовую поддержку и закрепление авторских прав) совместно с отборочным комитетом, включающим Бернарда Фридмена, Вильфреда Каплана и Курта Фридрихса.

Право открыть семинары летней школы было предоставлено проф. Марку Кацу (факультет математики Корнельского университета), прочитавшему обращение к участникам, озаглавленное „Отношение математиков к физике; что разобщает и что может нас объединить“. Расписание заседаний было составлено с таким расчетом, чтобы сохранить свободным послеполуденное время и предоставить тем самым участникам школы возможность проводить неофициальные семинары и дискуссии между собой и с любыми докладчиками по основной программе.

Редакционный комитет: *В. Бергман,*
Дж. Уленбек,
М. Кац (председатель)

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРОВ

Эти лекции были прочитаны одним из нас (Дж. Уленбеком) в летней школе по теоретической физике, которая была организована Американским математическим обществом летом 1960 г. в Колорадском университете. Лекции публикуются почти без изменений, т. е. в том же виде, в котором они читались в летней школе, чем и объясняется их довольно-таки разговорный стиль. Хотя изложение часто ведется от первого лица, это не означает, что лекции принадлежат только первому автору. Все лекции были обсуждены и подготовлены к печати нами совместно, и большую часть сколько-нибудь оригинальных деталей изложения можно рассматривать как результат многолетнего научного сотрудничества обоих авторов.

Цель летней школы состояла в том, чтобы ознакомить участников, главным образом математиков, с некоторыми основными проблемами современной теоретической физики, что, как предполагалось, послужит стимулом к еще более интенсивному их сотрудничеству с физиками. По нашему мнению, такое сотрудничество было бы особенно ценно в отношении статистической механики, поскольку в ней существует много нерешенных задач, которые могут быть точно сформулированы и по своему характеру являются чисто математическими. Более того, ввиду недостатка точных сведений о межмолекулярных силах обычно ограничиваются главным образом объяснением качественных особенностей макроскопических явлений, а не точным количественным предсказанием значений макроскопических характеристик системы. Использование такого качественного подхода к теории рассчитано именно на математиков, поскольку для физиков он часто представляет реальную трудность. Так как сами явления достаточно хорошо известны, то неизбежно возни-

кает искушение объяснить их с помощью более или менее неконтролируемых приближений, основанных на интуитивной аргументации. Эти соображения часто весьма полезны, однако, как правило, они не являются, так сказать, точкой опоры для строгого математического рассмотрения. По нашему мнению, такое математическое рассмотрение особенно необходимо в задачах статистической механики, где оно может привести к значительному видоизменению самого предмета.

В связи с этим мы уделили здесь максимум внимания логическому построению теории и попытались, где только это возможно, указать на оставшиеся математические пробелы в доказательствах некоторых положений. Кроме того, мы пытались строить все рассуждения, начиная с самого начала, и избегать, насколько это возможно, фразы „как это можно показать“. Доказательства часто приводятся отдельно в конце глав в виде примечаний вместе с ссылками на литературу. Мы надеемся, что предлагаемую книгу можно использовать как краткое, но достаточно полное пособие, содержащее введение в статистическую механику; при этом мы отдаем себе отчет в том, что ее использование предполагает со стороны читателя способность критически осмысливать материал, поскольку разделы учебного характера чередуются в ней с разделами, посвященными еще не завершенным исследованиям.

Чтобы даже только приблизительно удовлетворить этим довольно-таки противоположным требованиям, пришлось, как это нам вскоре стало ясно, значительно сузить круг рассматриваемых задач. Мы не только ограничились простейшими из возможных физических систем (а именно одноатомными газами), но даже и для этих систем мы включили в рассмотрение лишь несколько типичных проблем. Наиболее серьезным из сделанных ограничений является рассмотрение только классической статистической теории.

Мы не хотели себя ограничивать только в одном отношении. Уже вошло в привычку рассматривать отдельно или только проблемы статистической физики для равновесных состояний (иногда называемой статистической термодинамикой), или концентрировать внимание исключительно на статистической теории необратимых явлений и явлений переноса (иногда называемой кинетической теорией). Полагая, что та-

кое разделение приводит к искаженной точке зрения на предмет, мы стремились построить изложение так, чтобы оно было применимым как к равновесной, так и неравновесной статистической механике. Поэтому мы посвятили шесть лекций (гл. I-III) равновесным проблемам и шесть лекций (гл. IV-VII) неравновесным проблемам и попытались выявить принципиальную связь между этими двумя разделами статистической механики.

Нам остается теперь только выполнить свой приятный долг и поблагодарить в первую очередь проф. Марка Каца за всю его помощь и советы. Если эти лекции смогут воодушевить на исследования проблем статистической механики хотя бы еще одного математика такого же масштаба, как проф. Кац, летняя школа более чем оправдает себя. Читателю предлагаемой книги можно только посоветовать параллельно с изучением этих лекций изучить также третью главу книги проф. Каца „Вероятность и связанные с этим понятием физические теории“ (Kac M., *Probability and Related Topics in Physical Sciences*, 1957), поскольку его точка зрения во многих отношениях сходна с нашей. Мы хотим поблагодарить, кроме того, профессора Т. Берлина за многочисленные дискуссии и за его разрешение использовать несколько частей рукописи, над которой он и один из нас (Дж. Уленбек) работали в течение некоторого времени.

Дж. Уленбек
Дж. Форд

ГЛАВА I

Статистический подход к законам термодинамики

1. Введение. В этой главе я попытаюсь изложить в общих чертах основы статистической механики, однако я должен извиниться за то, что это изложение *не* будет достаточно простым и аксиоматическим. Это объясняется не тем, что я, как некоторые другие физики, настроен против рассмотрения оснований теории. Наоборот, я полагаю, что дальнейший прогресс науки органически связан с дальнейшим уяснением основных понятий. В настоящее время, однако, не существует общепринятого мнения относительно того, в чем состоят основные предположения теории, поэтому я могу только представить свою точку зрения, которая, как мне кажется, является в некотором смысле парафразой основополагающих идей Больцмана и Гиббса. Поскольку именно эти идеи были главным образом развиты для объяснения законов термодинамики на основе молекулярного строения вещества, я также буду идти в этом отношении по следам обоих основателей статистической механики ^[1] *.

Разрешите мне сначала остановиться на общих проблемах статистической физики. Если структура молекул и законы взаимодействия их друг с другом заданы, то возникает вопрос, каковы же будут макроскопические свойства вещества, состоящего из этих молекул? При ответе на него обычно начинают говорить что-нибудь о молекулярных моделях и об основных микроскопических закономерностях. Ради простоты я всегда и везде буду предполагать следующее:

а. Движение молекул подчиняется законам классической механики. Несомненно, что учет квантовомеханических зако-

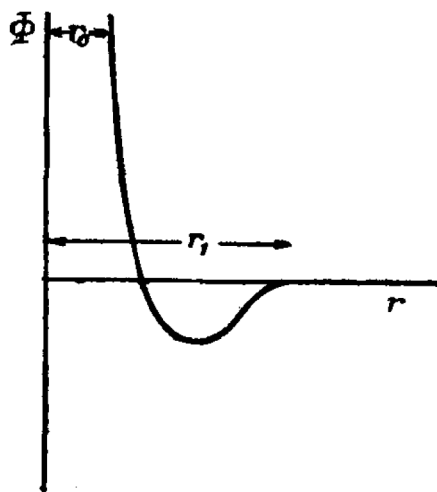
* Цифра в квадратных скобках означает номер примечания. Примечания помещены в конце каждой главы.

номерностей приведет к появлению дополнительных особенностей проблемы. Возможно даже, что процесс измерения, как утверждают некоторые авторы, вводит „истинную“ необратимость в теорию. Однако наибольшая часть существенных вопросов возникает уже в классической теории, и, поскольку она наиболее близка слушателям, я ограничусь именно ее рассмотрением.

б. Молекулы представляют собой точечные частицы, обладающие определенной массой и взаимодействующие между собой посредством центральных сил аддитивного типа, которые будут или силами Ван-дер-Ваальса, или другими силами межмолекулярного типа. Это означает, что гамильтониан системы N частиц можно задать в следующем виде:

$$H = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m} + U(r_i) \right] + \sum_{i < j} \Phi(|r_i - r_j|), \quad (1.1)$$

где потенциал взаимодействия $\Phi(r)$ имеет типичную форму, представленную на фиг. 1. Он описывает притяжение в области, имеющей *конечный радиус* r_1 , и сильное отталкивание в области, которую можно интерпретировать как *твердую сферу* радиуса r_0 [2]. В выражении (1.1) символом $U(r_i)$ обозначен потенциал внешних сил, действующих на i -ю частицу, включая потенциал, соответствующий силам, создаваемым стенками сосуда и удерживающим частицы внутри рассматриваемого объема V . Фактически этот „потенциал стенки“ обычно считают проявлением только внешних сил, действующих на молекулы системы.



Фиг. 1.

Следует отметить известную ограниченность такого подхода. Основные микроскопические закономерности являются исключительно квантовомеханическими, и огромное многообразие макроскопических свойств вещества можно понять только в том случае, если принять во внимание более сложную структуру молекул и учесть другие типы сил взаимо-

действия. Наши же предположения будут справедливы, скажем, для газообразного или жидкого неона. Однако даже при этих упрощающих предположениях в теории имеется еще достаточно нерешенных проблем! Так как решение многих вопросов, которые мы будем рассматривать, определяется только качественными особенностями межмолекулярного взаимодействия, то получаемые результаты поэтому будут иметь достаточно широкую область применимости.

2. Теорема Лиувилля. Мы будем представлять состояние механической системы, имеющей n степеней свободы, точкой в $2n$ -мерном фазовом пространстве, называемом Γ -пространством. В нашем случае $n = 3N$, где N — число частиц в системе. Координатами точки в Γ -пространстве являются $r_1, \dots, r_N, p_1, \dots, p_N$. С течением времени эта Γ -точка будет перемещаться согласно уравнениям движения Гамильтона

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (1.2)$$

Поскольку эти уравнения являются уравнениями первого порядка по времени, то ясно, что для определения траектории движения изображающей точки в Γ -пространстве необходимо задать начальное положение этой точки. Чтобы наглядно представить себе движение всех возможных начальных точек, вообразим, что мы имеем очень большое число копий рассматриваемой системы. Каждая такая система изображается точкой в Γ -пространстве, и если количество их достаточно велико, то можно рассматривать всю эту совокупность точек как движущуюся в Γ -пространстве жидкость, обладающую в любой точке этого пространства определенной плотностью $\rho(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n, t)$. Линии тока жидкости идентичны траекториям частиц, определяемых уравнениями (1.2). Следуя Гиббсу, мы назовем эту систему *ансамблем-жидкостью* или просто *ансамблем* механических систем. Следует заметить, что общее число копий не играет существенной роли и вводится только как вспомогательное средство для того, чтобы сделать более наглядным все возможные движения Γ -точки. Ансамбль-жидкость представляет собой истинный континуум, и вместо того, чтобы рассматривать его течение, было бы лучше говорить о непрерывном нало-

жении Γ -пространства самого на себя. Мы увидим вскоре, что плотность ρ является плотностью вероятности того, что система находится в области $dq_1 \dots dp_n$ пространства Γ . Мы обозначим тогда эту плотность вероятности символом $D(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n, t)$ и будем считать, что она удовлетворяет условию нормировки

$$\int \dots \int dq_1 \dots dp_n D = 1.$$

Кроме того, если все N частиц тождественны, мы будем полагать, что функция D является *симметричной* функцией относительно фазовых координат (r_i, p_i) отдельных частиц.

Теоремой, играющей центральную роль в нашем исследовании, является теорема Лиувилля ^[3], согласно которой *ансамбль-жидкость движется так, как если бы он был несжимаемой жидкостью*.

Для доказательства этого утверждения заметим, что „скорость“ V (с компонентами $\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_n, \dot{p}_1, \dots, \dot{p}_n$) удовлетворяет соотношению

$$\operatorname{div} V \equiv \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} \right) = 0 \quad (1.3)$$

в силу уравнений Гамильтона. Поскольку всегда имеет место уравнение непрерывности

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho V) = 0$$

или

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho \operatorname{div} V = 0, \quad (1.4)$$

где

$$\frac{D}{Dt} \equiv \frac{\partial}{\partial t} + V \cdot \operatorname{grad} \equiv \frac{\partial}{\partial t} + \sum_{i=1}^n \left(\dot{q}_i \frac{\partial}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial}{\partial p_i} \right), \quad (1.5)$$

то из уравнения (1.3) следует соотношение

$$\frac{D\rho}{Dt} = 0, \quad (1.6)$$

которое означает, что величина ρ не изменяется, если двигаться вместе с потоком жидкости, или что жидкость несжимаема.

Если рассматривать фиксированную точку в Γ -пространстве, то тогда ρ изменяется согласно уравнению

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \text{grad } \rho = 0$$

или

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial \rho}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \right) \equiv \{H, \rho\}, \quad (1.7)$$

где символ $\{H, \rho\}$ означает скобки Пуассона для H и ρ . Это так называемый „эйлеровский“ способ выражения факта несжимаемости жидкости. При „лагранжевом“ подходе к описанию движения жидкости координаты (q_1, \dots, p_n) выделенного элемента жидкости определяются как функции начального положения этого элемента (q_{10}, \dots, p_{n0}) и времени. Жидкость будет несжимаемой при условии, что якобиан

$$\frac{\partial (q_1, \dots, p_n)}{\partial (q_{10}, \dots, p_{n0})} = 1. \quad (1.8)$$

Это условие означает, что если проследить во время движения жидкости за некоторой выделенной ее областью, то объем этой области будет оставаться постоянным, хотя, конечно, ограничивающая ее поверхность будет изменяться. Или, иными словами, трансформация Γ -пространства самого в себя связана с движением сохраняющихся объемов. Легко видеть, что условия (1.7) и (1.8) полностью эквивалентны.

Заслуживают внимания два простых следствия из теоремы Лиувилля:

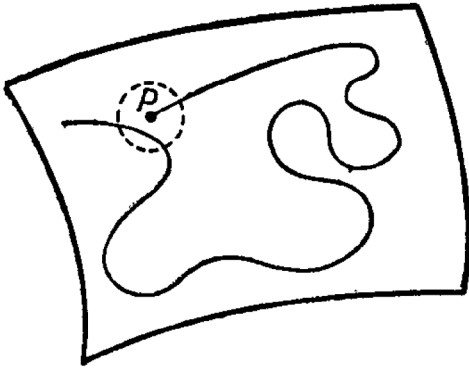
а. Для любой функции плотности $F(\rho)$ интеграл

$$\int \dots \int F(\rho) dq_1 \dots dp_n,$$

взятый по всему Γ -пространству, не зависит от времени.

б. Любое распределение плотности вероятности ρ будет *стационарным* (т. е. не будет зависеть явно от времени) тогда и только тогда, когда ρ будет постоянно вдоль каждой линии тока. В частности, *любое* распределение $\rho(H)$, которое представляет собой функцию только от всего гамильтониана H , будет стационарным (это не означает, что стационарные распределения существуют исключительно такого вида).

3. Приближение к положению равновесия; идеи Больцмана. Как можно „объяснить“ необратимое поведение макроскопических систем на основе совершенно обратимой механической модели? Этот вопрос, который я назову проблемой Больцмана, играл основную роль в начальном развитии статистической механики и все еще обсуждается и теперь. В ее простейшей форме проблема заключается в „объяснении“ того, в каком смысле изолированная (т. е. консервативная) механическая система, состоящая из очень большого числа молекул, приближается к состоянию теплового равновесия, в котором все „макроскопические“ переменные достигают постоянных значений. Это обстоятельство иногда называют *нулевым законом термодинамики*, который выражает наиболее типичное необратимое поведение макроскопических систем, хорошо известное из обычных наблюдений над ними.



Фиг. 2.

Противоречие с механикой выступает наиболее контрастно, если вспомнить знаменитую *возвратную теорему Пуанкаре*. Для консервативной системы движение Γ -точки будет происходить по энергетической поверхности $H(q_1, \dots, p_n) = E$. Далее, движение Γ -точки будет *ограниченным* (в импульсном пространстве — полной энергией E и конечной потенциальной энергией притяжения, а в координатном пространстве — объемом, в котором заключены молекулы). Для такой механической системы, начинающей свое движение из точки P , находящейся на энергетической поверхности, теорема утверждает, что для *любой* области, включающей в себя эту точку P , существует такое время T , за которое фазовая точка системы возвратится в эту область (фиг. 2), или, другими словами, движение будет квазипериодическим. Поэтому становится очевидным, что не существует такой траектории, по которой можно было бы приблизиться к состоянию равновесия. В общих чертах доказательство теоремы Пуанкаре приведено в примечании [4].

Позвольте теперь кратко рассмотреть классическое разрешение этого противоречия, основывающееся на идеях

Больцмана и Гиббса. Основная идея заключается в том, что указанную проблему надо рассматривать с двух сторон в соответствии с двумя различными *масштабами* наблюдения или описания системы, а именно молекулярным и макроскопическим. Ясно, что тепловое равновесие — понятие макроскопическое. Для его описания *нет* необходимости точно знать траекторию, проходящую Γ -точкой при движении по энергетической поверхности. Его можно характеризовать небольшим числом (гораздо меньшим N) „макроскопических“ переменных. Мы увидим, что это обстоятельство обусловлено тем различием в характере описания, которое можно понять на основе очевидного различия в поведении системы во времени с точки зрения этих двух масштабов.

Чтобы понять, в чем тут дело, рассмотрим сначала, следуя Больцману, *случай идеального газа*. Когда можно пренебречь межмолекулярными силами, все макроскопические свойства системы можно определить, исходя из распределения N точек (представляющих координаты и импульсы каждой из N молекул) в шестимерном фазовом пространстве одной молекулы. Мы будем называть это распределение *распределением в μ -пространстве*. Чтобы описать такое распределение для *конечного* числа точек, нужно разделить все μ -пространство (которое является конечным, так как оно ограничено объемом сосуда и заданной суммарной энергией) на большое число M малых, но конечных областей или ячеек $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_M$ и в заданный момент времени зафиксировать числа точек n_1, n_2, \dots, n_M , находящихся в этих ячейках. Размер ячеек должен быть, с одной стороны, довольно большим, чтобы числа n_i были бы достаточно большими, а с другой стороны, достаточно малым, так чтобы величины n_i действительно давали бы представление о плотности распределения N точек в μ -пространстве. Иногда этот компромисс формулируется так: ячейки должны быть „физически бесконечно малыми“. Это то условие, которое *всегда* должно быть соблюдено при описании эмпирического распределения конечного числа дискретных элементов.

Очевидно, что распределение чисел n_1, n_2, \dots по ячейкам $\omega_1, \omega_2, \dots$ μ -пространства описывает состояние газа гораздо менее точно, чем описывает его точка в Γ -пространстве. Каждой точке в Γ -пространстве соответствует определенное распределение в μ -пространстве, однако обратное утвержде-

ние неверно. Действительно, нетрудно показать, что заданному распределению в μ -пространстве соответствует в Γ -пространстве целая $6N$ -мерная область, объем которой равен

$$W = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_M!} \omega_1^{n_1} \omega_2^{n_2} \dots \omega_M^{n_M}. \quad (1.9)$$

Докажем это утверждение. Совершенно очевидно, что распределение чисел n_i не изменится, если мы будем передвигать молекулы внутри каждой ячейки. Движение, например, одной из молекул внутри первой ячейки при условии, что все другие молекулы будут неподвижными, будет сопровождаться перемещением соответствующей точки в Γ -пространстве по шестимерному объему ω_1 . Поскольку в Γ -пространстве состояния различных молекул представляются точками в ортогональных шестимерных подпространствах, движение всех N молекул в соответствующих им ячейках будет сопровождаться движением точки в Γ -пространстве по всем шестимерным объемам Γ -пространства, общий объем которых равен

$$\omega_1^{n_1} \omega_2^{n_2} \dots \omega_M^{n_M}. \quad (1.10)$$

Кроме того, распределение чисел точек n_i по ячейкам не изменится, если мы будем менять местами пары молекул из различных ячеек. После каждой такой перестановки мы опять получим в Γ -пространстве область, объем которой равен той же величине (1.10) и которая не пересекается с предыдущей областью. Поскольку имеется

$$\frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_M!} \quad (1.11)$$

способов размещения N молекул по группам n_1, n_2, \dots , то общий объем в Γ -пространстве определится произведением выражений (1.10) и (1.11).

Совокупность чисел n_i подчинена двум дополнительным условиям:

$$\begin{aligned} \sum_i n_i &= N, \\ \sum_i \varepsilon_i n_i &= E. \end{aligned} \quad (1.12)$$

Эти условия отражают тот факт, что полное число частиц и полная энергия системы сохраняются. Здесь ε_i означает

энергию частицы, находящейся в ячейке ω_i . Благодаря предположению об идеальности газа эта энергия, очевидно, *не зависит* от чисел заполнения n_i . Заметим также, что в выражении (1.12) значение для полной энергии E определено не совсем точно, так как значения ϵ_i будут слегка изменяться по мере движения точек внутри каждой из ячеек. Поэтому значение (1.12) для энергии E не полностью совпадает с величиной заданной энергии, определяющей энергетическую поверхность $H(q, p) = E$ в Γ -пространстве, по которой движется Γ -точка. На самом деле выражение для энергии (1.12) определяет две поверхности, находящиеся в непосредственной близости к данной энергетической поверхности. Область между этими энергетическими поверхностями назовем *энергетическим слоем*. Очевидно, что его толщина зависит от количества ячеек ω_i в μ -пространстве.

Объемы $W(n_1, n_2, \dots)$ областей, соответствующих различным распределениям чисел n_i по ячейкам ω_i в μ -пространстве [определяемые формулой (1.9)], будут вырезать в этом энергетическом слое цилиндрические области различных размеров. Можно теперь доказать теорему [5]:

Если число частиц N достаточно велико, то так называемое распределение Максвелла — Больцмана

$$\bar{n}_i = A \omega_i e^{-\beta \epsilon_i} \quad (1.13)$$

соответствует области с объемом \bar{W} , которая вырезает самую большую из возможных частей энергетического слоя. В распределении (1.13) величины A и β являются константами, которые должны быть определены с помощью дополнительных условий (1.12). На фиг. 3 схематически представлено разделение энергетической поверхности в Γ -пространстве на различные области, соответствующие объемам $W(n_1, n_2, \dots)$. Больцман отождествил распределение (1.13) в μ -пространстве с распределением для равновесного термодинамического состояния газа, а *все* другие распределения в μ -пространстве — с макроскопически неравновесными его состояниями.

Если мы теперь *предположим*, что при движении Γ -точки по энергетической поверхности для нее не существует предпочтительных областей на этой поверхности и что с течением времени любая доступная часть поверхности будет достигнута этой точкой, то естественно положить, что время $t(A)$, в течение которого Γ -точка находится внутри области A , в основном

определяется величиной этой области. Нетрудно сделать из этого следующие выводы.

1. Если газ *не находится* в состоянии теплового равновесия (соответствующего распределению Максвелла — Больцмана), то тогда он почти всегда перейдет в это состояние.

2. В том случае, когда газ уже *находится* в состоянии теплового равновесия, он будет находиться в нем и далее,



Ф и г. 3.

хотя отклонения газа от состояния статистического равновесия вследствие квазипериодического характера движения Г-точки будут и должны иметь место.

Мы рассмотрели основные представления Больцмана. Они, очевидно, примиряют представления об обратимости механического движения, выраженные в теореме Пуанкаре, с фактом существования состояний макроскопического равновесия.

4. Обобщение результатов Гиббса. Эргодические теоремы. В предыдущем разделе мы с определенным намерением избегали любого употребления понятия вероятности и не упоминали об эргодической гипотезе, чтобы подчеркнуть интуитивную наглядность общих представлений Больцмана. Чтобы обобщить эти идеи и показать их связь с понятиями теории вероятностей и с эргодической теоремой, повторим предыдущие рассуждения в более абстрактной форме.

Вместо того, чтобы описывать макроскопическое состояние газа с помощью наборов чисел частиц n_1, n_2, \dots в раз-

личных ячейках μ -пространства, можно также считать, что макроскопическое состояние газа определяется заданием *значений* некоторого набора макроскопических переменных

$$y_i = f_i(x_1, x_2, \dots, x_N), \quad (1.14)$$

которые являются функциями координат $x_k \equiv (r_k, p_k)$ всех N частиц системы. Для тождественных частиц эти функции f_i должны быть, конечно, симметричными функциями фазовых точек x_k . Действительно, в рассматриваемом примере (идеальный газ) можно выбрать в качестве этих функций величины

$$y_i = \sum_{k=1}^N \Delta_i(x_k), \quad i = 1, 2, \dots, M, \quad (1.15)$$

где

$$\Delta_i(x) \begin{cases} = 1, & \text{если } x \text{ находится внутри } \omega_i\text{-ячейки } \mu\text{-пространства,} \\ = 0 & \text{в любом другом случае.} \end{cases}$$

Тогда, естественно, значения y_i будут отвечать числам точек n_i в ячейках ω_i , соответствующим точке $P(x_1, \dots, x_N)$ в Γ -пространстве. При этом вновь возникает вопрос о размере выбираемых ячеек ω_i . Вместо того чтобы считать их размеры физически бесконечно малыми, как это полагалось в разделе 3 настоящей главы в целях „наилучшего“ описания распределения частиц в μ -пространстве, мы можем теперь считать размеры ячеек совершенно произвольными и выбираемыми в зависимости только от желаемой точности рассмотрения макроскопических характеристик системы. Однако при этом они всегда должны быть *конечными*, так чтобы соответственно заданным значениям y_i существовала бы некоторая конечная *область* в Γ -пространстве. *Помимо этого*, для определенного набора значений макроскопических переменных y_i при достаточно большом N всегда должна существовать соответствующая область в Γ -пространстве, являющаяся наибольшей из возможных. В нашем случае, конечно, это следует, как мы видели, из явного выражения (1.9) для объема области Γ -пространства.

В общем случае, когда межмолекулярными силами нельзя пренебречь, для конкретизации макроскопического состояния системы уже недостаточно знать распределение в μ -пространстве. Например, нам часто приходится интересоваться

тем, сколько пар молекул находится в сфере действия каждой из молекул, поскольку от этого зависят некоторые макроскопические характеристики системы. Тем не менее мы будем все еще предполагать, что макроскопическое состояние может быть определено с помощью задания значений некоторого числа фазовых функций y_i , причем

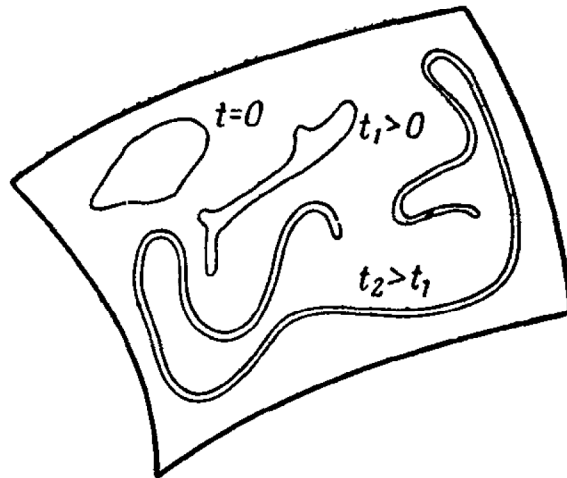
а) каждое макроскопическое состояние должно соответствовать *области* в Γ -пространстве, иными словами, части энергетического слоя,

б) для больших N должен существовать определенный набор значений y_i , соответствующий максимально возможной области Γ -пространства ^[6].

Как показано схематически на фиг. 3, для данного способа макроскопического описания системы, т. е. для данного выбора переменных y_i , энергетический слой будет разделен на *фиксированные* области. Предположим теперь, что в момент времени $t = 0$ система находилась в определенном неравновесном макроскопическом состоянии. С этим начальным макроскопическим состоянием мы связываем исходную функцию распределения вероятности $D(P, t = 0)$ в Γ -пространстве, которая отлична от нуля *только* в соответствующей области энергетического слоя. Внутри этой области функция распределения вероятности $D(P, 0)$ может быть в принципе произвольной, если не считать, что она должна быть достаточно гладкой функцией переменных P . Например, в качестве $D(P, 0)$ можно выбрать функцию, которая постоянна внутри соответствующей области и равна нулю везде вне ее. Заметим, что вместо функции распределения плотности ρ мы используем функцию распределения D , нормированную на единицу.

Сделанное предположение имеет *только вероятный характер*, однако можно утверждать, что оно является наиболее простым из предположений, совместимых с нашими макроскопическими представлениями. С помощью уравнения Лиувилля в принципе можно найти величину $D(P, t)$. Решение носит характер преобразования функции $D(P, 0)$ в $D(P, t)$, с помощью которой можно определить любые интересующие нас величины. Гиббс в пресловутой гл. 12 своей книги разъясняет эту процедуру преобразования следующим образом. Объем области, в которой функция распределения D отлична от нуля, с течением времени остается, согласно

теореме Лиувилля, одним и тем же, однако *форма* области будет существенно изменяться. Это изменение в первую очередь обусловлено наличием сильных межмолекулярных сил, под действием которых две Γ -точки, первоначально находившиеся рядом, вскоре расходятся на большое расстояние. В результате этого первоначальная область будет растягиваться в очень длинную и тонкую нить, которая будет все более и более виться по всему рассматриваемому энергетическому слою (фиг. 4); заметим, что всегда следует помнить об энергетическом слое $E \leq H \leq E + \Delta E$, поэтому „нить“ в действительности представляет собой тонкую ленту. Вследствие этого мы можем ожидать следующие явления.



Фиг. 4.

1. С течением времени функция распределения вероятности D будет становиться все более и более однородной вдоль энергетического слоя. Конечно, эту однородность

надо понимать *только* в грубом смысле; область, в которой функция распределения отлична от нуля, всегда будет представлять собой тонкую нить, более или менее однородно заполняющую весь энергетический слой. Распределение, однородное внутри энергетического слоя, мы, следуя Гиббсу, назовем *микрoканоническим распределением*.

2. Это приближение к однородности будет с течением времени t все время продолжаться, *несмотря* на то, что каждая Γ -точка будет двигаться квазипериодически согласно теореме Пуанкаре.

3. Время, требуемое для достижения указанной однородности, будет *существенно* зависеть от того, что понимать под однородностью, иначе говоря от размеров тех конечных областей, на которые подразделяют энергетический слой согласно выбранной точности макроскопического описания.

4. Для каждого макроскопического описания существует определенный интервал времени, по истечении которого вероятность каждого макроскопического состояния определяется

размером соответствующей области энергетического слоя. Поскольку в случае больших N существует определенная область энергетического слоя, являющаяся наибольшей из возможных, то она будет соответствовать наиболее вероятному состоянию системы и характеризовать ее состояние термодинамического равновесия.

Я надеюсь, что сходство между идеями Больцмана и более общим подходом Гиббса стало теперь понятным. Конечно, в обоих случаях было выдвинуто некоторое количество утверждений без всякого доказательства, которые могут показаться туманными и даже неприемлемыми для доказательства. Так как они представляют значительный интерес, то по крайней мере часть из них может быть сформулирована гораздо более точно с привлечением эргодической теоремы Биркхоффа [7]. Разрешите напомнить вам эту теорему.

а. Если механические движения системы ограничены и если любая заданная в фазовом пространстве функция $y = f(P)$ интегрируема вдоль энергетического слоя, то почти всегда существует *среднее по времени* значение

$$\tilde{y} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt f(P_t). \quad (1.16)$$

Символом P_t мы обозначали здесь координаты точки фазового пространства, начавшей свое движение из точки P_0 . Более того, \tilde{y} не зависит от выбора начальной точки данной траектории, но может иметь разные значения в зависимости от выбора той или иной траектории.

Я не буду приводить доказательства этой теоремы, так как оно имеет довольно искусственный характер. Единственно на чем основано доказательство — это на предположении об ограниченности движения и на теореме Лиувилля. В связи с этим его можно отнести и к введенным выше макроскопическим переменным y_i .

б. Для *метрически транзитивных* систем величина среднего по времени (1.16) не зависит от выбираемой траектории и равна *среднему по ансамблю*

$$\langle y \rangle = \int \dots \int d\Omega f(P) \sigma(H). \quad (1.17)$$

Интеграл в правой части (1.17) берется по всей энергетической поверхности, а величина $\sigma(H)$ представляет собой распределение плотности вероятности вдоль этой поверхности, соответствующее однородному распределению внутри энергетического слоя, так что

$$\sigma(H) = \frac{\text{const}}{|\text{grad } H|}, \quad (1.18)$$

причем константа определяется с помощью условия нормировки

$$\int \dots \int \sigma(H) d\Omega = 1.$$

Такое распределение $\sigma(H)$ называют *микрoканоническим* распределением по энергетической поверхности.

Механическая система называется метрически транзитивной в том случае, когда энергетическая поверхность *не* может быть разделена на конечные области, такие, что если начальная точка какой-либо траектории находится в одной из этих областей, то и вся траектория целиком будет укладываться в этой области. Это условие, очевидно, более точно формулирует представление, использованное нами в подходе Больцмана — Гиббса, о том, что с течением времени траектория Γ -точки заполняет всю энергетическую поверхность [8]. Конечно, очень трудно доказать (во всяком случае, этого еще не сделано), что движение системы, гамильтониан которой задан, будет или метрически транзитивным, или не будет таковым; даже примеры, которые допускают точное решение этого вопроса, встречаются довольно редко [9]. Тем не менее преимущества точной формулировки проблемы всегда неоспоримы. Отметим еще, что для того, чтобы средние значения по времени и средние значения по фазовому пространству совпадали, в принципе *не* необходимо, чтобы механическая система имела большое число степеней свободы, хотя свойство метрической транзитивности системы представляется более естественным в случае больших N .

Перейдем теперь к представлениям Больцмана — Гиббса относительно приближения к равновесию. Подставляя в (1.16) и (1.17) выражение для функции $f(P)$, характеризующей нахождение системы в области A энергетической поверхности [именно $f(P) = 1$, если P лежит внутри A , и $f(P) = 0$

в любом другом случае], получаем, что для метрически транзитивных систем

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{t(A)}{T} = \frac{V(A)}{V}, \quad (1.19)$$

где $t(A)$ — время, в течение которого фазовая точка находится в области A , $V(A)$ — объем этой части энергетического слоя, общий объем которого, включая область A , равен V . Таким образом, точная формулировка предположения, на котором основываются больцмановские представления, состоит в том, что время $t(A)$ главным образом определяется размером области A ^[10].

Теперь аргументация Гиббса также может быть выражена более точно. Предположение о том, что для больших N существует только одно множество значений макроскопических переменных y_i , которые соответствуют наибольшей из возможных частей энергетической поверхности, можно заменить требованием, чтобы переменные y_i были бы *нормальными переменными* ^[11]. Под этим мы подразумеваем, что для систем с большим N величины y_i должны обладать следующим свойством:

$$\{\langle y_i^2 \rangle - \langle y_i \rangle^2\}^{1/2} \ll \langle y_i \rangle, \quad (1.20)$$

или, иными словами, флуктуации каждой переменной y_i должны быть малыми по сравнению с их средними значениями $\langle y_i \rangle$. Здесь средние значения всегда понимаются как средние (1.17) по микроканоническому ансамблю. Если мы теперь предположим, что движение ансамбля начинается в момент времени $t=0$ и начальное распределение $D(P, 0)$ было известно, то *математические ожидания* значений переменных y_i определяются выражением

$$\bar{y}_i(t) = \int \dots \int d\Omega f_i(P) D(P, t), \quad (1.21)$$

которые будут в начальный момент, соответствующий распределению $D(P, 0)$, совпадать со значениями $y_i(0)$, а для $t \rightarrow \infty$ становиться равными $\bar{y}_i(\infty) = \langle y_i \rangle$, т. е. значениям, которые для больших систем будут чрезвычайно близки к равновесным значениям ^[12]. Это следует из тех соображений, что, согласно эргодической теореме и выражению (1.20), почти для всех траекторий в случае бесконечно больших

времен t величины y_i должны принимать постоянные значения. Заметим еще, что, рассматривая в качестве y_i „больцмановские“ величины u_i , определяемые выражениями (1.15), мы получаем, что \bar{y}_i соответствуют ожидаемым значениям числа частиц n_i в ячейках ω_i в момент времени t^* . Они связаны с так называемой *одночастичной функцией распределения* $F_1(x_1, t)$, определяемой выражением

$$\frac{1}{V} F_1(x_1, t) = \int \dots \int dx_2 \dots dx_N D(x_1, \dots, x_N, t). \quad (1.22)$$

Действительно, если сгладить величины $\bar{n}_i(t)$ по ячейкам i , то набор этих дискретных величин заменится плавной функцией $f(x, t)dx$, где

$$f(x, t) = \int \dots \int dx_1 \dots dx_N \sum_{i=1}^N \delta(x - x_i) \times \\ \times D(x_1, \dots, x_N, t) = \frac{N}{V} F_1(x, t).$$

По аналогии с формулой (1.22) можно определить двухчастичную, или парную функцию распределения, а в общем случае — s -частичную функцию распределения:

$$F_s(x_1, \dots, x_s, t) = V^s \int \dots \int dx_{s+1} \dots \\ \dots dx_N D(x_1, \dots, x_N, t). \quad (1.23)$$

Мы возвратимся к этим функциям в гл. VII.

Разрешите мне закончить этот раздел некоторыми замечаниями по поводу определения понятия макроскопических переменных или макроскопического „наблюдателя“, поскольку этот вопрос приводит к значительной полемике.

1. Понятие макроскопической переменной может показаться несколько туманным, и этому нельзя помочь, пока обсуждение вопроса ведется в общих словах. В гл. VII мы убедимся, что ожидаемые значения обычных макроскопических

* В разделе 3 величины \bar{n}_i представляли собой те значения чисел n_i , которые соответствуют *максимально* возможной области энергетического слоя и являются равновесными значениями. Для случая больших N они совпадают с величинами, обозначаемыми теперь $\bar{n}_i(\infty)$ или $\langle n_i \rangle$.

переменных (таких, как тензор натяжения, температурное распределение и других) можно получить с помощью некоторого числа первых функций распределения (1.23).

2. В понятии макроскопическое описание системы существует элемент произвольности, и это может показаться весьма нежелательным. Однако ясно, что в принципе макроскопическое описание состояния системы зависит, так сказать, от усердия наблюдателя и поэтому полностью не может быть определено в общем случае. Единственно, что *можно* сказать, это то, что макроскопическое описание системы является *сокращенным* ее описанием, основывающимся на использовании много меньшего количества переменных, чем то, которое требуется для точной микроскопической фиксации состояния системы. На практике обычно бывает ясно, какие величины представляют собой макроскопические переменные, поскольку они навязываются теми экспериментальными явлениями, которые мы пытаемся объяснить. Во избежание произвола в выборе макроскопических переменных можно, как поступают некоторые авторы, ввести понятие вероятностного распределения для всех возможных макроскопически наблюдаемых величин ^[13], однако мне кажется, что все это еще более запутает вопрос.

3. Произвол в выборе способа макроскопического описания сказывается также и на времени, в течение которого ожидаемые значения $\bar{y}_i(t)$ достигают своих равновесных значений $\langle y_i \rangle$, так как конкретный выбор переменных y_i определяет размер областей, на которые разделяется энергетический слой. Это обстоятельство часто связывают со временем релаксации к равновесным значениям, говоря, что оно зависит от выбора размера ячеек при разбиении энергетической поверхности. Я полагаю, что это именно так, однако, с другой стороны, не вызывает сомнений, что процесс релаксации к равновесному состоянию будет зависеть *также* от микроскопической структуры самой системы, т. е. от вида гамильтониана, а это *именно та* зависимость, которая представляет обычно большой интерес, поскольку выбор величин y_i уже фиксирован условиями эксперимента.

4. Эволюция величины $y_i(t)$ во времени в принципе всегда зависит от начального распределения плотности вероятности $D(P, 0)$ в Γ -пространстве. Это обстоятельство вновь может привести к возражениям, вызываемым произволом

в определении начального распределения. Даже если мы говорим, что функция $D(P, 0)$ должна быть выбрана так, чтобы соответствовать нашим начальным макроскопическим сведениям о системе, то все равно мы не имеем возможности полностью определить ее. Выход из такого положения, я полагаю, состоит в том, что в данном случае для величин u_i мы интересуемся только той частью релаксационного процесса, которая *не зависит от выбора* $D(P, 0)$. Следовало бы ожидать, что собственно макроскопический эксперимент соответствует ситуации, установившейся после некоторого короткого „хаотизационного периода“. Иными словами, можно сказать, что после такого короткого периода времени зависимость величин u_i от времени будет определяться самими этими величинами u_i с помощью уравнений, являющихся уравнениями первого порядка по времени. Я назову это обстоятельство *требованием макроскопической причинности*. Это условие ограничивает выбор способа макроскопического описания системы и, естественно, может быть выполнено в некотором асимптотическом смысле. Мы возвратимся к этому вопросу еще раз в гл. VII.

5. Законы термодинамики. Мы должны теперь обсудить связь с законами термодинамики („объяснить“ их). При обычной формулировке законов термодинамики это означает, что мы должны объяснить следующие пять основных положений и понятий.

а. *Существование термодинамического равновесного состояния для замкнутой системы.* Это так называемый нулевой закон термодинамики, уже упоминавшийся в разделе 3 [14]. Будем считать, что этот вопрос был достаточно освещен в предыдущих разделах.

б. *Понятие температуры.* В термодинамике равновесное состояние прежде всего характеризуется определенной температурой. Чтобы ввести температуру как численную характеристику системы, следует показать, предполагая существование равновесного состояния, что это состояние обладает *транзитивными свойствами*, т. е. если система A находится порознь в равновесии с системами B и C , то тогда системы B и C также находятся в состоянии равновесия друг с другом. Под равновесием двух систем в данном случае мы понимаем то обстоятельство, что макроскопиче-

ские свойства систем не будут изменяться, если они войдут в „слабое“ соприкосновение друг с другом. Устанавливающаяся связь должна допускать обмен энергией между системами, однако энергия взаимодействия между системами должна быть пренебрежимо мала по сравнению с энергией каждой отдельной системы.

в. *Первый закон термодинамики.* Поскольку в качестве молекулярных моделей всегда рассматриваются консервативные механические системы, то полная энергия системы всегда сохраняется. Единственно что остается сделать, это решить вопрос о различии между понятиями количества тепла и внешней работы.

г. *Второй закон термодинамики для обратимых явлений.* Зная интерпретацию понятий температуры T и количества тепла Q , необходимо показать, что для „обратимого“ изменения макроскопического состояния величина $\delta Q/T$ является полным дифференциалом некоторой функции (энтропии) макроскопического состояния системы.

д. *Второй закон термодинамики для необратимых явлений.* Этот закон утверждает, что для необратимых или спонтанных переходов из одного равновесного состояния в другое (например, процесс выравнивания температур двух тел A и B после приведения их в соприкосновение) энтропия всегда возрастает.

В следующих разделах мы рассмотрим последовательно все вышеприведенные положения.

6. Понятие температуры. Канонический ансамбль. Для введения понятия температуры рассмотрим равновесное состояние выбранной системы A , когда она приведена в слабое соприкосновение с очень большим „тепловым резервуаром“ B (термостатом). Под слабым взаимодействием мы подразумеваем такой случай, когда полный гамильтониан можно еще представить в виде

$$H = H_A + H_B, \quad (1.24)$$

хотя системы A и B взаимодействуют и могут обмениваться энергией. Мы предполагаем, что полная система $A + B$ является равновесной и подчиняется микроканоническому распределению. Задача состоит теперь в нахождении вероятности того, что система A находится в определенном эле-

менте $d\Gamma_A$ объема фазового пространства. Мы докажем, что в пределе очень большой системы B эта вероятность будет равна

$$D_A d\Gamma_A = C e^{-\beta H_A} d\Gamma_A, \quad (1.25)$$

где постоянная C определяется из условия нормировки и где β — параметр, который является характеристикой системы B , но в пределе больших систем B не зависит от ее размеров. Распределение вероятности (1.25) Гиббс называл *каноническим распределением*.

Существует много различных способов доказательства этой теоремы [15], и его можно провести с различной степенью строгости. Следующее простое доказательство, я полагаю, удовлетворит всем физическим требованиям. Пусть $V(E)$ представляет собой объем области в Γ -пространстве, для которой $H \leq E$. Определим величину $S(E) = dV/dE$. Она представляет собой „площадь“ энергетической поверхности $H = E$ и ее можно также выразить в виде интеграла

$$S(E) = \int_{H=E} \dots \int \frac{d\Omega}{|\text{grad } H|}.$$

Микроканоническое распределение в Γ -пространстве можно теперь, используя δ -функцию Дирака, записать в виде

$$D_{\text{микрокан}}(x_1, \dots, x_N) d\Gamma = \frac{\delta(H - E)}{S(E)} d\Gamma. \quad (1.26)$$

Если две системы A и B находятся в равновесии друг с другом, подчиняются микроканоническому распределению, а их *общая* энергия равна E , то тогда, поскольку два Γ -пространства, соответствующих каждой из систем, ортогональны друг другу, мы можем записать микроканоническое распределение в этом общем Γ -пространстве в виде

$$D d\Gamma_A d\Gamma_B = \frac{1}{S(E)} \delta(H_A + H_B - E) d\Gamma_A d\Gamma_B, \quad (1.27)$$

причем, как непосредственно следует из условия нормировки,

$$S(E) = \int_0^E d\epsilon S_A(\epsilon) S_B(E - \epsilon). \quad (1.28)$$

Функция распределения для одной системы A при любых состояниях системы B будет равна

$$\begin{aligned} D_A d\Gamma_A &= \frac{d\Gamma_A}{S(E)} \int d\Gamma_B \delta(H_A + H_B - E) = \\ &= \frac{d\Gamma_A}{S(E)} \int dE_B S_B(E_B) \delta(H_A + H_B - E) = \\ &= \frac{S_B(E - H_A)}{S(E)} d\Gamma_A. \end{aligned} \quad (1.29)$$

Во многих способах доказательства распределения (1.25) для удобства полагают, что система B состоит из большого числа слабо взаимодействующих друг с другом систем, так что

$$H_B = H_1 + H_2 + \dots + H_N.$$

Физически это означает, что тепловой резервуар B считается идеальным газом. Естественно, в этом нет ничего предосудительного. Но зато мы можем предположить, что система B является идеальным газом, состоящим из N точечных частиц, т. е.

$$H_B = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}.$$

Энергетическая поверхность тогда будет представлять собой гиперсферу с радиусом $(2mE)^{1/2}$ в $3N$ -мерном импульсном пространстве и гиперкуб с ребром L (объем сосуда $V = L^3$) в $3N$ -мерном координатном пространстве. Поэтому, фиксируя только зависимость от E , будем иметь

$$S_B(E) = C_N E^{(3N-1)/2}. \quad (1.30)$$

Теперь запишем выражение для (1.29), используя (1.28), в форме

$$D_A d\Gamma_A = d\Gamma_A \frac{S_B(E - H_A)}{S_B(E)} \int_0^E d\epsilon S_A(\epsilon) \frac{S_B(E - \epsilon)}{S_B(E)}.$$

С помощью (1.30) для больших N имеем

$$\frac{S_B(E - \epsilon)}{S_B(E)} = \left(\frac{E - \epsilon}{E} \right)^{(3N-1)/2} \rightarrow e^{-\beta\epsilon}, \quad (1.31)$$

где

$$\beta = \frac{d \ln S_B}{dE} \approx \frac{3N}{2E}. \quad (1.32)$$

Мы интересуемся только такими ϵ , которые значительно меньше E , и это было единственное, что мы предположили при получении формулы (1.31). Поскольку функция D_A постоянна на энергетической поверхности $H_A = \epsilon$, то для искомого распределения получаем выражение

$$D_A d\Gamma_A = d\Gamma_A \frac{e^{-\beta H_A}}{\int_0^\infty d\epsilon S_A(\epsilon) e^{-\beta \epsilon}}, \quad (1.33)$$

совпадающее по форме с выражением (1.25) и автоматически нормированное на единицу, поскольку

$$\int \dots \int d\Gamma_A D_A(H) = \int_0^\infty d\epsilon S_A(\epsilon) D_A(\epsilon).$$

Заметим, что величина $1/\beta$ пропорциональна средней энергии, приходящейся на одну частицу из теплового резервуара, и поэтому не зависит от „размеров“ самого резервуара.

Заметим еще, что если мы имеем несколько систем A_1, A_2, \dots , каждая из которых находится в равновесии с большим тепловым резервуаром B , то тогда для каждой из них вероятность находиться в соответствующей области фазового пространства $d\Gamma_{A_i}$ определяется каноническими распределениями с *одной и той же* величиной β . Величина β , таким образом, обладает всеми требуемыми свойствами температуры и должна быть универсальной функцией термодинамической температуры.

Наконец, заметим, что система A всегда будет подчиняться каноническому распределению независимо от ее размеров. Она могла бы состоять из нескольких или даже одной молекулы. Тем не менее мы будем использовать эту теорему только для случая, когда система A имеет макроскопические размеры. В этом случае вследствие чрезвычайно быстрого роста $S_A(E)$ с увеличением E каноническое распределение (1.33) будет в значительной мере сосредоточено около сред-

него значения, так что в этом случае различие между каноническим и микроканоническим распределениями будет невелико [16].

7. Первый закон термодинамики. Так как и первый, и второй законы термодинамики касаются изменений макроскопического состояния системы, то нам следует обратиться прежде всего к рассмотрению внешнего потенциала U в гамильтониане (1.1), который и вызывает эти изменения в состояниях системы. В общем случае можно сказать, что потенциал $U(\mathbf{r}_i, a_1, a_2, \dots)$, кроме зависимости от координаты i -й молекулы \mathbf{r}_i , будет зависеть еще от некоторого числа параметров a_k , характеризующих взаимодействие частицы с внешними полями. Предположим, например, что внешнее поле связано с m фиксированными и независимыми силовыми центрами. Тогда

$$U(\mathbf{r}_i, a_1, a_2, \dots) = \sum_{k=1}^m \Phi_k(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|),$$

и параметрами a_k являются координаты положений этих центров \mathbf{R}_k . Сила, действующая на i -ю молекулу,

$$\mathbf{F}_i = - \left(\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} \right)_{\mathbf{R}_k}, \quad (1.34)$$

согласно третьему закону Ньютона, равна и противоположна по направлению сумме сил

$$\sum_{k=1}^m \mathbf{X}_k = - \sum_{k=1}^m \left(\frac{\partial \Phi_k}{\partial \mathbf{R}_k} \right)_{\mathbf{r}_i}, \quad (1.35)$$

действующих со стороны i -й молекулы на рассматриваемые силовые центры.

Хотя поле внешних сил всегда можно описать указанным выше образом, используя факт равенства действия и противодействия, в общем случае эта процедура *не всегда* удобна. Например, если силовые центры \mathbf{R}_k *не* независимы, а жестко связаны друг с другом, то для их описания естественно рассматривать 6 координат, характеризующих расположение жесткой системы связанных силовых центров. В этом случае

сила F_i , действующая на i -ю молекулу, все еще связана с обобщенной силой

$$X_k = - \left(\frac{\partial U}{\partial a_k} \right)_{r_i}, \quad (1.36)$$

действующей на источники „в направлении a_k “, но это соотношение имеет более сложный вид, чем выражения (1.34) и (1.35). В общем случае мы не будем интересоваться связью между силой

$$F_i = - \left(\frac{\partial U}{\partial r_i} \right)_{a_k},$$

действующей на i -ю молекулу, и обобщенной силой X_k , действующей в направлении a_k . Обобщенные силы X_k будут определять работу, произведенную над газом при фиксированной конфигурации его молекул и связанную с изменением внешнего поля сил при изменении параметров a_k . Действительно, эта работа определяется выражением

$$\delta W = - X_1 \delta a_1 - X_2 \delta a_2 - \dots, \quad (1.37)$$

при написании которого было непосредственно учтено равенство действия и противодействия.

Обратимся, наконец, к первому закону термодинамики. Я уже отмечал, что ввиду того, что закон сохранения энергии, так сказать, „встроен“ в теорию, нераскрытым остается только вопрос о различии между внешней работой W , совершаемой над системой, и количеством тепла Q , введенным в нее.

Работа может быть совершена над газом только при изменении параметров a_k . С помощью выражений (1.36) и (1.37) мы видим, что работа, совершенная над газом, будет равна

$$\delta W = - \sum_k \bar{X}_k \delta a_k, \quad (1.38)$$

где

$$\bar{X}_k = \int \dots \int d\Gamma \left(- \frac{\partial H}{\partial a_k} \right) D \quad (1.39)$$

представляет собой силу, действующую „в направлении a_k “, усредненную по всем конфигурациям частиц газа. Если в качестве D выбрать функцию, описывающую микроканоническое распределение, то тогда величина работы δW должна равняться

увеличению энергии системы δE , или, говоря термодинамическим языком, δ -изменение параметров системы является адиабатическим. Если, однако, в качестве D выбирают функцию, соответствующую каноническому распределению, то тогда после изменения δa_k параметров a_k первоначальное распределение в общем случае не будет равновесным распределением по отношению к тепловому резервуару. Произойдет перераспределение энергии, и средняя энергия изменится на величину, которую мы и назовем количеством теплоты δQ , введенным в систему

$$\delta Q = \delta \bar{E} - \delta W. \quad (1.40)$$

В целесообразности такого определения мы можем убедиться, рассмотрев изменение средней энергии при изменении величины β , характеризующей тепловой резервуар при фиксированных значениях a_k ; это изменение средней энергии в данном случае совершенно естественно назвать количеством теплоты, введенной в систему.

Заметим, наконец, что обычно мы рассматриваем в качестве внешнего поля только потенциал, создаваемый стенками, который характеризуется только одним параметром a_k , а именно объемом сосуда V . В этом случае соотношение (1.38) можно записать в виде

$$W = - p \delta V,$$

где величина

$$p = \int \dots \int d\Gamma \left(- \frac{\partial H}{\partial V} \right) D \quad (1.41)$$

является, очевидно, давлением, создаваемым газом, и в случае, когда распределение D является каноническим, будет функцией объема V и величины β . Макроскопическое состояние системы, таким образом, определяется значениями V и β , или в общем случае — значениями β и параметров a_k .

8. Второй закон термодинамики. Теперь покажем, что при δ -изменении как величины β , характеризующей тепловой резервуар, так и параметров a_k , причем при таком медленном, или „обратимом“, изменении, при котором систему всегда можно охарактеризовать каноническим распределением, величина $\beta \delta Q$ является полным дифференциалом функции состояния системы, т. е. функции переменных β и a_k .

Для доказательства этого утверждения запишем среднюю энергию системы в виде

$$\bar{E} = \frac{\int d\Gamma H e^{-\beta H}}{\int d\Gamma e^{-\beta H}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z,$$

где

$$Z = \int d\Gamma e^{-\beta H}. \quad (1.42)$$

Отсюда

$$\delta \bar{E} = -\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} (\ln Z) \delta \beta - \sum_k \frac{\partial^2}{\partial \beta \partial a_k} (\ln Z) \delta a_k.$$

Согласно выражению (1.38), работу, совершенную над системой, можно представить выражением

$$\delta W = \frac{\int d\Gamma e^{-\beta H} \sum_k \frac{\partial H}{\partial a_k} \delta a_k}{\int d\Gamma e^{-\beta H}} = -\frac{1}{\beta} \sum_k \frac{\partial \ln Z}{\partial a_k} \delta a_k.$$

Поэтому

$$\begin{aligned} \beta \delta Q &= \beta (\delta \bar{E} - \delta W) = \\ &= -\beta \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \delta \beta - \sum_k \left[\beta \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta \partial a_k} - \frac{\partial \ln Z}{\partial a_k} \right] \delta a_k = \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[\beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} - \ln Z \right] \delta \beta - \sum_k \frac{\partial}{\partial a_k} \left[\beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} - \ln Z \right] \delta a_k = \\ &= \delta \left[\ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right] = \delta \left[-\beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{\beta} \ln Z \right) \right], \quad (1.43) \end{aligned}$$

что и доказывает теорему.

Полагая $\delta Q/T = \delta S$, получаем

$$\beta = \frac{1}{kT}, \quad (1.44)$$

$$S = -k\beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{\beta} \ln Z \right) + \text{const} = \frac{\partial}{\partial T} (kT \ln Z) + \text{const}, \quad (1.45)$$

где T — абсолютная термодинамическая температура, S — энтропия, k — универсальная постоянная, которую нельзя определить с помощью вышеприведенной процедуры. Чтобы опре-

делить величину k , рассмотрим идеальный газ, заключенный в объеме V . Тогда

$$Z = \int_V \dots \int_V dr_1 \dots dr_N \int \dots \int dp_1 \dots dp_N \times \\ \times \exp\left(-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m}\right) = V^N (2\pi mkT)^{3N/2}.$$

С помощью формулы (1.41) получаем выражение для давления газа

$$p = \frac{\partial}{\partial V} (kT \ln Z) = \frac{NkT}{V}. \quad (1.46)$$

Таким образом, мы приходим к уравнению состояния идеального газа, если, $k = R/N$ является газовой постоянной в расчете на одну молекулу.

Я не буду приводить более детального рассмотрения вопроса, связанного с уточнением смысла энтропии, определяемой формулой (1.45), и выяснением свойства ее возрастания (которым она должна обладать, согласно второму закону термодинамики для необратимых процессов) при любом самопроизвольном переходе из одного равновесного состояния в другое. Поскольку мы уже объяснили нулевой закон термодинамики, то читатель легко поверит, что эта часть второго начала термодинамики, более точно выражающая необратимое поведение макроскопических систем, может быть объяснена аналогичным образом.

Наконец, обратим наше внимание на постоянную в формуле для энтропии (1.45). Ясно, что, используя вышеприведенный способ ее получения, *невозможно* фиксировать эту постоянную и невозможно даже определить ее зависимость от числа частиц N в системе. Термодинамическим путем можно определить только разность энтропий для состояний, которые могут быть связаны обратимыми переходами. Поэтому, так как число N фиксировано, можно *условиться* о какой-либо зависимости энтропии от N [17]. Однако эта условность ограничена требованием, чтобы энтропия при определенном значении T и при больших значениях величин N и V , но таких, что их отношение $v = V/N$ фиксировано, имела бы вид

$$S = N\eta(v, T). \quad (1.47)$$

Энтропия является, таким образом, так называемой *экстенсивной переменной*, пропорциональной размерам системы при заданных *интенсивных переменных* T и v . Помимо этого, было бы весьма желательно, чтобы все классические результаты согласовывались в пределе $T \rightarrow 0$ с результатами, получаемыми с помощью квантовой статистики, если только сделать обычное предположение, что каждый невырожденный энергетический уровень системы имеет статистический вес, равный единице. Заметим, что это, конечно, тоже является в некотором смысле *соглашением* (притом довольно привлекательным), так как практический смысл имеют только отношения весов различных энергетических уровней. Оба приведенные выше соображения могут быть учтены, если мы отбросим постоянную в формуле (1.45), но определим функцию Z не выражением (1.42), а следующим образом:

$$\begin{aligned} Z(V, T, N) &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int d\Gamma e^{-\beta H} = \\ &= \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int_V \dots \int_V dr_1 \dots dr_N \exp\left(-\frac{1}{kT} \sum_{i < j} \Phi(r_{ij})\right), \end{aligned} \quad (1.48)$$

где h — постоянная Планка, $\lambda = h/(2\pi m kT)^{1/2}$, а во второй части формулы (1.48) проведено интегрирование по импульсам. Эта функция Z называется *интегралом состояний*. Сопоставление этой величины с термодинамическими соотношениями показывает, что функция

$$\Psi(V, T, N) = -kT \ln Z \quad (1.49)$$

является свободной энергией системы (потенциалом Гельмгольца); с ее помощью можно выразить все другие макроскопические свойства. Например,

$$\begin{aligned} S &= -\frac{\partial \Psi}{\partial T}, & p &= -\frac{\partial \Psi}{\partial V}, \\ \bar{E} &= \Psi - T \frac{\partial \Psi}{\partial T}, & C_v &= \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V = -T^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial T^2} \end{aligned} \quad (1.50)$$

и т. д. В гл. II мы покажем, что для больших N и V при фиксированном значении отношения $v = V/N$

$$\Psi(V, T, N) = N\psi(v, T), \quad (1.51)$$

отсюда уже следует выражение (1.47).

ПРИМЕЧАНИЯ К ГЛАВЕ I

1. Для критического рассмотрения основ статистической механики совершенно необходимо ознакомиться со статьей П. Эренфеста и Т. Эренфест (Ehrenfest P., Ehrenfest T., Begriffliche Grundlagen der Statistischen Auffassung in der Mechanik, Enzyklopädie der Math. Wiss., Bd. IV, 1912). С современными точками зрения, а также с современной литературой можно ознакомиться по книге Мюнстера (Münster A., Prinzipien der Statistischen Mechanik, Handbuch der Physik, Bd. III/2, 1959).

Существует различное отношение к основам статистической механики. Например, математики, в частности А. Я. Хинчин (см. его книгу, „Математические основания статистической механики“, М., 1943), склонны рассматривать эргодические теоремы Биркхоффа как необходимый базис теории, в то время как физики часто считают, что эти теоремы почти очевидны или реально не существенны. В частности, такое мнение выражают Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц в своей превосходной книге „Статистическая физика“, М., 1951. Упомянутые авторы приступают к изложению предмета *не* с рассмотрения замкнутых систем, а с рассмотрения систем, взаимодействующих с большим тепловым резервуаром. Другие физики, в частности Толмен, в своей хорошо известной книге (Tolman R., The Principles of Statistical Mechanics, Oxford, 1938) так или иначе постулируют микроканонический ансамбль как представление для замкнутой системы, находящейся в состоянии теплового равновесия. Конечно, при любом из этих двух подходов можно совсем избежать обсуждения весьма запутанных вопросов, связанных с приближением системы к равновесию, так как в каждом из них имеется все необходимое для решения проблем равновесной теории. Однако нам кажется, что цель изложения должна состоять

в построении *единого* подхода как к равновесной, так и к неравновесной статистической механике. При этом невозможно избежать упоминания об эргодической проблеме, поэтому и эргодическая теорема Биркгоффа приобретает значение важного первого шага, однако она *не* исчерпывает всей проблемы!

2. Предположение о том, что молекулы являются твердыми сферами с определенным радиусом, сделано только для того, чтобы иметь определенную математическую модель для потенциала межмолекулярного взаимодействия. Согласно квантовой теории ван-дер-ваальсовых сил, между нейтральными молекулами на коротких расстояниях существует очень сильное отталкивание, в то время как взаимодействие на больших расстояниях имеет характер слабого притяжения, пропорционального r^{-6} . Так как теория не дает явного выражения для межмолекулярного потенциала $\Phi(r)$, то обычно используют простую полуэмпирическую формулу, например так называемый потенциал Леннарда — Джонса (12;6):

$$\Phi(r) = 4\varepsilon \left\{ \frac{1}{(r/\sigma)^{12}} - \frac{1}{(r/\sigma)^6} \right\}, \quad (1)$$

который как раз обладает этими двумя особенностями, предсказываемыми квантовой теорией. Мы вернемся еще к этому вопросу в гл. II.

3. Согласно теореме Лиувилля, объем фазового пространства является так называемым *интегральным инвариантом* движения. Хорошо известно, что объем фазового пространства — это только один из серии таких интегральных инвариантов, открытых Пуанкаре. Можно доказать, что для любого движения ансамбля и для любых s , но таких, для которых выполняется неравенство $1 \leq s \leq n$,

$$\frac{D}{Dt} \int \dots \int_{(2s)} \sum_{i_1, \dots, i_s} dq_{i_1} dp_{i_1} dq_{i_2} dp_{i_2} \dots dq_{i_s} dp_{i_s} = 0. \quad (2)$$

Здесь интеграл берется по всей $2s$ -мерной поверхности, а суммирование производится по всем ${}_n C_s$ различным сочетаниям индексов i_1, \dots, i_s . Уравнение (2) устанавливает, что указанный интеграл не изменяет своего значения, если область интегрирования передвигается вместе с жидкостью. При $s = n$ уравнение (2) выражает теорему Лиувилля в форме

Лагранжа. По этому поводу рекомендуем посмотреть гл. 10 книги Уиттекера (Whittaker E. T., *Analytical Dynamics*, 4th. ed., Cambridge, 1960) или в более кратком изложении книгу Гольдштейна (Goldstein H., *Classical Mechanics*, Cambridge, 1950, p. 247—250; имеется перевод: „Классическая механика“, М., 1957, стр. 289—291). Естественно, может возникнуть вопрос: по какой причине частный случай (2), представляющий собой теорему Лиувилля, играет такую особую роль в статистической механике? Мы думаем, что наиболее простой ответ заключается в том, что теорема Лиувилля отражает такие инвариантные свойства системы, которые влияют на изменение плотности ρ . Только для случаев сингулярного распределения плотности, соответствующего распределению фазовых точек по некоторой поверхности, размерность которой меньше $2n$, были бы важны более общие свойства инвариантности уравнения (2).

4. Доказательство возвратной теоремы Пуанкаре. В изложении этого вопроса мы будем следовать книге Каца (Kac M., *Probability and Related Topics in Physical Sciences*, p. 63). Пусть A представляет собой область на энергетической поверхности $H = E$ около выбранной точки P (см. фиг. 2). Если мы будем следовать за всеми точками области A при их движении, то, как нетрудно показать, величина

$$\mu(A) = \int \dots \int_A \frac{d\Omega}{|\text{grad } H|} \quad (3)$$

не изменяется с течением времени. Для этого рассмотрим две энергетические поверхности: $H = E$ и $H = E + \Delta E$. Если символом Δn обозначить расстояние по нормали между этими двумя поверхностями, то, согласно теореме Лиувилля, цилиндрический объем

$$\int \dots \int d\Omega \Delta n$$

будет сохраняться. Поскольку $\Delta E = |\text{grad } H| \Delta n$, а величина ΔE фиксирована, то это означает, что величина (3) остается неизменной. Назовем $\mu(A)$ мерой области A в связи с тем, что это положительное и конечное число, связанное с областью A , сохраняется при движении по энергетической поверхности. Так как полная площадь энергетической по-

верхности конечна вследствие ограниченности движения, то полная мера энергетической поверхности будет также конечна.

Предположим теперь, что существуют точки в области A , которые при своем движении *никогда* не возвращаются обратно в область A , и что таких точек существует так много, что они заполняют подобласть B в области A , имеющую также *конечную* меру. Докажем, что это *невозможно*. Проследим за областью B при ее движении и рассмотрим последующие области B_1, B_2, \dots , занимаемые точками области B по прошествии времени $\Delta, 2\Delta, \dots$. Если время Δ выбрано настолько большим, что области B и B_1 не перекрываются, то из этого следует, что *ни одна* из областей B, B_1, B_2, \dots не будет перекрываться. Чтобы убедиться в этом, заметим, что если, скажем, области B_n и B_{n+k} имеют общие точки, тогда вследствие единственности движения (пересечение двух линий тока невозможно) мы будем иметь, обращая движение в обратном направлении, что области B_{n-1} и B_{n+k-1} должны также обладать общими точками. Повторяя эти рассуждения, мы приходим к заключению, что сама область B должна иметь общие точки с областью B_k ; это означает, что область B содержит точки, которые по прошествии времени $k\Delta$ возвращаются обратно в область A . Но это как раз противоречит исходному предположению о том, что все точки области B никогда не возвращаются обратно в эту область. Если же области B, B_1, B_2, \dots не имеют общего пересечения, то так как $\mu(B) = \mu(B_1) = \mu(B_2) = \dots$, общая мера всех этих областей будет бесконечной, что невозможно вследствие того, что мера полной энергетической поверхности конечна. В связи с этим мы приходим к выводу, что мера всех точек в области A , которые никогда не возвращаются в эту область, должна быть равной нулю, что и является содержанием теоремы Пуанкаре.

5. Доказательство можно провести с различными степенями точности. Наипростейший вариант доказательства состоит в том, чтобы, следуя Больцману и Толмену (см. ^[1]), взять логарифм величины W и использовать первые члены формулы Стирлинга

$$\ln n! = n \ln n - n, \quad (4)$$

тогда получим

$$\ln W = N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i + \sum_i n_i \ln \omega_i. \quad (5)$$

Изменяя значение n_i на величину Δn_i , получаем

$$\ln \frac{W + \Delta W}{W} = \sum_i \Delta n_i (-\ln n_i - 1 + \ln \omega_i) - \frac{1}{2} \sum_i n_i \left(\frac{\Delta n_i}{n_i} \right)^2 + \dots \quad (6)$$

Учтем, что вариации Δn_i удовлетворяют дополнительным условиям

$$\sum_i \Delta n_i = 0, \quad \sum_i \varepsilon_i \Delta n_i = 0,$$

так как полное число частиц N и полная энергия системы E фиксированы. Умножая эти соотношения соответственно на множители Лагранжа $(\ln A + 1)$ и $(-\beta)$ и затем складывая полученные результаты с выражением (6), мы находим, что первая вариация величины W обращается в нуль, если удовлетворятся следующие соотношения:

$$-\ln \bar{n}_i + \ln A + \ln \omega_i - \beta \varepsilon_i = 0,$$

или

$$\bar{n}_i = A \omega_i e^{-\beta \varepsilon_i}.$$

Для этих значений \bar{n}_i величина W имеет резкий максимум, поскольку при $n_i = \bar{n}_i$ имеем

$$\ln \frac{\bar{W} + \Delta W}{\bar{W}} = -\frac{1}{2} \sum_i \bar{n}_i \left(\frac{\Delta n_i}{\bar{n}_i} \right)^2 \approx -N \left\langle \left(\frac{\Delta n_i}{\bar{n}_i} \right)^2 \right\rangle_{\text{ср}}, \quad (7)$$

где \bar{W} — значение W при $n_i = \bar{n}_i$. Отсюда видно, что если N очень велико, то даже очень малое среднее относительное отклонение $\langle \Delta n_i / \bar{n}_i \rangle$ величины n_i от \bar{n}_i в значительной мере уменьшит соответствующий объем.

Вышеприведенное рассмотрение показывает, что более точная формулировка теоремы состоит в том, что распределение Максвелла — Больцмана, если только для рассматриваемых состояний системы выполняется неравенство

$$\sum_i \bar{n}_i \left(\frac{\Delta n_i}{\bar{n}_i} \right)^2 \leq 1,$$

соответствует объему \bar{W} почти всего энергетического слоя.

6. Требование (1) выражает то свойство, которым должен обладать *любой* способ макроскопического описания системы, именно оно должно быть нечувствительно к малым изменениям в положении фазовой точки P . На необходимость такого грубого, „крупнозернистого“ строения Γ -пространства для полной аргументации статистического подхода особенно указывали П. Эренфест и Т. Эренфест [1]. Может показаться, что такое грубое строение Γ -пространства определяется наблюдателем при его выборе макроскопических переменных. Однако, с другой стороны, предположение (2) можно рассматривать как требование, которое налагает сама система (главным образом то обстоятельство, что число N очень велико) на выбор ее макроскопического описания.

7. См. книги А. Я. Хинчина [1], гл. II, § 5, или Хопфа (Hopf E., *Ergodentheorie*, Berlin, 1937), или книгу Хелмоса (Halmos P. R., *Lectures on ergodic theory*, Math. Soc. Japan, № 3, 1956), содержащую дальнейшие ссылки на математическую литературу. В последующем изложении слово „почти“ обычно означает „исключая возможность иметь меру нуль“.

8. В физической литературе та же самая идея выражается иногда как требование *квазиэргодичности* системы (см., например, гл. I книги П. Эренфеста и Т. Эренфест [1], содержащую также обсуждение и критику первоначальных эргодических гипотез Больцмана). Под этим понятием подразумевают такое свойство траекторий движения в Γ -пространстве, когда траектория, проходящая в начальный момент времени через любую точку P , пересекает с течением времени *любую* область около *любой* точки Q , лежащей на энергетической поверхности. Метрически транзитивная система является, очевидно, квазиэргодической, однако обратное утверждение *не* обязательно справедливо. Может случиться, что энергетическую поверхность можно разделить на две области с конечной мерой, переплетенные настолько, что плотность точек каждой из областей будет достаточно велика в любом месте поверхности. Если орбиты, начинающиеся в точках одной из областей, остаются в той же области, то тогда ясно, что система не является метрически транзитивной, хотя очевидно, что она квазиэргодична. Уравнение (1.19) не может быть выведено, исходя из квазиэргодической гипотезы. Попытка такого рода была сделана Розенталем [Rosen-

th al A., Ann. Phys., **43**, 894 (1914)], а ошибочность этого подхода была указана Меламитом [Melamit A., Acta Phys. Polon., **1**, 281 (1932)].

9. Наиболее известным примером такого рода является задача о движении точки по поверхности с постоянной отрицательной кривизной. В 1934 г. Хедлунд впервые доказал [Hedlund G. A., Ann. of Math., **35**, 787 (1934)], что такое движение, определяемое геодезическими линиями на поверхности, будет метрически транзитивным. См. также гл. 5 книги Хопфа ^[7], а упрощенное доказательство в статье Хедлунда [Hedlund G. A., Amer. Journ. Math., **62**, 233 (1940)].

Имеется также статья Ферми [Fermi E., Phys. Zs., **24**, 261 (1923)], в которой содержится доказательство квазиэргодичности так называемых канонически нормальных систем с более чем двумя степенями свободы. Эти системы были рассмотрены Пуанкаре (Poincaré, Les Methodes Nouvelles de la Mecanique, Celeste, Vol. 1, Ch. 5) и представляют собой существенно вырожденные кратнопериодические системы, возмущаемые потенциалом, периодически меняющимся с изменением угловых переменных. Большое число механических систем является системами подобного типа, поэтому представляет значительный интерес выяснить вопрос, можно ли аргументацию Ферми представить как строгое доказательство метрической транзитивности таких систем.

10. Утверждение (1.19) связано с теоремой о среднем времени возврата, доказанной Кацом [Kac M., Bull. Amer. Math. Soc., **53**, 1002 (1947)]. Рассмотрим снова, так же как и при доказательстве теоремы Пуанкаре ^[4], дискретный ряд временных интервалов $\Delta, 2\Delta, \dots$ и некоторую область A на энергетической поверхности. Пусть $n(P)\Delta$ будет *первым* интервалом времени, за который точка P , лежащая в области A , вновь возвратится в A . Тогда для метрически транзитивной системы, как доказал Кац, среднее время возврата определяется выражением

$$\bar{n}\Delta = \frac{\Delta}{V(A)} \int \dots \int_A d\Omega_n(P),$$

зависит только от размера области A и действительно равно величине $[V/V(A)] \cdot \Delta$. Чем меньше будет размер области A ,

тем больше будет величина среднего времени возврата и короче [согласно формуле (1.19)] время пребывания точки P в области A .

11. Понятие о нормальных параметрах системы было введено Джинсом (Jeans J., *Dinamical Theory of Gases*, 3rd. ed., Cambridge, 1921, p. 74), а позже было рассмотрено Фаулером (Fowler R., *Statistical Mechanics*, Cambridge, 1929, p. 8). Мы полагаем, что определение этого понятия, данное нами в тексте, более точно выражает то, что подразумевают под этим некоторые авторы.

12. Эту процедуру можно представить также следующим образом. Поскольку распределение $D(P, 0)$ соответствует заданному набору значений макроскопических переменных $y_i^{(0)}$ в момент времени $t=0$, то, интегрируя функцию $D(P, t)$ по различным областям энергетического слоя, соответствующим различным наборам значений y_i , можно определить $P(y_i^{(0)} | y_i, t)$ — условную вероятность того, что в момент времени t рассматриваемые макроскопические переменные принимают значения y_i , если в момент $t=0$ они имели значения $y_i^{(0)}$. При $t \rightarrow \infty$ имеем

$$P(y_i^{(0)} | y_i, t) \rightarrow W(y_1, y_2, \dots),$$

где величина $W(y_1, y_2, \dots)$ определяется объемом энергетического слоя, соответствующего данному ряду значений y_1, y_2, \dots . Так как в случае больших N существует только один набор значений переменных y_i , соответствующий наибольшему объему, функция $W(y_1, y_2, \dots)$ будет иметь острый максимум в области равновесных значений y_i .

Приведенная выше процедура чрезвычайно сходна с используемой в *теории стационарных стохастических процессов*.

13. Это было впервые показано Нейманом [von Neumann J., *Zs. f. Phys.*, **57**, 80 (1929)]. Обсуждение и критику этой точки зрения можно найти в статье Фирца (Fierz M., *Memorial Volume to Wolfgang Pauli*, New York, 1960; имеется перевод: „Теоретическая физика 20 века“ ИЛ, 1962, стр. 189).

14. Следует указать, что эта терминология *не* является общепринятой. Например, Фаулер и Гугенхейм (Fowler R. H., Guggenheim E. A., *Statistical Thermodynamics*, Cambridge,

1939, р. 56; имеется перевод: „Статистическая термодинамика“, ИЛ, 1949, стр. 79) называют нулевым законом термодинамики постулат существования температуры. Поскольку понятие температуры определяется не только существованием в системе термодинамического равновесия, но также транзитивными свойствами равновесного состояния и поскольку для статистической интерпретации понятия температуры необходимо привлекать канонический ансамбль, нам кажется более предпочтительным сохранить название „нулевой закон термодинамики“ для выражения основного положения статистической термодинамики — приближения замкнутых систем к равновесию.

15. См., например, работы Больцмана (Boltzmann L., *Wissenschaftliche Abhandlungen*, Bd. 1, S. 284), Круткова [Krutkow G., *Zs. f. Phys.*, **81**, 377 (1933)], Хинчина [гл. 5, § 19, Грета [Grad H., *Comm. Pure. Appl. Math.*, **5**, 455 (1952)].

16. Представляется поэтому весьма вероятным, что макроскопические свойства равновесного состояния системы, состоящей из большого числа молекул, можно получить, исходя или из канонического, или из микроканонического ансамбля; при этом полученные результаты будут всегда совпадать. С точки зрения термодинамики различие между этими двумя подходами заключается *только* в выборе основной термодинамической характеристической функции и в соответствующем выборе макроскопических переменных. Это утверждение, однако, строго и со всей общностью трудно доказать, так что его приходится проверять для каждой конкретной задачи.

17. На это было обращено внимание уже в основной работе П. Эренфеста и В. Тркаля [Ehrenfest P., Trkal V., *Ann. Phys.*, **65**, 609 (1921)]. Пренебрежение этим обстоятельством привело к так называемой полемике об „N!“. См., например, работу Е. Шредингера (Schrödinger E., *Statistical Thermodynamics*, Cambridge, 1946; имеется перевод: „Статистическая термодинамика“, ИЛ, 1948) и Стерна [Stern O., *Rev. Mod. Phys.*, **11**, 534 (1949)].

ГЛАВА II

Теория неидеального газа

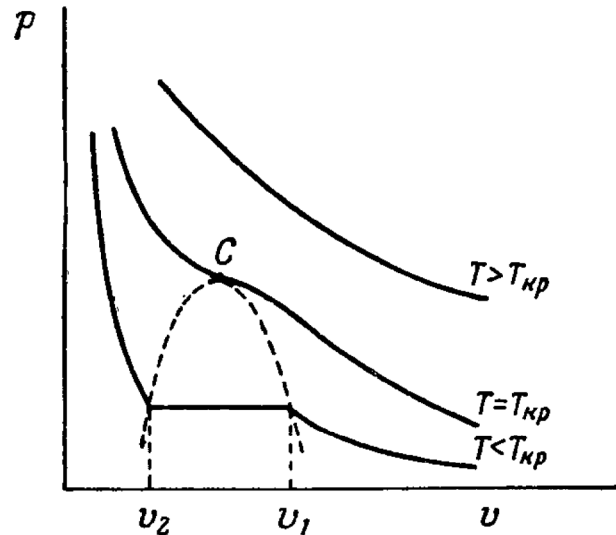
1. Общая постановка задачи. В предыдущей главе мы показали, что если заданы межмолекулярные силы взаимодействия, то, вычислив интеграл состояния $Z(V, T, N)$, мы можем в принципе определить *все* макроскопические характеристики термодинамически равновесной системы. Это означает, что мы сможем объяснить следующие экспериментально наблюдаемые явления.

а. Отклонения в поведении характеристик газов от законов идеального газа. Эти отклонения наблюдаются, когда при фиксированной температуре объем системы V уже нельзя считать очень большим по сравнению с величиной Nr_1^3 (r_1 — радиус действия межмолекулярных сил).

б. Явления конденсации. При достаточно низких температурах все газы с уменьшением объема начинают конденсироваться при некотором критическом значении плотности $1/v_1$, что проявляется в виде резкого излома соответствующей изотермы (фиг. 5). При дальнейшем уменьшении объема в области $v < v_1$ давление газа остается строго постоянным (равновесие жидкость — пар), пока при $v = v_2$ система не перейдет полностью в жидкое состояние. В этой точке наблюдается второй резкий излом изотермы. При дальнейшем уменьшении объема в области $v < v_2$ давление резко возрастает, что соответствует малой сжимаемости жидкостей.

в. Существование *критической температуры* $T_{кр}$. Для всех веществ явление конденсации может осуществляться только при $T < T_{кр}$. Когда температура T повышается, приближаясь к значению $T_{кр}$, горизонтальный отрезок изотермы на фиг. 5 становится все меньше и исчезает в *критической точке* C . При $T > T_{кр}$ изотермы больше не имеют изломов.

Существуют и другие явления, общие для рассматриваемых систем. Например, при дальнейшем уменьшении объема и, вероятно, при *любой* температуре вещество затвердевает, и наблюдаются соответствующие состояния равновесия твердое тело — жидкость и твердое тело — пар [1]. Однако объяснение этих явлений на основе исследования общей



Ф и г. 5.

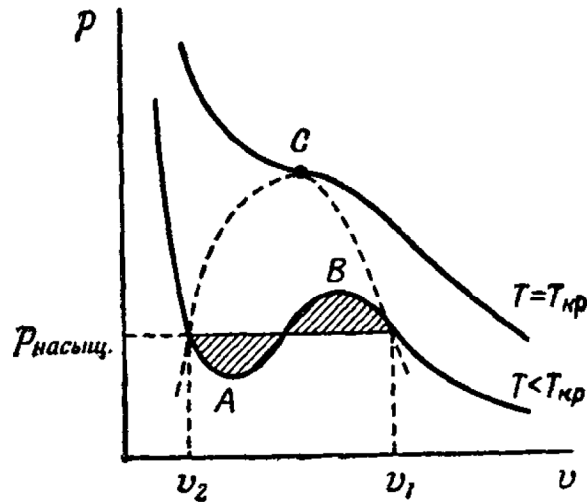
формулы (1.48) для $Z(V, T, N)$ настолько далеко от завершения, что я не буду беспокоить читателя рассмотрением подобных вопросов. Прежде чем перейти к изложению того, что *уже получено* в теории, остановимся вкратце на истории вопроса.

2. Уравнение Ван-дер-Ваальса. Первый большой успех в теории жидкостей и газов был достигнут в 1873 г. Ван-дер-Ваальсом в его знаменитой Лейденской диссертации. Ван-дер-Ваальс попытался учесть влияние межмолекулярных сил (притяжение на больших расстояниях и сильное отталкивание на малых расстояниях) на уравнение состояния газа и получил знаменитое уравнение

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = NkT, \quad (2.1)$$

где константа a характеризует силы притяжения, а константа b — силы отталкивания [2]. Это уравнение описывает качественно все известные свойства газов и жидкостей,

в частности „объясняет“ существование двух фаз при $T < T_{кр}$ и существование критической точки. В этом можно убедиться следующим образом. Так как (2.1) есть уравнение третьей степени относительно V , легко видеть, что при достаточно низкой температуре изотерма не монотонна, а имеет максимум и минимум (фиг. 6). Отрезок изотермы между точками



Фиг. 6.

A и B должен представлять нестабильное состояние, и поэтому Ван-дер-Ваальс утверждает, что система будет разделяться на две фазы. С помощью термодинамики (т. е. с помощью правила Максвелла, или правила равных площадей) можно найти объем насыщенного пара V_1 и объем жидкости V_2 и постоянное значение давления насыщенного пара $p_{насыщ.}$ При $T > T_{кр}$ изотермы будут монотонными и критическая точка C определяется как точка перегиба изотермы, соответствующей критической температуре, так что

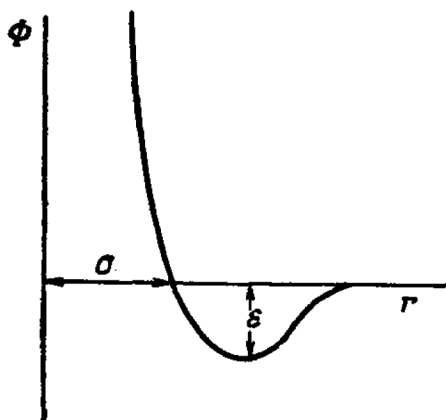
$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{кр} = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{кр} = 0,$$

отсюда получаем

$$V_{кр} = 3b, \quad p_{кр} = \frac{a}{27b^2}, \quad RT_{кр} = \frac{8a}{27b}. \quad (2.2)$$

Я не буду пытаться перечислять все прочие замечательные достижения, связанные с использованием уравнения Ван-дер-Ваальса. В самом деле, они были настолько убедительными, что в течение более чем пятидесяти лет проблема неидеаль-

ных газов казалась решенной! Укажу только, что так как в уравнение (2.1) входят только два параметра a и b , то из него следует закон соответственных состояний: если использовать критические величины (2.2) как единицы измерения p , V и T , то уравнение состояния будет одним и тем же для всех веществ. Используя этот закон, Каммерлинг-Оннес предсказал все детали осуществленного им впервые процесса сжижения гелия. В более общем смысле справедливость этого закона означала бы, что потенциалы межмолекулярных сил, например для всех благородных газов, можно представить единой формулой, если только подобрать



Фиг. 7.

единицы измерения длины и энергии. Например, хорошо представляет межмолекулярные силы (мы вскоре увидим, как это можно проверить) потенциал Леннарда — Джонса, или потенциал (12; 6) (фиг. 7)

$$\Phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right].$$

Если измерять все длины в единицах σ и все температуры в единицах ϵ/k , то с помощью про-

стых соображений размерности можно строго показать, что следующее из общего выражения для $Z(V, T, N)$ приведенное уравнение состояния должно быть универсальным [3]. Это в свою очередь означает, что отношения $V_{кр}/N\sigma^3$ и $kT_{кр}/\epsilon$ должны быть универсальными. Действительно, для благородных газов получены значения

$$\frac{3V_{кр}}{2\pi N\sigma^3} \approx 1,50, \quad \frac{kT_{кр}}{\epsilon} \approx 1,25.$$

Эти формулы дают возможность оценить параметры σ и ϵ по известным критическим величинам.

Укажем теперь недостатки уравнения Ван-дер-Ваальса. Прежде всего очевидно, что это уравнение состояния ни в коей мере *нельзя* рассматривать как окончательное, так как мы вынуждены привлекать дополнительные термодинамические соображения, чтобы установить значение давления насыщенного пара. Последовательная статистическая теория

неидеального газа и жидкого состояния не должна содержать подобных дополнительных ссылок на термодинамику. Кроме того, ясно, что, так как с помощью $Z(V, T, N)$ мы должны получать характеристики термодинамически равновесного состояния, невозможно при любом достаточно обоснованном выводе уравнения состояния с помощью математических операций над Z найти характеристики нестабильных или метастабильных состояний системы. В гл. III будет показано, что давление, полученное из общей формулы для Z , должно быть монотонной невозрастающей функцией объема. Поэтому все „выводы“ уравнения Ван-дер-Ваальса и аналогичных уравнений состояния неизбежно содержат ничем не оправданные дополнительные предположения и приближения. Наконец, уравнение Ван-дер-Ваальса не приводит к правильному количественному описанию явлений, хотя оно прекрасно описывает их качественно. Этот недостаток заставил Каммерлинг-Оннеса уже в 1901 г. отказаться от всех попыток найти замкнутую форму для уравнения состояния и предложить в соответствии с опытными данными пользоваться разложением вида

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots \quad (2.3)$$

Это так называемое *вириальное разложение*; $B(T)$ называется вторым вириальным коэффициентом, $C(T)$ — третьим и т. д. Представление (2.3) было вызвано не только отчаянием, оно содержит интуитивную догадку, что последовательные члены ряда в правой части (2.3), характеризующие все большее отклонение газа от идеальности, должны давать информацию о взаимодействии пар молекул, троек молекул и т. д. Эта догадка была подтверждена теоретически в работах Урсела и Майера, сделанных в период около 1930 г., которые впервые и со всей общностью вывели разложение (2.3), исходя из выражения для интеграла состояний Z [4]. В настоящее время этот раздел теории находится в достаточно удовлетворительном состоянии.

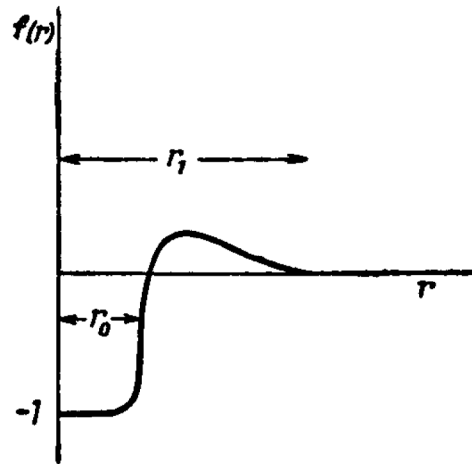
3. Метод Майера и диаграммная техника. В качестве первого шага в исследовании интеграла состояний $Z(V, T, N)$ введем, следуя Майеру, функцию

$$f_{ij} \equiv f(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = \exp\left[-\frac{1}{kT} \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)\right] - 1. \quad (2.4)$$

Тогда выражение (1.48) для интеграла состояний принимает вид

$$Z(V, T, N) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int_V \dots \int_V dr_1 \dots dr_N \prod_{i < j=2}^N (1 + f_{ij}). \quad (2.5)$$

Общий вид функции $f(r)$ представлен на фиг. 8. Так как функция f_{ij} равна нулю, когда $|r_i - r_j|$ больше радиуса действия сил r_1 , то, перемножая сомножители под знаком интеграла (2.5), мы приходим к разложению величины Z по



Фиг. 8.

степеням V . Для большей наглядности сопоставим каждому члену разложения (2.5) диаграмму, в которой каждая частица представляется вершиной, а каждый множитель f_{ij} — линией, соединяющей вершины i и j . Например, для $N=3$ получаем

$$\prod_{i < j=2}^3 (1 + f_{ij}) = 1 + f_{12} + f_{13} + f_{23} +$$
$$+ f_{12}f_{23} + f_{12}f_{23} + f_{13}f_{23} + f_{12}f_{23}f_{31}, \quad (2.6)$$

где под каждым членом разложения нарисована соответствующая диаграмма. В случае $N = 4$ имеем

$$\prod_{i < j=2}^4 (1 + f_{ij}) = \begin{array}{c} \cdot \quad \cdot \\ \text{(1)} \end{array} + \begin{array}{c} | \quad \cdot \\ \text{(6)} \end{array} + \begin{array}{c} | \quad | \\ \text{(3)} \end{array} + \begin{array}{c} \square \\ \text{(12)} \end{array} + \begin{array}{c} \triangle \\ \text{(4)} \end{array} + \begin{array}{c} \square \\ \text{(12)} \end{array} + \begin{array}{c} \triangle \\ \text{(4)} \end{array} + \begin{array}{c} \square \\ \text{(3)} \end{array} + \begin{array}{c} \square \\ \text{(6)} \end{array} + \begin{array}{c} \square \\ \text{(1)} \end{array} \quad (2.7)$$

где число под диаграммой означает число членов, представляемых данной диаграммой и отличающихся друг от друга различной нумерацией вершин.

Таким образом, каждому члену в разложении (2.5) сопоставляется своя диаграмма с N пронумерованными вершинами, которая в общем случае состоит из некоторого числа отдельных связанных частей. Действительно, в разложении (2.5) будут представлены *все* диаграммы с N пронумерованными вершинами, начиная с изолированных вершин и кончая полной диаграммой (все вершины связаны линиями) с $N(N-1)/2$ линиями. Теперь очевидно, что каждый член в разложении (2.5) будет представлять собой произведение интегралов, каждый из которых соответствует связанной части соответствующей диаграммы. Например, вершине соответствует интеграл

$$\int_V dr = V,$$

линии (i, j) — интеграл

$$\int_V \int_V dr_i dr_j f_{ij},$$

треугольнику (i, j, k) — интеграл

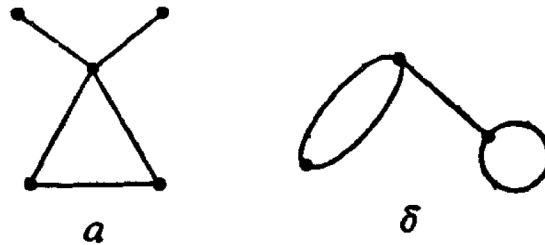
$$\int_V \int_V \int_V dr_i dr_j dr_k f_{ij} f_{jk} f_{ki} \quad (2.8)$$

и т. д.

Интеграл, соответствующий связанной диаграмме (называемой иногда *группой*), например (2.8), мы будем называть *груп-*

новым интегралом. Преимущество рассматриваемого разложения состоит в том, что главный член каждого группового интеграла пропорционален V , так как вследствие конечного радиуса действия сил функция $f_{ij} = 0$ в области $r > r_1$. Именно это свойство разложения (2.5) и позволило Урселу и Майеру получить из него вириальное разложение (2.8) и явные выражения для вириальных коэффициентов через функции f_{ij} .

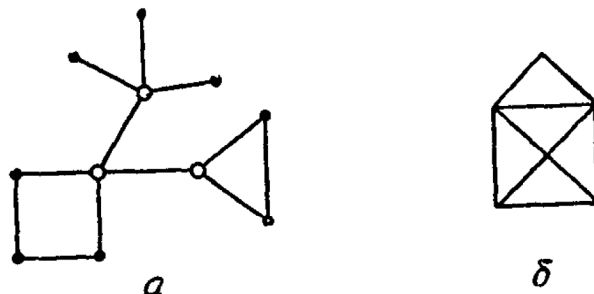
4. Некоторые понятия теории диаграмм. Так как нам будут необходимы некоторые основные понятия теории диаграмм и так как используемая мною терминология не является полностью общепринятой, приведу ниже все сведения, которые нам понадобятся в дальнейшем [5].



Ф и г. 9. *a* — простая диаграмма;
б — непростая диаграмма.

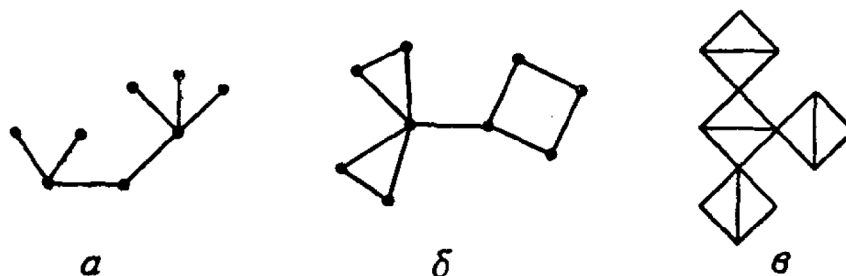
Диаграмма есть совокупность вершин и линий, соединяющих некоторые пары вершин. Вообще говоря, две вершины можно связать более чем одной линией, и, кроме того, могут существовать замкнутые петли. Если любая пара вершин диаграммы связана не более чем одной линией и если нет петель, то мы назовем такую диаграмму *простой* (фиг. 9). Мы будем рассматривать в этой главе только простые диаграммы. Линия, последовательно соединяющая совокупность вершин, называется *путем*, связывающим начальную и конечную вершины. Если начальная и конечная вершины совпадают, то такой путь называется *циклом*. *Связной* диаграммой называется диаграмма, в которой имеется по крайней мере один путь между двумя любыми вершинами. В противном случае диаграмма называется *несвязной*. Очевидно, достаточно изучить только связанные диаграммы. *Точкой сочленения* назовем вершину, в которой диаграмму можно расчленить на две или более несвязные части. Диаграмму

без точки сочленения назовем *звездой* (фиг. 10). Связную диаграмму наиболее общего вида можно построить, соединяя точками сочленения те или иные отдельные звезды. Если звезда, входящая в диаграмму, содержит только простые



Фиг. 10. *a* — диаграмма с точками сочленения (отмечены маленькими кружками); *b* — звезда.

линии, мы будем называть такую диаграмму *деревом Кэйли*. Ее можно также определить как связную диаграмму без циклов. Если звезды, входящие в диаграмму, построены из



Фиг. 11. *a* — дерево Кэйли; *b* — смешанное дерево Хусими; *c* — чистое дерево звезд.

треугольников или многоугольников, мы имеем *дерево Хусими*. Это связная диаграмма, в которой каждая линия входит не более чем в один цикл (фиг. 11). Если встречаются звезды еще более сложного строения, мы будем говорить о *деревьях звезд*. *Чистое дерево звезд* состоит из звезд только одного типа, в противном случае мы имеем *смешанное* дерево звезд. Разумеется, если нет никаких ограничений на тот или иной тип звезд, понятия дерева звезд и связной диаграммы совпадают.

В физических приложениях диаграммы обычно используются для представления различных членов в каком-либо методе последовательных приближений, и число вершин

обычно определяет порядок приближения. Поэтому в любом таком методе последовательных приближений возникают две задачи:

а. Комбинаторная задача. Сколько имеется „различных“ членов порядка n ? Или, другими словами, сколько для рассматриваемой задачи имеется диаграмм с n вершинами некоторого специального типа?

б. Задача суммирования. Каков вклад или вес каждой диаграммы?

В комбинаторной задаче следует различать *пронумерованные диаграммы* и *свободные* (или *топологические*) *диаграммы*. В пронумерованной диаграмме вершины отличаются одна от другой значением какого-либо индекса (или номера). В свободной диаграмме вершины рассматриваются как неразличимые. Очень важно знать число различных пронумерованных диаграмм, соответствующих данной свободной диаграмме. Чтобы найти это число, введем понятие *группы диаграммы*. Группа диаграммы определяется как группа автоморфизмов диаграммы, т. е. группа взаимно однозначных отображений множества вершин диаграммы на само себя, которые оставляют связи между вершинами (линии) инвариантными. Эту группу можно рассматривать как группу перестановок вершин диаграммы. Например, для диаграммы n -угольника эта группа есть группа диэдра порядка $2n$, а для так называемой *полной* диаграммы с n вершинами (т. е. диаграммы, в которой все пары вершин соединены линиями) эта группа есть симметрическая группа степени n . Порядок группы равен *индексу симметрии* s диаграммы. Если имеется свободная диаграмма с p вершинами и с индексом симметрии s , тогда, очевидно, существует $p!/s$ различных способов, которыми можно пронумеровать вершины, и, таким образом, имеется $p!/s$ различных пронумерованных диаграмм, соответствующих данной свободной диаграмме.

5. Первая теорема Майера. Приступим теперь к вычислению интеграла состояний $Z(V, T, N)$, определяемого формулой (2.5). Мы будем считать, что произведение под знаком интеграла уже представлено в виде ряда и что каждому члену ряда в согласии с установленными ранее правилами сопоставлена пронумерованная диаграмма с N вершинами. Мы уже видели, что каждый член этого ряда пред-

ставляется в виде произведения сомножителей, каждый из которых сопоставляется с отдельной, не соединенной с другими частями, связной частью диаграммы. Как показал Майер, искомую сумму произведений можно записать в простой форме. Будет полезно получить результаты Майера как частный случай следующей общей теоремы [6].

Теорема I. Введем величину

$$F_N = \sum_{(G_N)} W(G_N), \quad (2.9)$$

где суммирование производится по всем пронумерованным диаграммам G_N (связным и несвязным) с N вершинами и где $W(G_N)$ есть вклад диаграммы G_N , который имеет следующие свойства:

а) $W(G_N)$ не зависит от способа нумерации N вершин, т. е. вклад $W(G_N)$ есть функция только свободной диаграммы;

б) $W(G_N) = \prod W(C_l)$, где произведение берется по всем несоединенным друг с другом связным частям C_l диаграммы G_N .

Введем далее величину

$$f_l = \sum_{(C_l)} W(C_l), \quad (2.10)$$

где суммирование производится по всем пронумерованным связным диаграммам. Теорема утверждает, что

$$1 + F(x) = e^{f(x)}, \quad (2.11)$$

где $F(x)$ и $f(x)$ являются производящими функциями величин F_N и f_l и определяются как

$$F(x) = \sum_{N=1}^{\infty} F_N \frac{x^N}{N!}, \quad f(x) = \sum_{l=1}^{\infty} f_l \frac{x^l}{l!}. \quad (2.12)$$

Доказательство первой теоремы мы проведем с помощью следующей фундаментальной теоремы умножения. Этой теоремой умножения мы будем часто пользоваться также и в дальнейшем и поэтому мы сформулируем и докажем ее сейчас в самом общем виде.

Теорема умножения. Возьмем два произвольные (конечные или бесконечные) множества \mathfrak{H} и \mathfrak{G} свободных диаграмм и образуем прямое произведение $\mathfrak{H} \times \mathfrak{G}$ этих множеств, которое состоит из всех возможных пар диаграмм, причем в каждой паре одна диаграмма берется из множества \mathfrak{H} , а другая из множества \mathfrak{G} . Пусть вклад любой диаграммы из прямого произведения множеств равен произведению вкладов диаграмм, составляющих данную пару. Если мы теперь пронумеруем диаграммы в множествах \mathfrak{H} , \mathfrak{G} и $\mathfrak{H} \times \mathfrak{G}$ всеми возможными способами и образуем соответствующие производящие функции согласно соотношениям (2.12) (верхние пределы могут быть конечными или бесконечными), то теорема утверждает, что производящая функция прямого произведения множеств равна произведению производящих функций множеств \mathfrak{H} и \mathfrak{G} .

Доказательство. Полный вклад всех диаграмм с p вершинами в множестве \mathfrak{H} равен

$$H_p = \sum_i \frac{p!}{s_i} h_i,$$

где s_i — индекс симметрии, h_i — вклад i -й свободной диаграммы и суммирование производится по всем различным свободным диаграммам из множества \mathfrak{H} с p вершинами. Аналогично полный вклад всех диаграмм с q вершинами из множества \mathfrak{G} равен

$$G_q = \sum_j \frac{q!}{s_j} g_j.$$

Ясно, что индекс симметрии пары диаграмм (i, j) из \mathfrak{H} и \mathfrak{G} равен $s_i s_j$. Заметим, что это верно и в случае, когда две диаграммы i и j тождественны, так как перестановку этих диаграмм нельзя рассматривать как элемент группы соответствующей диаграммы в прямом произведении множеств. Так как вклад диаграммы в прямом произведении множеств равен $h_i g_j$, ясно, что полный вклад всех диаграмм с N вершинами в прямом произведении множеств $\mathfrak{H} \times \mathfrak{G}$ равен

$$P_N = \sum_{p+q=N} \frac{(p+q)!}{p!q!} H_p G_q.$$

Следовательно, если ввести производящие функции

$$H(x) = \sum_p H_p \frac{x^p}{p!}, \quad G(x) = \sum_q G_q \frac{x^q}{q!},$$

$$P(x) = \sum_N P_N \frac{x^N}{N!},$$

то мы получим

$$P(x) = H(x) G(x).$$

Из доказательства становится ясным, почему при определении производящих функций надо вводить факториал в знаменатель.

Из теоремы умножения непосредственно следует доказательство первой теоремы Майера, т. е. формула (2.11). Если $F_m(x)$ — производящая функция диаграмм, состоящих из m несоединенных частей, то тогда

$$F(x) = \sum_{m=1}^{\infty} F_m(x), \quad (2.13)$$

и из теоремы умножения получаем

$$F_m(x) = \frac{1}{m!} [f(x)]^m, \quad (2.14)$$

где факториал $m!$ введен для учета того, что m частей рассматриваемой диаграммы выбираются из *одного и того же* множества связанных диаграмм, и поэтому любая перестановка этих m частей дает ту же самую несвязную диаграмму. Из формул (2.13) и (2.14) сразу же следует справедливость соотношения (2.11).

Возвращаясь теперь к изучению интеграла состояний (2.5), мы видим, что, если представить стоящее под знаком интеграла произведение в виде ряда, то можно написать

$$Z(V, T, N) = \frac{1}{N!} \sum_{(G_N)} W(G_N), \quad (2.15)$$

где суммирование производится по всем пронумерованным связным и несвязным диаграммам G_N и где вклад диаграммы G_N равен

$$W(G_N) = \frac{1}{\lambda^{3N}} \int_V \dots \int_V dr_1 \dots dr_N \prod_{G_N} f_{ij}. \quad (2.16)$$

В формуле (2.16) в произведение входят все пары вершин (i, j) , соединенные линией в диаграмме G_N . Таким образом, если ввести производящую функцию

$$\zeta(V, T, z) = \sum_{N=0}^{\infty} Z(V, T, N) (\lambda^3 z)^N, \quad (2.17)$$

то эта функция, за исключением множителя λ^3 , введенного для компенсации фактора $1/\lambda^{3N}$ в формуле (2.16), очевидно, совпадает с функцией $1 + F(x)$, введенной в первой теореме, если, как обычно, положить $Z(V, T, 0) = 1$. Функция $\zeta(V, T, z)$ называется *большим статистическим интегралом (большой канонической суммой состояний)* в отличие от обычного статистического интеграла (канонической суммы состояний) $Z(V, T, N)$.

Так как вклад $W(G_N)$, определяемый формулой (2.16), удовлетворяет обоим условиям применимости первой теоремы, можно выразить $\zeta(V, T, z)$ через соответствующую функцию только *связных* диаграмм. Введем, используя общепринятые обозначения, величины

$$b_l(V, T) = \frac{1}{V! l!} \int_V \dots \int_V dr_1 \dots dr_l \sum_{C_l} \prod_{C_l} f_{ij}, \quad (2.18)$$

где в произведение входят все функции f_{ij} , соответствующие линиям в связной диаграмме C_l , и суммирование производится по всем пронумерованным связным диаграммам с l вершинами, и образуем функцию

$$\chi(V, T, z) = \sum_{l=1}^{\infty} b_l(V, T) z^l. \quad (2.19)$$

Теперь ясно, что произведение $V\chi(V, T, z)$ совпадает с функцией $f(x)$, используемой в первой теореме, и, следовательно,

$$\zeta(V, T, z) = \exp[V\chi(V, T, z)]. \quad (2.20)$$

Представление (2.20) для большого интеграла состояний было получено Майером [7].

6. Уравнения Майера. Из соотношений (2.17) и (2.20) следует

$$\lambda^{3N} Z(V, T, N) = \frac{1}{2\pi i} \oint dz z^{-N-1} \exp[V\chi(V, T, z)]. \quad (2.21)$$

Теперь заметим, что вследствие нашего предположения о взаимодействии молекул на малых расстояниях как твердых сфер радиуса r_0 (см. раздел 1 гл. I) функция $Z(V, T, N) = 0$, если $N \gtrsim V[4\pi r_0^3/3]^{-1}$. Поэтому функция $\zeta(V, T, z)$ является полиномом по z с положительными коэффициентами, и, следовательно, функция $\chi(V, T, z)$ будет монотонно возрастать при движении точки z в положительном направлении действительной полуоси. Так как при возрастании z функция z^{-N-1} быстро убывает, подынтегральная функция в (2.21) будет иметь в пределе (когда N и V стремятся к бесконечности таким образом, что удельный объем остается постоянным: $v = V/N = \text{const}$) резко выраженную седловую точку z_0 на положительной действительной полуоси. В этом пределе интеграл в (2.21) можно оценить с помощью метода перевала. Полагая

$$f(z) = -\ln z + v\chi(Nv, T, z),$$

получаем с помощью стандартной процедуры

$$\lambda^{3N} Z \approx \frac{e^{Nf(z_0)}}{[2\pi N f''(z_0)]^{1/2}}, \quad (2.22)$$

где значение z_0 определяется из условия $f'(z_0) = 0$ или

$$\frac{1}{v} = z_0 \frac{\partial}{\partial z_0} \chi(Nv, T, z_0). \quad (2.23)$$

Заметим теперь, что при больших V и фиксированном l функции $b_l(V, T)$ не будут зависеть от V . Это происходит

потому, что подынтегральная функция в (2.18) содержит связную группу функций f_{ij} , так что, если фиксировать, например r_1 , подынтегральная функция будет обращаться в нуль вне сферы с центром в точке r_1 и радиусом, равным по порядку величины l -кратному радиусу действия межмолекулярных сил. Интегрируя, наконец, по r_1 , мы увидим, что ввиду наличия фактора V^{-1} в (2.18) существует конечный предел

$$\lim_{N \rightarrow \infty} b_l(Nv, T) = \bar{b}_l(T). \quad (2.24)$$

Предположим теперь, что разложение (2.19) для $\chi(Nv, T, z)$ имеет конечный радиус сходимости, который при $N \rightarrow \infty$ стремится к конечному нижнему предельному значению. Тогда и предел ряда (2.19)

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \chi(Nv, T, z) \equiv \bar{\chi}(T, z) = \sum_{l=1}^{\infty} \bar{b}_l(T) z^l \quad (2.25)$$

также будет иметь конечный радиус сходимости. Так как из уравнения (2.23) следует, что при увеличении v параметр z_0 стремится к нулю, то мы можем выбрать v столь большим, что z_0 окажется меньше радиуса сходимости функции $\bar{\chi}(T, z)$. Тогда в случае больших N из оценки (2.22) получаем

$$\Psi = -kT \ln Z = N \left[\psi(v, T) + O\left(\frac{\ln N}{N}\right) \right], \quad (2.26)$$

где

$$\psi(v, T) = -kT \{v \bar{\chi}(T, z_0) - \ln(\lambda^3 z_0)\}. \quad (2.27)$$

Эти формулы свидетельствуют о справедливости сделанного в конце гл. I утверждения [см. (1.51)], что в пределе $N \rightarrow \infty$ свободная энергия Ψ пропорциональна N , т. е. является, как и ожидалось, экстенсивной величиной. Входящий в (2.27) параметр z_0 определяется из условия

$$\frac{1}{v} = z_0 \frac{\partial}{\partial z_0} \bar{\chi}(T, z_0) \quad (2.28a)$$

или

$$\frac{1}{v} = \sum_{l=1}^{\infty} l \bar{b}_l(T) z_0^l. \quad (2.28b)$$

Уравнение состояния приобретает тогда следующий вид:

$$p = -\frac{\partial\psi}{\partial v} = kT \left\{ \bar{\chi}(T, z_0) + v \frac{\partial\bar{\chi}}{\partial z_0} \frac{\partial z_0}{\partial v} - \frac{1}{z_0} \frac{\partial z_0}{\partial v} \right\},$$

так что, используя условие (2.28), получаем

$$\frac{p}{kT} = \bar{\chi}(T, z_0) = \sum_{l=1}^{\infty} \bar{b}_l(T) z_0^l. \quad (2.28в)$$

Уравнения (2.28б) и (2.28в) называются уравнениями Майера. Они параметрически задают связь между p и v , т. е. определяют уравнение состояния. Отметим еще, что

$$\mu = \psi + pv = kT \ln(\lambda^3 z_0). \quad (2.29)$$

Отсюда ясен термодинамический смысл параметра z_0 . Величина μ называется химическим потенциалом.

Так как $\bar{b}_1 \equiv 1$, то из уравнения (2.28б) для очень больших v мы получаем значение $z_0 \approx v_0^{-1}$. Тогда из уравнения (2.28в) следует уравнение состояния идеального газа. Исключая из уравнений (2.28б) и (2.28в) подобным же образом, но в соответствующем приближении параметр z_0 , мы получаем вириальное разложение с коэффициентами

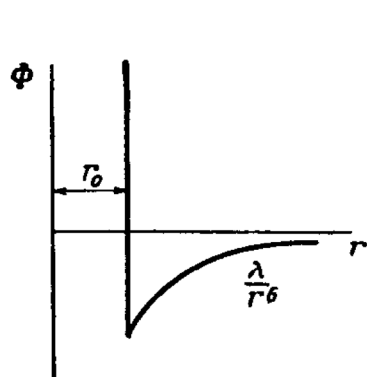
$$\begin{aligned} B(T) &= -N\bar{b}_2(T) = -\frac{N}{2} \int dr_{12} f(r_{12}) = \\ &= 2\pi N \int_0^{\infty} dr r^2 (1 - e^{-\varphi(r)/kT}), \quad (2.30) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C(T) &= N^2 [-2\bar{b}_3(T) + 4(\bar{b}_2)^2] = \\ &= -\frac{N^2}{3} \int \int dr_{12} dr_{13} f_{12} f_{13} f_{23} = \\ &= -\frac{8\pi^2 N^2}{3} \int_0^{\infty} r_1^2 dr_1 \int_0^{\infty} r_2^2 dr_2 \int_0^{\pi} d\vartheta \sin \vartheta f(r_1) f(r_2) \times \\ &\quad \times f((r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \vartheta)^{1/2}) \quad (2.31) \end{aligned}$$

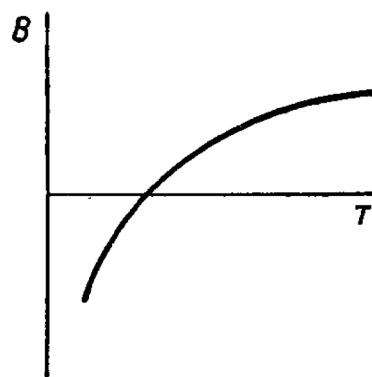
и т. д.

Эти формулы показывают, как выражается несколько первых вириальных коэффициентов через потенциалы межмолекулярных сил.

Вириальные коэффициенты [особенно второй вириальный коэффициент $B(T)$] служат одним из лучших источников наших сведений о межмолекулярных или ван-дер-ваальсовых силах. Чтобы получить некоторое представление о температурной зависимости величины $B(T)$, предположим, что потенциал $\Phi(r)$ соответствует взаимодействию твердых сфер на малых расстояниях и притяжению вида $\sim r^{-6}$ на больших



Фиг. 12.



Фиг. 13.

расстояниях (фиг. 12). Разлагая в ряд экспоненту в подынтегральном выражении в (2.30), получаем приближенно

$$B = b - \frac{a}{RT},$$

где $b = 2\pi N r_0^3/3$, $a = 2\pi N^2 \lambda d^{-3}/3$, что в точности совпадает с результатами, которые получаются из уравнения Ван-дер-Ваальса. Как и любое другое следствие уравнения Ван-дер-Ваальса, полученная формула качественно передает наблюдаемую на опыте зависимость B от T (фиг. 13). К сожалению, по зависимости B от T нельзя определить потенциал $\Phi(r)$ однозначно, и поэтому можно только делать некоторые предположения о явном виде потенциала $\Phi(r)$, выбирая его, например, в виде потенциала (12;6) Леннарда — Джонса и стараясь затем подобрать параметры ϵ и σ таким образом, чтобы воспроизвести наблюдаемую зависимость $B(T)$. Этому вопросу были посвящены многие работы [8], и были получены вполне удовлетворительные результаты, так что по крайней мере в случае благородных газов мы имеем хорошее представление об указанных параметрах межмолекулярных сил. Используя потенциал $\Phi(r)$, полученный с помощью исследования $B(T)$, можно затем вычислить коэффициент $C(T)$ и сравнить ре-

зультаты с экспериментальными данными. При сравнении получается удовлетворительное согласие, которое служит одним из наиболее сильных доводов в пользу предположения о том, что межмолекулярные силы являются силами *парными*.

7. Вторая теорема Майера. Исключение параметра z_0 из двух уравнений Майера (2.28б) и (2.28в) можно провести в общем виде и получить довольно примечательную общую формулу для n -го вириального коэффициента. Этот способ предложен Майером и основан на теореме, которую мы сформулируем и докажем, как и при рассмотрении теоремы I, в общей форме.

Теорема II. Пусть вклад $W(C_p)$ пронумерованной связной диаграммы с p вершинами удовлетворяет условиям:

- а) $W(C_p)$ не зависит от способа нумерации вершин,
- б) $W(C_p) = \prod W(S_m)$, где в произведение входят все звезды S_m , из которых построена диаграмма C_p .

Пусть

$$f_p = \sum_{(C_p)} W(C_p), \quad r_m = \sum_{(S_m)} W(S_m), \quad (2.32)$$

где суммирование производится по всем различным пронумерованным связным диаграммам с p вершинами и по всем звездам с t вершинами. Тогда теорема утверждает, что

$$T(z) = z \exp \left\{ \frac{dS(T)}{dT} \right\}, \quad (2.33)$$

где

$$T(z) = z \frac{df}{dz} = \sum_{p=1}^{\infty} p f_p \frac{z^p}{p!}, \quad (2.34)$$

$$S(y) = \sum_{m=2}^{\infty} r_m \frac{y^m}{m!}. \quad (2.35)$$

Доказательство. Рассмотрим сначала вместо произвольной связной диаграммы *чистое* дерево звезд, в котором каждая образующая дерево звезда имеет q вершин, вес W

и индекс симметрии s . Тогда производящая функция $S(y)$ состоит только из одного члена, а именно:

$$S(y) = \frac{q! W}{s} \frac{y^q}{q!} = \frac{W y^q}{s}. \quad (2.36)$$

Чтобы получить все возможные деревья звезд, проще начать с рассмотрения так называемых *корневых* деревьев звезд, в которых одна вершина (корень) имеет, кроме обычной нумерации, еще и специальное обозначение, например другой цвет. Построим теперь дерево звезд, исходящее из этого корня. В этом корневом дереве звезд назовем звезды, содержащие корень, *главными листьями*. Если $T(z)$ — производящая функция корневых деревьев звезд, то

$$T(z) = \sum_{n=0}^{\infty} T_n(z), \quad (2.37)$$

где $T_n(z)$ — производящая функция корневых деревьев звезд с n главными листьями, а $T_0(z) \equiv z$ соответствует отдельной вершине.

Корневые деревья звезд с n главными листьями можно сконструировать, выбирая n корневых деревьев звезд с *одним* главным листом и присоединяя их все вместе к корню. Из теоремы умножения следует

$$T_n(z) = \frac{z}{n!} \left[\frac{T_1(z)}{z} \right]^n, \quad (2.38)$$

так как $T_1(z)/z$ — производящая функция корневого дерева звезд с одним главным листом, в котором сам корень не учитывается. Фактор z в (2.38) учитывает общий корень, а фактор $1/n!$ необходим, так как n частей выбраны из *одной и той же* совокупности корневых деревьев звезд с одним главным листом и любая перестановка этих n частей дает то же самое корневое дерево звезд с n главными листьями.

Далее, можно построить корневое дерево звезд с одним главным листом, присоединяя $(q-1)$ произвольных корневых деревьев звезд их корнями к $(q-1)$ вершинам главного листа, отличным от его корня. И опять с помощью теоремы умножения получаем

$$T_1(z) = \frac{zqW}{s} [T(z)]^{q-1}. \quad (2.39)$$

Фактор z учитывает корень, а W учитывает вклад главного листа. Фактор q необходим, так как можно выбрать любую вершину единственного главного листа в качестве его корня. Наконец, фактор $1/s$ учитывает тот факт, что возможны s эквивалентных размещений корня и $(q - 1)$ корневых деревьев звезд на главном листе вследствие его симметрии.

Используя соотношения (2.37) — (2.39), получаем

$$T(z) = z \exp \left\{ \frac{qW}{s} T^{q-1} \right\}, \quad (2.40)$$

причем из формулы (2.36) следует, что в этом случае

$$\frac{qW}{s} T^{q-1} = \frac{dS(T)}{dT}.$$

Эти результаты можно непосредственно обобщить на случай *смешанных* деревьев звезд, т. е. на случай произвольных связных диаграмм. Действительно, при построении произвольных корневых деревьев звезд из корневых деревьев звезд с одним главным листом необходимо только учесть, что главный лист может быть звездой разного типа. Поэтому вместо (2.39) получаем

$$T_1(z) = \sum_l \frac{z q_l W_l}{s_l} [T(z)]^{q_l - 1},$$

где суммирование производится по всем типам звезд и где каждый член под знаком суммы соответствует корневым деревьям звезд с одним главным листом, являющимся звездой данного l -го типа. Вместо (2.40) получаем

$$T(z) = z \exp \left\{ \sum_l \frac{q_l W_l}{s_l} T^{q_l - 1} \right\},$$

и так как

$$S(y) = \sum_{m=2}^{\infty} r_m \frac{y^m}{m!} = \sum_l \frac{q_l!}{s_l} W_l \frac{y^{q_l}}{q_l!},$$

мы приходим к формуле (2.33).

И, наконец, соотношение

$$T(z) = z \frac{df}{dz},$$

связывающее производящие функции $f(z)$ и $T(z)$ связных диаграмм и корневых связных диаграмм, становится очевид-

ным, так как в случае пронумерованных диаграмм специальное обозначение любой из вершин как корня диаграммы дает другую корневую диаграмму; поэтому, если учесть, что вклад не зависит от способа нумерации, полный вклад корневых связанных диаграмм с p вершинами должен равняться pf_p [9].

Вернемся теперь к уравнениям Майера. Вклад связанной диаграммы C_p с p вершинами равен

$$W(C_p) = \frac{1}{V} \int_V \dots \int_V dr_1 \dots dr_p \prod_{C_p} f_{ij} \quad (2.41)$$

и при больших V (строго говоря, только в пределе $V \rightarrow \infty$) удовлетворяет условиям применимости теоремы II. Выполнение первого условия очевидно. Чтобы доказать выполнение второго условия, проинтегрируем в (2.41) сначала по координатам всех вершин звезд в C_p , кроме точек сочленения, которые соединяют эти звезды с остальной частью связанной диаграммы. Так как функции f_{ij} зависят только от разностей $|r_i - r_j|$, в результате интегрирования в случае больших V мы получим произведение вкладов этих звезд, которое не зависит от координат точек сочленения. Продолжая таким образом, мы, очевидно, получим, что вклад $W(C_p)$ равен произведению вкладов всех звезд, из которых построена диаграмма C_p .

С учетом (2.41) величина $T(z)$ становится равной $z(d\bar{\chi}/dz)$, что в свою очередь равняется $1/v$, согласно уравнению Майера (2.28б). Введем величины

$$\bar{\beta}_{m-1} = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V(m-1)!} \int_V \dots \int_V dr_1 \dots dr_m \sum_{(S_m)} \prod_{S_m} f_{ij}, \quad (2.42)$$

где суммирование производится по всем пронумерованным звездам с m вершинами; очевидно, что полный вклад r_m равен $(m-1)! \bar{\beta}_{m-1}$ и, следовательно,

$$\begin{aligned} S'(y) &= \frac{d}{dy} \sum_{m=2}^{\infty} r_m \frac{y^m}{m!} = \frac{d}{dy} \sum_{m=2}^{\infty} \frac{y^m}{m} \bar{\beta}_{m-1} = \\ &= \sum_{v=1}^{\infty} \bar{\beta}_v y^v \equiv \varphi(y). \end{aligned} \quad (2.43)$$

Соотношение (2.34) в связи с этим принимает вид

$$\frac{1}{v} = z_0 \exp \left[\varphi \left(\frac{1}{v} \right) \right]. \quad (2.44)$$

Это и есть вторая теорема Майера. Можно сказать, что выражение z через $1/v$ в (2.44) является обращением первого уравнения Майера (2.28б). Тогда из второго уравнения Майера (2.28в) получаем (полагая $1/v = x$) вириальное разложение

$$\begin{aligned} \frac{p}{kT} = \bar{\chi}(z_0) &= \int_0^{z_0} dz \frac{d\bar{\chi}}{dz} = \int_0^{z_0} dz \frac{x}{z} = \\ &= \int_0^x e^{\varphi(y)} d(ye^{-\varphi(y)}) = x - \int_0^x y\varphi'(y) dy = \\ &= \frac{1}{v} - \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\nu}{\nu+1} \bar{\beta}_{\nu} \left(\frac{1}{v} \right)^{\nu+1}. \end{aligned} \quad (2.45)$$

Отсюда n -й вириальный коэффициент равен

$$\begin{aligned} B_n &= -\frac{n-1}{n} \bar{\beta}_{n-1} = \\ &= -\frac{n-1}{n!} \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \int \dots \int dr_1 \dots dr_n \sum_{(S_n)} \prod_{S_n} f_{ij}. \end{aligned} \quad (2.46)$$

Формулы (2.30) и (2.31) для второго и третьего вириальных коэффициентов являются частными случаями общей формулы (2.46). Из (2.46) для четвертого вириального коэффициента получаем

$$B_4 = -\frac{1}{8} \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \int \dots \int dr_1 \dots dr_4 \left\{ \begin{array}{c} \square \\ (3) \end{array} + \begin{array}{c} \square \\ (6) \end{array} + \begin{array}{c} \square \\ (1) \end{array} \right\},$$

где числа под диаграммой обозначают число членов, представляемых данной диаграммой.

В заключение необходимо подчеркнуть, что общую формулу для вириальных коэффициентов можно вывести *только тогда*, когда межмолекулярные силы являются *силами парными*, т. е. обладают свойством *аддитивности*. Для неаддитивных сил (и, следовательно, в квантовой теории!)

уравнения Майера (2.28б) и (2.28в) будут еще справедливыми при соответствующем переопределении величин \bar{b}_l , но вириальное разложение можно получить, исключая параметр z_0 только в процессе последовательных приближений.

8. Проблема сходимости и гауссовская модель. В разделе 6 настоящей главы мы предположили, что радиус сходимости ряда (2.19) для $\chi(Nv, T, z)$ имеет при $N \rightarrow \infty$ конечный нижний предел, который и является радиусом сходимости ряда Майера

$$\bar{\chi}(T, z) = \sum_{l=1}^{\infty} \bar{b}_l(T) z^l.$$

Это означает, что и вириальное разложение также имеет конечный радиус сходимости. Хотя весьма вероятно, что все это обстоит именно так, строгого доказательства справедливости этого предположения не имеется [10]. Ясно, что все зависит от явного вида потенциала межмолекулярных сил $\Phi(r)$. Если потенциал $\Phi(r)$ описывает взаимодействие молекул на малых расстояниях как взаимодействие твердых сфер, то тогда, как уже было показано, функция $\zeta(V, T, z)$ будет начинающимся с первой степени полиномом по z с положительными коэффициентами. Так как

$$\chi(V, T, z) = \sum_{l=1}^{\infty} b_l(V, T) z^l = \frac{1}{V} \ln \zeta(V, T, z),$$

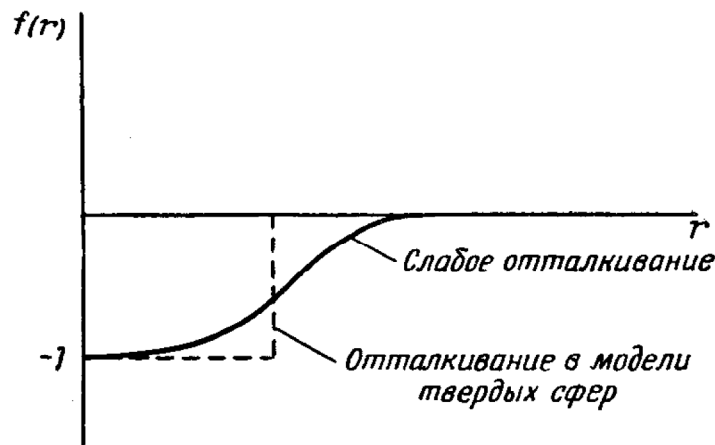
видно, что функция $\chi(V, T, z)$ будет иметь при любом значении V конечный радиус сходимости, который определяется положением ближайшего к началу координат нуля функции ζ . Неизвестно, что получается в пределе $V \rightarrow \infty$, а также в случае межмолекулярных сил другого вида, скажем, когда $\Phi(r) \sim r^{-n}$ при малых r (как, например, в случае потенциала Леннарда — Джонса). Кроме того, мне кажется, трудно решить что-либо, не зная поведения коэффициентов b_l при больших l . Поэтому мы сначала исследуем асимптотическое поведение коэффициентов b_l с помощью специальной, так называемой *гауссовской модели*. Хотя даже и в этой модели нам не удастся получить определенного результата, тем не менее мне кажется, что все эти математические вопросы

настолько интересны, что заслуживают по крайней мере краткого обсуждения [11].

Если в потенциале $\Phi(r)$ учтено только отталкивание частиц, то функция Майера f_{ij} будет всегда отрицательной и будет иметь вид, показанный на фиг. 14. Заменяем в случае слабого отталкивания функцию f_{ij} на гауссовскую функцию

$$f_{ij} = -\exp[-\alpha|r_i - r_j|^2]. \quad (2.47)$$

Заметим сразу же, что выбор функции f_{ij} в виде (2.47) ни в коей мере *не* соответствует реальной физической картине,



Фиг. 14.

так как из (2.47) следовало бы, что потенциал $\Phi(r)$ должен зависеть от температуры. Но если мы интересуемся только поведением газа при *фиксированной* температуре, функция (2.47) должна описывать качественно эффект слабого отталкивания.

Ясно, что, если функция f_{ij} имеет вид (2.47), все групповые интегралы можно непосредственно вычислить. Это можно сделать даже в случае конечного объема, если считать, что газ находится в „гауссовском сосуде“, т. е. если считать, что влияние стенок сосуда представляется гауссовским потенциалом $\exp(-\beta r^2)$, соответствующим „объему“ $(\pi/\beta)^{3/2}$, и, конечно, при условии $\beta \ll \alpha$. Однако нас интересует главным образом предельный случай $V \rightarrow \infty$, т. е. величины $\bar{b}_l(T)$. Легко показать, что в этом случае вклад (2.41) равен

$$W(C_p) = (-1)^k \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{3(p-1)/2} [d(C_p)]^{-3/2}, \quad (2.48)$$

где k — число линий в диаграмме C_p , а величина $d(C_p)$ есть так называемая *степень сложности* диаграммы C_p , которая определяется с помощью *матрицы диаграммы* $d_{ij}(C_p)$. Эта матрица есть квадратная матрица с p строками и с p столбцами, элементы которой задаются следующим образом:

Элемент $d_{ij} = -1$ при $i \neq j$, если линия (i, j) входит в диаграмму C_p ;

Элемент $d_{ij} = 0$ при $i \neq j$, если линия не входит в C_p ;

Элемент d_{ii} равен степени вершины i в диаграмме C_p , т. е. числу линий, проходящих через вершину i .

Легко видеть, что детерминант матрицы диаграммы $\|d_{ij}\|$ равен нулю и что все миноры порядка $(p-1)$ равны между собой. Их общее значение и есть степень сложности диаграммы. Формула (2.48) показывает, что вклад диаграммы по абсолютной величине тем меньше, чем сложнее диаграмма, как этого, очевидно, и следовало ожидать. Интересно отметить также явную зависимость вклада $W(C_p)$ от числа вершин в диаграмме C_p .

Известны многие свойства матриц диаграмм, но здесь мы упомянем только следующие две теоремы [12]:

а. Степень сложности $d(C_p)$ диаграммы C_p равняется числу пронумерованных деревьев Кэйли с p вершинами, которые входят в диаграмму C_p .

б. Сумма степеней сложности всех пронумерованных диаграмм C_{pk} с p вершинами и k линиями равна

$$\sum_{(C_{pk})} d(C_{pk}) = p^{p-2} \binom{\frac{1}{2}(p-1)(p-2)}{k-p+1}. \quad (2.49)$$

Конечно, если бы мы знали значения степени сложности для всех связных диаграмм с p вершинами и k линиями, то тогда мы смогли бы найти явные выражения и для величин \bar{b}_p . Действительно, если $n(p, k, d)$ — число диаграмм с p вершинами, k линиями и со степенью сложности d , то тогда из формулы (2.48) и из определения величины \bar{b}_p мы получаем

$$\bar{b}_p = (2b)^{p-1} \frac{1}{p!} \sum_{k=p-1}^{p(p-1)/2} (-1)^k \sum_d \frac{n(p, k, d)}{d^{3/2}}, \quad (2.50)$$

где величина

$$b = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{\alpha} \right)^{3/2}$$

является в рассматриваемом нами случае аналогом ван-дер-ваальсового параметра b (так как $\bar{b}_2 = -b$) и где суммирование по k производится по всем возможным числам линий, из которых могут быть составлены связные диаграммы с p вершинами. Разумеется, если p и k принимают конечные значения, то возможна только дискретная совокупность значений степени сложности d , так что $n(p, k, d)$ является ступенчатой функцией. Прделанные в настоящее время численные расчеты (вычислены все значения степени сложности для всех диаграмм с числом вершин до $p=7$ включительно [13]) дают возможность предположить, что при увеличении значений p и для значений k , находящихся в середине области возможных его значений, функция $n(p, k, d)$ становится довольно гладкой вблизи своего максимального значения и весьма похожа на гауссовскую функцию распределения. Было бы чрезвычайно интересно доказать это предположение. К сожалению, все, что нам известно в настоящее время о функции распределения $n(p, k, d)$, — это ее нулевой и первый моменты. Действительно, как можно показать с помощью выражения (3) (см. примечание [7]), должно выполняться условие

$$\sum_d n(p, k, d) = C_{pk},$$

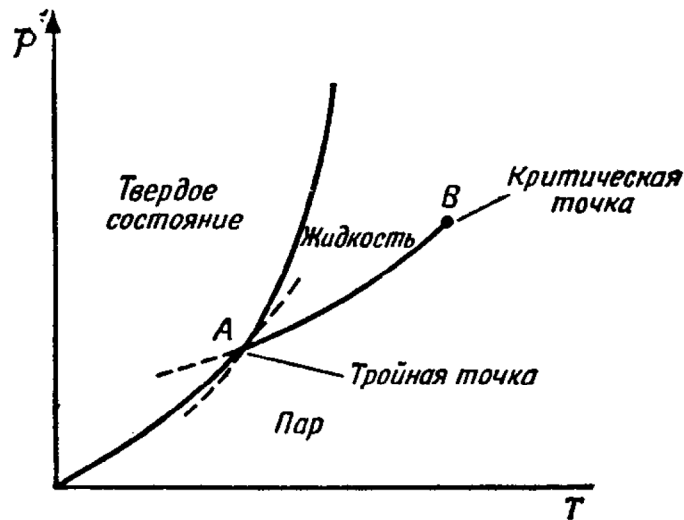
где C_{pk} — число связных диаграмм с p вершинами и k линиями; кроме того, мы имеем

$$\sum_d dn(p, k, d) = p^{p-2} \binom{\frac{1}{2}(p-1)(p-2)}{k-p+1},$$

что представляет просто иную запись формулы (2.49). Мы не умеем пока вычислять моменты функции $n(p, k, d)$ более высокого порядка, хотя уже второй момент заслуживает того, чтобы попытаться найти его!

ПРИМЕЧАНИЯ К ГЛАВЕ II

1. Кривые зависимости давления от температуры, характеризующие равновесие твердого тела с паром (сублимация), твердого тела с жидкостью (плавление) и жидкости с паром (испарение), пересекаются в *тройной точке A* и делят плоскость (p, T) на три области (фиг. 15). Кривая равновесия



Ф и г. 15.

жидкость — пар кончается в критической точке. Поэтому возможно, обходя критическую точку, превратить пар в жидкость, минуя двухфазное состояние, т. е. можно совершить *непрерывный* переход от пара к жидкости. В настоящее время неизвестно, возможен ли такой переход из жидкого состояния в твердое, или, иными словами, не кончается ли линия плавления AB во второй критической точке. Это кажется маловероятным, потому что, как указал Ландау, твердое тело и жидкость представляют качественно различные фазы. Жидкость представляет собой просто очень плотный

газ, в то время как в твердом теле существует упорядоченность в расположении молекул, и весьма трудно представить себе, каким образом эта упорядоченность могла бы постепенно развиваться из случайных конфигураций молекул в газе. Из опыта известно, что в некоторых случаях линия плавления уходит гораздо выше критической температуры $T_{кр}$. Например, можно получить твердый гелий при очень высоких давлениях и при температуре 50°K , что примерно в 10 раз больше его критической температуры.

2. Общим для различных „выводов“ уравнения Ван-дер-Ваальса является то, что рассматриваются по отдельности эффекты сил отталкивания („поправка“ b) и эффекты сил притяжения („поправка“ a). Можно рассуждать, например, следующим образом.

Пренебрегая силами притяжения, будем рассматривать молекулы как твердые сферы диаметра d . Тогда получим для интеграла состояний формулу

$$Z = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int_V \dots \int_V dr_1 \dots dr_N \prod_{i < j} S(|r_i - r_j|), \quad (1)$$

где

$$S(r_{ij}) = \begin{cases} 0, & \text{если } r_{ij} < d, \\ 1, & \text{если } r_{ij} > d. \end{cases}$$

Это означает, что нам надо найти объем $3N$ -мерного куба (считая объем V кубическим) и исключить из него цилиндрические области $|r_i - r_j| \leq d$. Конечно, это очень трудная задача! Однако если $V \gg Nv_0$, где $v_0 = 4\pi d^3/3$, тогда в первом приближении можно пренебречь возможным перекрытием сфер действия молекул и интеграл в формуле (1) станет равным

$$J = V(V - v_0)(V - 2v_0) \dots (V - (N-1)v_0) = V^N \prod_{s=1}^{N-1} \left(1 - \frac{sv_0}{V}\right).$$

Отсюда

$$\begin{aligned} \ln J &= N \ln V + \sum_{s=1}^{N-1} \ln \left(1 - \frac{sv_0}{V}\right) \approx \\ &\approx N \ln V - \sum_{s=1}^N \frac{sv_0}{V} = N \ln V - \frac{N^2 v_0}{2V} \approx N \ln(V - b), \end{aligned}$$

если величина $b = Nv_0/2$, т. е. равна учетверенному объему молекул. Отсюда $J = (V - b)^N$, и мы сохраним эту форму и в случае, когда V не очень велико по сравнению с b .

Перейдем теперь к учету сил притяжения. Если радиус действия этих сил достаточно велик, то средняя потенциальная энергия взаимодействия частиц друг с другом будет равна $-CN^2/(2V)$ (здесь C — положительная константа), так как каждая молекула притягивает все молекулы, находящиеся в ее сфере действия, и число таких молекул пропорционально плотности N/V . Тогда соответствующий вклад в интеграл состояний приближенно будет равен $\exp[-a/(VkT)]$, где $a = CN^2/2$. В итоге мы получаем для интеграла состояний выражение

$$Z = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \exp\left[-\frac{a}{VkT}\right] (V - b)^N, \quad (2)$$

а для давления $p = kT \partial \ln Z / \partial V$ — уравнение Ван-дер-Ваальса.

3. Это было показано впервые де Буром [de Boer J., Dissertation, Amsterdam, 1940; Physica, 14, 139 (1948)]. Важно отметить, что величина массы молекулы газа не влияет на уравнение состояния только в классической теории, рассмотрением которой мы здесь и ограничиваемся. В квантовой теории это утверждение уже неверно. Уравнение состояния в этом случае, даже если использовать тот же самый потенциал межмолекулярных сил, что и в классической теории, будет зависеть еще от третьей безразмерной переменной, так называемого параметра де Бюра

$$\Lambda = \frac{h}{\sigma (m\epsilon)^{1/2}}.$$

См. также работу Лунбека (Lunbeck R. J., Dissertation, Amsterdam, 1951).

4. Urseil H. D., Proc. Cambr. Phil. Soc., 23, 685 (1927). Работы Майера изложены в книге Mayer J. E., Mayer M. G., Statistical Mechanics, New York, 1940 (имеется перевод: Майер Дж., Гепперт-Майер М., Статистическая механика, ИЛ, 1952). Обобщения для случая квантовой теории см. в статье Кана и Уленбека [Kahn V., Uhlenbeck G. E., Physica, 5, 399 (1938)], а также в работе Кана (Kahn V., Dissertation, Utrecht, 1938). Обобщение на случай квантовых

статистик Ферми или Бозе см. в статье Ли и Янга [Lee T. D., Yang C. N., Phys. Rev., **113**, 1165 (1959)].

5. Большая часть терминологии взята из книги Кёнига (König, Theorie der Endlichen und Unendlichen Graphen, Leipzig, 1936). Однако в этой книге нет специального термина для диаграммы без точки сочленения, хотя было бы неплохо располагать таковым. Термины *звезда* и *дерево звезд* были введены в нашей статье о комбинаторных проблемах в теории диаграмм [Proc. Nat. Acad. Sci. USA, **42**, 122 (1956)].

6. При изложении теории Майера мы следуем нашей обзорной статье (Ford G. W., Uhlenbeck G. E., в книге Studies in statistical mechanics, Vol. I, Amsterdam, 1962).

7. Если в теореме I считать, что вклад $W = y^k$, где y — произвольная переменная, k — число линий в диаграмме G_N или C_l , то тогда очевидно, что W удовлетворяет всем условиям применимости теоремы I. Поэтому получаем

$$1 + N(x, y) = \exp [C(x, y)], \quad (3)$$

где

$$N(x, y) = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{x^p}{p!} \sum_{k=0}^{p(p-1)/2} N_{pk} y^k, \quad (4)$$

$$C(x, y) = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{x^p}{p!} \sum_{k=p-1}^{p(p-1)/2} C_{pk} y^k \quad (5)$$

и где N_{pk} — число пронумерованных диаграмм с p вершинами и k линиями:

$$N_{pk} = \binom{p(p-1)/2}{k}, \quad (6)$$

а C_{pk} — число пронумерованных связных диаграмм с p вершинами и k линиями. Уравнение (3) было получено впервые Ридделом (Riddell R. J., Dissertation, University of Michigan, 1951). С помощью (3) можно вычислить числа C_{pk} , выразив их через известные биномиальные коэффициенты N_{pk} .

8. Более точную оценку см. в книге Дж. Гиршфельдера, Ч. Кертисса, Р. Берда (Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Bird R. B., The Molecular Theory of Gases and Liquids, New York, 1954; имеется перевод: „Молеку-

лярная теория газов и жидкостей", ИЛ, 1961). Очень полезный обзор теоретических вычислений вириальных коэффициентов содержится в статьях Кихара [Kihara T., Rev. Mod. Phys., **25**, 831 (1953); **27**, 412 (1955)].

9. Полагая, как и в примечании ^[7], $W = y^k$ (k — число линий диаграммы), мы видим, что $W(C_p)$ удовлетворяет обоим условиям применимости теоремы II. Запишем

$$S(x, y) = \sum_{p=2}^{\infty} \frac{x^p}{p!} \sum_{k=p-1}^{p(p-1)/2} S_{pk} y^k, \quad (7)$$

где S_{pk} — число пронумерованных звезд с p вершинами и k линиями (мы считаем $S_{21} = 1$). Введем также величину

$$z(x, y) = x \frac{\partial}{\partial x} C(x, y),$$

где функция $C(x, y)$ задана формулой (5). Тогда теорема II приведет ко второй формуле Риддела

$$\frac{\partial}{\partial z} S(z, y) = \ln \frac{z}{x}. \quad (8)$$

С помощью формулы (8) можно выразить S_{pk} через C_{pk} . Нетрудно показать, что при больших p и $k > p \ln p$ числа N_{pk} , C_{pk} и S_{pk} асимптотически равны, так что при больших p и $k > p \ln p$ среди диаграмм подавляюще преобладают звезды.

10. Некоторое время проблема сходимости вызывала большой интерес (даже среди физиков), так как Майер, Кан и Уленбек (см. примечание ^[4]) пытались доказать, что положение ближайшей особенности функции $\bar{\chi}(T, z)$ на положительной действительной полуоси z (при предположении, что $\bar{\chi}$ и $d\bar{\chi}/dz$ остаются конечными) должно определять точку конденсации газа. На мысль об этом весьма усиленно наводили результаты, полученные для случая идеального бозе-газа, хотя, конечно, этот пример ни в коей мере не является частным случаем рассматриваемой здесь теории классических неидеальных газов, так как отклонения бозе-газа от идеальности обусловлены квантовыми эффектами. Однако в случае идеального бозе-газа можно вычислить соответствующие коэффициенты \bar{b}_l в явном виде. Действительно, уже 1925 г.

Эйнштейн получил для идеального бозе-газа уравнения

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{A^l}{l^{3/2}},$$

$$\frac{p}{kT} = \frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{A^l}{l^{5/2}},$$
(9)

которые имеют в точности ту же самую форму, что и уравнения Майера, если положить

$$z = \frac{A}{\lambda^3}, \quad \bar{b}_l(T) = \frac{\lambda^{3(l-1)}}{l^{5/2}}.$$

Очевидно, что ряд

$$\bar{\chi}(A) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{A^l}{l^{5/2}}$$

сходится вплоть до значения $A=1$, а это и есть положение ближайшей особенности на положительной действительной полуоси аналитической функции, представляемой этим рядом. Точка $A=1$ является точкой ветвления второго порядка, и $\bar{\chi}$ и $d\bar{\chi}/dA$ конечны в этой точке. Известно, и это можно доказать разными способами, что именно в этой точке осуществляется фазовый переход, так называемая бозе-эйнштейновская конденсация. Для значений v , меньших чем

$$v_1 = \frac{\lambda^3}{\sum l^{-5/2}} = \frac{\lambda^3}{2,612 \dots},$$

давление остается строго постоянным вплоть до значения $v=0$. Кроме того, исследовалась сходимость вириального разложения, которое получается из (9) при исключении параметра A . Фуксом было показано [Fuchs W. H. J., Journ. Rational Mech. Anal., 4, 647 (1955)], что вириальное разложение сходится и выше точки конденсации. Действительно, удалось показать, что радиус сходимости вириального разложения (в единицах λ^3/v) лежит между значениями 12,56 и 27,73.

К сожалению, в настоящее время кажется весьма вероятным, что совпадение точки конденсации и особенности функции $\bar{\chi}$ на положительной действительной полуоси для

случая идеального бозе-газа представляет чистую случайность, хотя и очень примечательную, и что для случая неидеального классического газа *не* существует такого совпадения. Мы еще обсудим этот вопрос в гл. III.

11. Насколько нам известно, гауссовская модель была использована впервые в работе Монтролла и др. (Montroll E. W., Berlin T. H., Hart R. W., *Changements de phases*, Société de Chimie Physique, Paris, 1952, p. 212).

12. Первая теорема принадлежит Кирхгоффу (Kirchhoff, *Gesammelte Abhandlungen*, 1882, p. 22). Если считать C_p полной диаграммой с p вершинами, то степень сложности такой диаграммы равна

$$\begin{vmatrix} p-1 & -1 & \dots & -1 \\ -1 & p-1 & \dots & -1 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ -1 & -1 & \dots & p-1 \end{vmatrix} = p^{p-2}.$$

Эта величина должна равняться числу пронумерованных деревьев Кэйли с p вершинами, что представляет хорошо известный результат, впервые полученный Кэйли.

Вторая теорема принадлежит Форду. Ее можно доказать следующим образом. Из теоремы Кирхгоффа вытекает

$$\sum_{(C_{pk})} d(C_{pk}) = \sum_{(T_p)} \sum_{(C_{pk}) \supset T_p} 1,$$

где первая сумма в правой части равенства берется по всем деревьям Кэйли с p вершинами, а вторая сумма по тем диаграммам с p вершинами и k линиями, которые содержат данное дерево Кэйли T_p . Число пронумерованных связных диаграмм с p вершинами и k линиями, которые содержат данное дерево Кэйли, равно числу способов, которыми $(k - p + 1)$ линий можно распределить между $(p-1)(p-2)/2$ парами вершин в дереве Кэйли, не связанными линией. Поэтому

$$\sum_{(C_{pk}) \supset T_p} 1 = \binom{(p-1)(p-2)/2}{k-p+1}.$$

и, так как имеется p^{p-2} деревьев Кэйли, мы получаем уравнение (2.49).

13. Таблицы приведены в статье, указанной в примечании [6]. Заметим также, что проблему отыскания функции распределения $n(p, k, d)$ можно сформулировать следующим образом. Требуется найти распределение первых главных миноров *случайных симметричных квадратных матриц из p строк*, в которых (с равной, по определению, вероятностью) k из $p(p-1)/2$ недиагональных элементов, например вверх от главной диагонали, полагаются равными минус единице, а все прочие — равными нулю. Чтобы дополнить матрицу, каждый диагональный элемент полагается равным сумме элементов (с противоположным знаком) в соответствующей строке (или соответствующем столбце).

ГЛАВА III

Замечания к проблеме конденсации

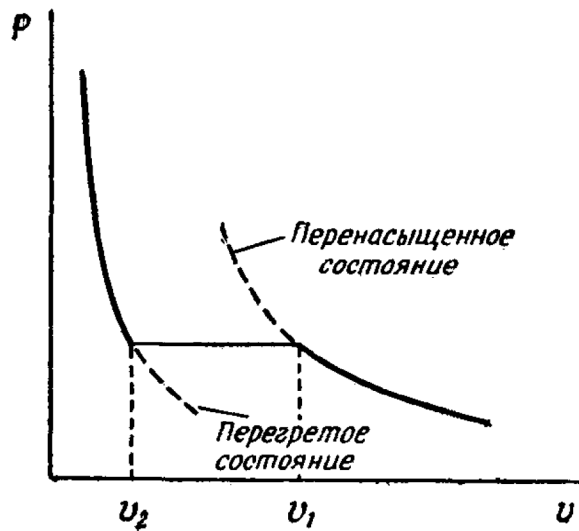
1. Введение. Несмотря на то что явление конденсации и другие фазовые переходы (например, плавление) общеизвестны, они, если вдуматься, весьма загадочны. Каким образом молекулы пара „узнают“, что при определенном значении удельного объема они должны сконденсироваться и образовать две фазы? И почему этот переход происходит так резко? Очевидно, когда удельный объем v не превосходит критического значения v_1 , для молекул системы существуют с некоторыми зависящими от v „вероятностями“ две возможности: или остаться в однородной фазе, или образовать двухфазную систему. Это подтверждается существованием перегретых и перенасыщенных состояний, которые показаны на фиг. 16 пунктирными линиями, представляющими собой продолжения изотерм для одного пара и одной жидкости. На этих отрезках изотерм пар или жидкость находятся в метастабильных состояниях. Конечно, для Ван-дер-Ваальса существование метастабильных состояний отнюдь не представляло загадки и, казалось, даже подтверждало его взгляды. Однако если отказаться от уравнения Ван-дер-Ваальса, то кажется сомнительным, *можно* ли вообще объяснить явление конденсации, исходя из основной формулы для интеграла состояний

$$e^{-\beta\Psi} = Z = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int_V \dots \int_V dr_1 \dots dr_N \exp \left[-\beta \sum_{i < j} \Phi(r_{ij}) \right], \quad (3.1)$$

где $\beta = (kT)^{-1}$.

Одно время считалось, что нельзя получить с помощью вычисления интеграла (3.1) стабильную изотерму, не делая никаких дополнительных предположений. Предполагалось, что следует вычислять свободную энергию Ψ для двух раз-

личных случаев: когда молекулы находятся в однородной фазе и когда они образуют двухфазную систему. Тогда при фиксированном значении объема получилось бы два значения Ψ , и реально существующая изотерма определялась бы наименьшим значением свободной энергии Ψ . Хотя подобные расчеты дали хорошие результаты в случае фазовых переходов между двумя различными фазами *твердого* состояния, в настоящее время, по-видимому, общепринятым является



Ф и г. 16.

мнение, что такие расчеты в принципе некорректны. Интеграл (3.1) должен *всегда* давать наиболее вероятное состояние системы, т. е. состояние стабильного равновесия. Поэтому стабильная изотерма должна получаться из (3.1) *автоматически*, без всяких дополнительных предположений.

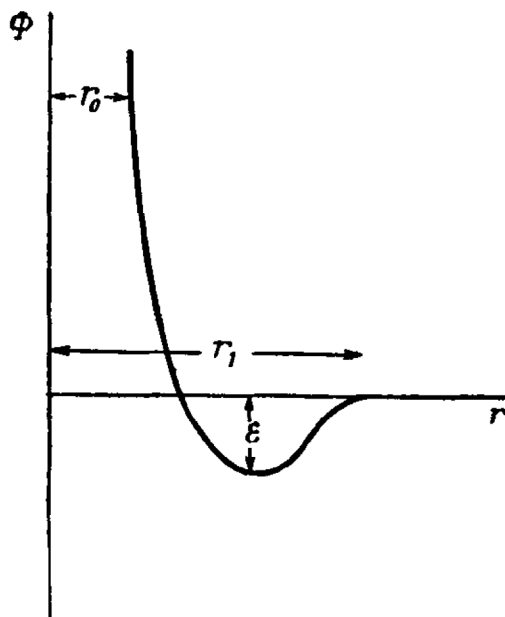
Однако с математической точки зрения трудно представить себе, каким образом из невинного на вид соотношения (3.1) удастся получить выражение для Ψ (а следовательно, и для p), соответствующее далеко не гладкой функции. Выход из этого затруднительного положения заключается в том, что мы ищем *предельное значение* Ψ , так как задача имеет физический смысл только тогда, когда система очень велика. Поэтому нам необходимо исследовать предельный случай: $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, $v = V/N = \text{const}$. Тогда можно доказать,

что всегда существует предельное значение

$$\psi(v, T) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \Psi(Nv, T, N). \quad (3.2)$$

Следует ожидать, что именно эта функция $\psi(v, T)$ будет иметь разрывы своих производных, и хотя такое поведение функции все еще удивительно (и строго не доказано), оно, очевидно, вполне возможно и допустимо математически.

И наконец, как все же быть с явлением перенасыщения? Если интеграл состояний (3.1) соответствует стабильной изотерме, то тогда с его помощью *нельзя* объяснить явление перенасыщения.



Фиг. 17.

Чтобы строго объяснить это явление, исходя из интеграла состояний, надо рассмотреть случай, когда перенасыщенный пар находится в состоянии равновесия. Это осуществляется, например, в капиллярных сосудах, и поэтому для полного объяснения явления перенасыщения необходимо было бы попытаться детально изучить влияние *формы* сосуда, однако в действительности подобные попытки никогда до сих пор не предпринимались.

2. Теорема Ван-Хова.

Существование предела (3.2) было впервые строго доказано Ван-Ховом ^[1], который также показал, что давление $p = -\partial\psi/\partial v$ является монотонно убывающей (точнее, невозрастающей) функцией v . Это означает, что совершенно невозможно получить из интеграла (3.1) изотерму, похожую на изотерму Ван-дер-Ваальса, но, конечно, это отнюдь не означает, что изотерма не должна иметь участка, соответствующего постоянному давлению.

Мы приведем здесь упрощенное доказательство теоремы, которое, вероятно, можно сделать и более строгим.

Пусть потенциал $\Phi(r)$ (фиг. 17) соответствует взаимодействию твердых сфер радиуса r_0 и при $r > r_0$ описывает их притяжение с радиусом действия r_1 , причем минимальное

значение потенциала $\Phi(r)$ равно ϵ . Я использую здесь эти упрощающие предположения, хотя можно было бы обойтись и без них. Пусть $\Phi = \sum_{i < j} \Phi(r_{ij})$ — энергия взаимодействия молекул системы. Для простоты будем считать объем системы $V = L^3$ кубическим. Разделим его на кубические ячейки объема $\gamma = d^3$ каждая, причем $L \gg d \gg r_1$. Пусть $\tilde{\Phi}$ есть „новая“ энергия взаимодействия молекул системы, при подсчете которой мы не будем учитывать взаимодействия между молекулами, находящимися в разных ячейках. Образует „новый“ интеграл состояний

$$\begin{aligned} \tilde{Z} &= \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int_V \dots \int_V dr_1 \dots dr_N \exp[-\beta \tilde{\Phi}] \equiv \\ &\equiv \exp[-\beta \tilde{\Psi}(V, T, N)]. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Идея доказательства состоит в сравнении „нового“ интеграла (3.3) с истинным значением интеграла состояний (3.1). Вследствие наших предположений о виде потенциала $\Phi(r)$ молекулы, находящиеся в разных ячейках, притягиваются, и поэтому $\tilde{\Phi} > \Phi$. Каждая ячейка окружена слоем объема $6d^2r_1$, содержащим внешние молекулы, с которыми могут взаимодействовать молекулы, находящиеся в данной ячейке. Максимальное число молекул в этом слое будет d^2r_1/r_0^3 (мы опускаем все числовые факторы), и каждая из этих молекул может взаимодействовать по крайней мере с r_1^3/r_0^3 другими молекулами. Всего имеется V/d^3 ячеек, и поэтому мы получаем

$$\Phi \geq -\frac{d^2r_1}{r_0^3} \frac{r_1^3}{r_0^3} \frac{V}{d^3} \epsilon + \tilde{\Phi}.$$

Отсюда следует:

$$e^{-\beta \tilde{\Phi}} \leq e^{-\beta \Phi} \leq \exp\left[-\beta \tilde{\Phi} + \rho \beta \frac{V}{d}\right],$$

где $\rho = r_1^4 \epsilon / r_0^6$. Интегрирование по r_1, \dots, r_N не изменит знаков неравенств, и поэтому для свободных энергий Ψ и $\tilde{\Psi}$ имеем

$$\frac{1}{N} \tilde{\Psi} \geq \frac{1}{N} \Psi \geq \frac{1}{N} \tilde{\Psi} + \frac{\beta \rho v}{d}, \quad (3.4)$$

где $\nu = V/N$. Пусть теперь $N \rightarrow \infty$ при $\nu = \text{const}$. Можно даже считать, что $d \rightarrow \infty$, например, как $N^{1/6}$, и тогда видно, что величины $\tilde{\Psi}/N$ и Ψ/N стремятся к одному и тому же пределу, если такой предел существует. Запишем

$$\begin{aligned} \tilde{Z} &= \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \sum'_{(n_i)} \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_\nu!} \prod_{l=1}^{\nu} \int_{\gamma} \dots \\ &\dots \int_{\gamma} dr_1 \dots dr_{n_l} \exp[-\beta \Phi(r_1, \dots, r_n)] = \\ &= \sum'_{(n_i)} \exp \left[-\beta \sum_{l=1}^{\nu} n_l \psi(n_l, \gamma) \right], \quad (3.5) \end{aligned}$$

где суммирование производится по всем значениям чисел n_i частиц в l -й ячейке при условии (штрих у знака суммы означает учет этого условия суммирования)

$$\sum_i n_i = N$$

и где

$$\begin{aligned} &\exp[-\beta n_l \psi(n_l, \gamma)] = \\ &= \frac{1}{n_l! \lambda^{3n_l}} \int_{\gamma} \dots \int_{\gamma} dr_1 \dots dr_{n_l} \exp[-\beta \Phi(r_1, \dots, r_{n_l})]. \quad (3.6) \end{aligned}$$

Заметим, что многие из чисел n_i могут быть равными. Если a_k — число ячеек, в которых число молекул равно k , то

$$\tilde{Z} = \sum''_{(a_k)} \frac{\nu!}{\prod a_k!} \exp \left[-\beta \sum_k k a_k \psi(k, \gamma) \right], \quad (3.7)$$

где двойной штрих у знака суммы означает учет двух условий суммирования:

$$\sum_k a_k = \nu, \quad \sum_k k a_k = N. \quad (3.8)$$

Известно, что при больших ν и N сумму (3.7) можно приближенно заменить максимальным членом суммы, для которого

$$a_k = A g_k z^k, \quad (3.9)$$

где

$$g_k = \exp[-\beta k \psi(k, \gamma)],$$

а A и z должны быть найдены из условий (3.8). Тогда

$$\ln \tilde{Z} \approx -N \ln z + \nu \ln \sigma(z), \quad (3.10)$$

где

$$\sigma(z) = \sum_k g_k z^k.$$

Из (3.8) и (3.9) следует

$$\nu = A\sigma(z), \quad N = Az \frac{d\sigma}{dz},$$

и так как $\nu = V/d^3 = N\nu/d^3$, получаем

$$\frac{\nu}{d^3} = \frac{\sigma}{z(d\sigma/dz)}. \quad (3.11)$$

Отсюда видно, что при фиксированном d величина z зависит только от ν , поэтому из (3.10) следует (d фиксировано)

$$\frac{1}{N} \ln \tilde{Z} \approx -\ln z + \frac{\nu}{d^3} \ln \sigma(z) = -\tilde{\psi}(\nu). \quad (3.12)$$

Выражение (3.12) вместе с неравенством (3.4) показывает, что предел (3.2) существует. Более того, из неравенства (3.4) следует также, что разность между значениями $p = -\partial\psi/\partial\nu$ и $\tilde{p} = -\partial\tilde{\psi}/\partial\nu$ есть постоянная величина, которая пропорциональна d^{-1} и, следовательно, может быть сделана сколь угодно малой. Поэтому в дальнейшем достаточно рассмотреть только величину \tilde{p} . Из формулы (3.12) следует

$$\begin{aligned} \tilde{p} &= \frac{1}{\beta d^3} \ln \sigma(z), \\ \frac{\partial \tilde{p}}{\partial \nu} &= \frac{1}{\beta d^3} \frac{d \ln \sigma(z)}{dz} \frac{dz}{d\nu}, \end{aligned} \quad (3.13)$$

а из (3.11) получаем

$$\begin{aligned} \frac{d\nu}{dz} &= \frac{d^3}{z^3} \left(\frac{d\sigma}{dz} \right)^{-2} \left[z^2 \left(\frac{d\sigma}{dz} \right)^2 - \sigma z \frac{d}{dz} \left(z \frac{d\sigma}{dz} \right) \right] = \\ &= \frac{d^3}{z^3} \left(\frac{d\sigma}{dz} \right)^{-2} \left[\left(\sum_k k g_k z^k \right)^2 - \left(\sum_k g_k z^k \right) \left(\sum_k k^2 g_k z^k \right) \right] = \\ &= -\frac{d^3}{2z^3} \left(\frac{d\sigma}{dz} \right)^{-2} \sum_{k,j} (k-j)^2 g_k g_j z^{k+j} \leq 0. \end{aligned} \quad (3.14)$$

Так как все $g_k > 0$, то из соотношения (3.13) видно, что знак производной $\partial p/\partial v$ определяется знаком dz/dv , однако из оценки (3.14) следует, что $\partial \tilde{p}/\partial v < 0$, и поэтому и $\partial p/\partial v < 0$. Это и составляет вторую часть теоремы Ван-Хова [2].

3. Теория Янга и Ли. В своей очень интересной статье [3] Янг и Ли показали, как можно математически строго обосновать теорию конденсации, исходя из основной формулы для интеграла состояний (3.1) в пределе $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, $v = V/N = \text{const}$. Они используют большой статистический интеграл состояний

$$\zeta(V, T, z) = \sum_{N=0}^{\infty} (\lambda^3 z)^N Z(V, T, N),$$

для которого в гл. II было получено следующее представление:

$$\zeta(V, T, z) = \exp \{V\chi(V, T, z)\}, \quad (3.15)$$

справедливое при любом конечном V . Если предположить, что на малых расстояниях молекулы взаимодействуют как твердые сферы радиуса r_0 , то функция ζ должна быть, как уже было показано, полиномом по z степени $M \approx V/r_0^3$. Пусть z_i — нули этого полинома. Тогда, опуская в дальнейших формулах температуру T , так как рассматривается случай $T = \text{const}$, имеем

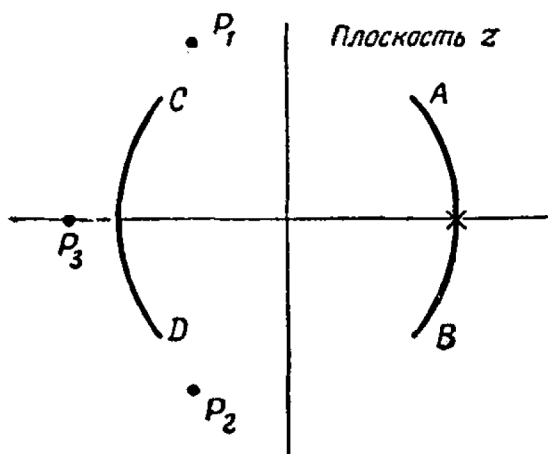
$$\zeta(V, z) = \prod_{i=1}^M \left(1 - \frac{z}{z_i}\right), \quad (3.16)$$

поэтому

$$\chi(V, z) = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^M \ln \left(1 - \frac{z}{z_i}\right). \quad (3.17)$$

Функцию $\chi(V, z)$ можно интерпретировать как комплексный логарифмический потенциал M точечных зарядов, имеющих величину V^{-1} каждый и расположенных в точках z_i . Так как все коэффициенты полинома $\zeta(V, z)$ положительны, то ни один из нулей z_i не может находиться на действительной положительной полуоси. Поэтому функция $\chi(V, z)$ при фиксированном V будет аналитической функцией z вдоль действительной положительной полуоси.

Рассмотрим теперь предел $V \rightarrow \infty$. При увеличении V величина каждого заряда становится все меньше и меньше, в то время как число их M увеличивается. Предположим теперь, что в пределе $V \rightarrow \infty$ часть точечных зарядов образует простой слой AB , который пересекает действительную положительную полуось в точке z^\times . Разумеется,



Фиг. 18.

кроме этого слоя, могут образоваться и другие простые слои, например CD , и отдельные полюсы P_1, P_2, \dots (фиг. 18).
Функция

$$\tilde{\chi}(z) = \lim_{V \rightarrow \infty} \chi(V, z) \quad (3.18)$$

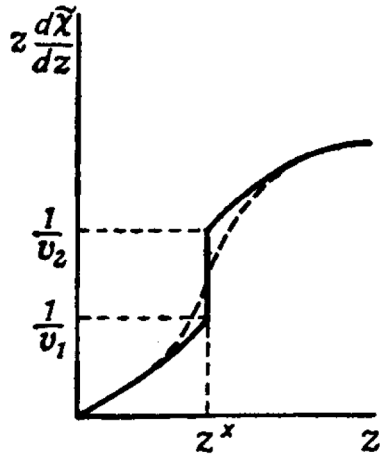
будет и в этом случае полностью определена вдоль действительной положительной полуоси, но будет состоять из двух частей, одна из которых аналитична внутри слоя нулей AB , а другая — вне этого слоя. Из теории потенциала простого слоя известно, что в точке пересечения z^\times сама функция $\tilde{\chi}(z)$ будет непрерывна, в то время как ее производная терпит в этой точке разрыв.

Очевидно, что для конечного, но большого V , справедлив приведенный в гл. II способ получения из соотношения (3.15) формул для свободной энергии и давления, и поэтому изотерма определяется обобщенными уравнениями Майера

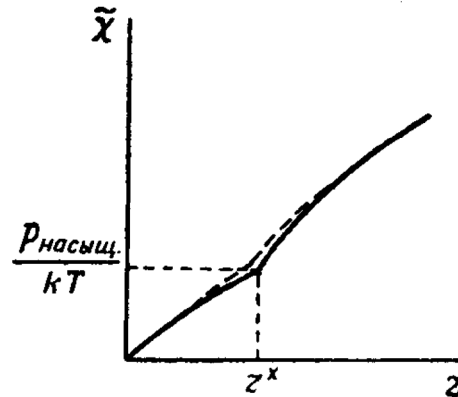
$$\frac{1}{v} = z_0 \frac{\partial \tilde{\chi}(z_0)}{\partial z_0}, \quad (3.19)$$

$$\frac{p}{kT} = \tilde{\chi}(z_0),$$

в которые теперь входит предельная функция $\tilde{\chi}(z)$. Вследствие разрыва первой производной функции $\tilde{\chi}$ на действительной положительной полуоси функции $\tilde{\chi}(z)$ и $z d\tilde{\chi}(z)/dz$



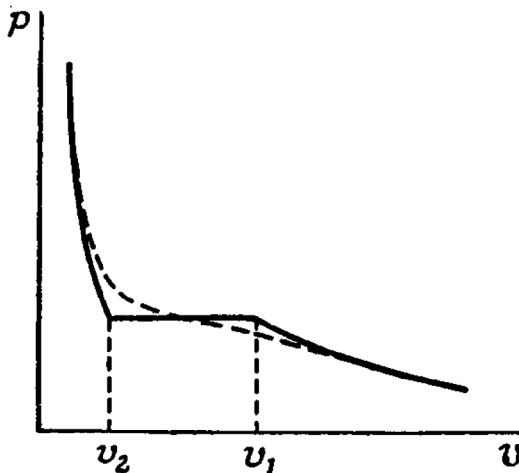
Фиг. 19.



Фиг. 20.

будут выглядеть так, как показано на фиг. 19 и 20. Изотерма, которая получается при исключении параметра z_0 из уравнений (3.19), будет иметь искомую форму (фиг. 21).

В заключение следует сделать несколько замечаний.



Фиг. 21.

а. Функции $z d\tilde{\chi}(z)/dz$ и $\tilde{\chi}(z)$ будут предельными для функций $z d\chi(V, z)/dz$ и $\chi(V, z)$, которые аналитичны вдоль действительной оси. На фиг. 19 и 20 показано пунктиром, каким образом графики этих функций приближаются к их предельному виду. Это еще раз указывает на то, что явление конденсации есть *предельное* свойство системы.

б. Конечно, рассмотренные нами здесь соображения Янга и Ли ни в коей мере не являются полной теорией конденсации. Они указывают только на возможный (и, как нам кажется, весьма правдоподобный) *математический* „механизм“ этого явления и, кроме того, показывают, насколько тонкой и трудной должна быть полная теория.

в. Если эти представления Янга и Ли верны, то предельная функция Майера $\bar{\chi}(z)$, которая была введена в разделе 6, гл. II, будет иметь ненулевой радиус сходимости и будет совпадать с внутренней частью функции $\tilde{\chi}(z)$ для области вокруг начала координат. Однако ни эта функция $\bar{\chi}(z)$, ни ее аналитическое продолжение *не* будут определять точку конденсации, так как внешняя часть функции $\tilde{\chi}(z)$ *не* определяется внутренней частью функции $\tilde{\chi}(z)$.

г. Предположение о том, что молекулы на малых расстояниях взаимодействуют как твердые сферы, может показаться существенно необходимым для теории Янга и Ли, и поэтому можно даже подумать, что модельный газ, состоящий из молекул в виде твердых сфер, должен также обладать свойством конденсации. Разумеется, последнее отнюдь *не* обязательно. Заряды могут концентрироваться в простые слои, но, если при $V \rightarrow \infty$ эти слои не достигают действительной положительной полуоси z , так что между этими слоями и осью z всегда имеется некоторая щель, тогда вообще не будет происходить *никакой* конденсации, так как функция $\tilde{\chi}(z)$ будет аналитична вдоль всей действительной оси.

4. Некоторые примеры [4]. К сожалению, до сих пор не удалось вычислить интеграл состояний для какой-либо достаточно реалистической модели газа. Поэтому, чтобы сделать общее исследование более конкретным, мы рассмотрим некоторые искусственные примеры, придуманные специально для иллюстрации математических особенностей теории. Разумеется, не следует думать, что эти примеры описывают реально существующую ситуацию.

Пусть большой статистический интеграл состояний для нашей модели имеет вид

$$\zeta(V, z) = (1 + z)^V \frac{1 - z^V}{1 - z}, \quad (3.20)$$

где V считается целым числом. Иначе говоря, V есть объем, измеренный в единицах r_0^3 , т. е. является величиной, аналогичной M в формуле (3.16). Статистический интеграл состояний $Z(V, N)$ будет коэффициентом при z^N в разложении

большого статистического интеграла по степеням z

$$Z(V, N) = \sum_{N_0=0}^V \binom{V}{N - N_0}. \quad (3.21)$$

Очевидно, что функция (3.20) обладает общими свойствами большого статистического интеграла состояний для реального газа, а именно функция (3.20) есть полином степени $2V$ с положительными коэффициентами (3.21), которые являются монотонно возрастающими функциями V при фиксированном N . Все $2V$ нулей функции (3.20) лежат на единичной окружности, причем в точке $z = -1$ функция (3.20) имеет нуль порядка V , а все остальные нули находятся в точках, соответствующих отличным от $z = -1$ корням степени V из единицы. Действительных положительных нулей функция (3.20) не имеет. Легко показать, что предельная функция $\tilde{\chi}(z)$ будет равна

$$\tilde{\chi}(z) = \begin{cases} \ln(1+z), & z < 1, \\ \ln(1+z) + \ln z, & z > 1. \end{cases} \quad (3.22)$$

Но это есть логарифмический потенциал распределения зарядов следующего вида: единица заряда помещена в точке $z = -1$, а другая единица заряда распределена равномерно по единичной окружности и образует простой слой. Функция $\tilde{\chi}(z)$ непрерывна вдоль положительной действительной полуоси, но ее производная терпит разрыв в точке $z = 1$. Следует подчеркнуть, что функция $\tilde{\chi}(z)$ вне единичного круга не является аналитическим продолжением функции $\tilde{\chi}(z)$ внутри единичного круга. Функция $\tilde{\chi}(z)$, введенная в разделе 6 гл. II, для этой модели будет равна

$$\tilde{\chi}(z) = \ln^*(1+z). \quad (3.23)$$

Она не имеет особенностей на положительной действительной полуоси, так как ее единственные особенности — это логарифмические точки ветвления $z = -1$ и $z = \infty$.

Уравнение состояния, соответствующее функции (3.22), легко получить из уравнений Майера (3.19):

$$\frac{p}{kT} = \begin{cases} \ln \frac{v}{v-1} = \frac{1}{v} + \frac{1}{2v^2} + \frac{1}{3v^3} + \dots, & v > 2, \\ \ln 2, & 2 > v > \frac{2}{3}, \\ \ln \frac{v(1-v)}{(2v-1)^2}, & \frac{2}{3} > v > \frac{1}{2}. \end{cases} \quad (3.24)$$

Это типичная форма для изотермы конденсирующегося газа. Необходимо особо подчеркнуть, что газ конденсируется уже при $v=2$, в то время как вириальное разложение уравнения состояния продолжает сходиться для значений $v > 1$. Отсюда следует, что, вообще говоря, невозможно определить положение точки конденсации или какие-либо свойства сконденсированной фазы, изучая только уравнение состояния системы, находящейся в газовой фазе, т. е. на основе только вириального разложения. Это наиболее важный результат, который дает данная модель.

Следует отметить, что можно также получить уравнение состояния, непосредственно вычисляя предел

$$-\frac{1}{kT} \psi(v) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Z(Nv, N),$$

где функция $Z(V, N)$ определена формулой (3.21). В этом случае можно не вводить большой статистический интеграл состояний, хотя, конечно, это очень удобный прием.

Интересно также рассмотреть более широкий класс моделей, когда все нули функции ζ лежат на единичной окружности. Пусть $Vg(\vartheta)d\vartheta$ — число нулей функции ζ , которые лежат между ϑ и $\vartheta + d\vartheta$ на единичной окружности. Тогда предельная функция $\tilde{\chi}(z)$ будет логарифмическим потенциалом зарядов, распределенных с плотностью $g(\vartheta)$ на единичной окружности:

$$\tilde{\chi}(z) = \int_{-\pi}^{+\pi} d\vartheta g(\vartheta) \ln(1 - ze^{-i\vartheta}). \quad (3.25)$$

Так как функция ζ вещественна, ее нули должны быть распределены симметрично относительно действительной оси, т. е.

$$g(\vartheta) = g(-\vartheta). \quad (3.26)$$

Можно выяснить свойства $g(\vartheta)$, разлагая обе части (3.25) в ряд по степеням z при $|z| < 1$:

$$\tilde{\chi}(z) = \bar{\chi}(z) = \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l, \quad |z| < 1. \quad (3.27)$$

Получаем

$$b_l = -\frac{1}{l} \int_{-\pi}^{+\pi} d\vartheta g(\vartheta) \cos l\vartheta. \quad (3.28)$$

Таким образом, коэффициенты b_l разложения (3.27) непосредственно связаны с коэффициентами разложения функции $g(\vartheta)$ в ряд Фурье по косинусам. Поэтому можно записать

$$g(\vartheta) = \frac{1}{2\pi} g_0 - \frac{1}{\pi} \sum_{l=1}^{\infty} l b_l \cos l\vartheta, \quad (3.29)$$

$$g_0 = \int_{-\pi}^{+\pi} d\vartheta g(\vartheta), \quad (3.30)$$

где g_0 — полный заряд. Из разложения (3.29) непосредственно видно, что коэффициенты b_l , т. е. функция $\bar{\chi}(z)$, не определяют полностью функцию $g(\vartheta)$, так как остается неопределенной константа g_0 . Используя формулу (3.25), можно легко показать, что вообще

$$\chi(z) = \chi\left(\frac{1}{z}\right) + g_0 \ln z. \quad (3.31)$$

Поэтому можно написать

$$\tilde{\chi}(z) = \begin{cases} \bar{\chi}(z), & |z| < 1. \\ \chi\left(\frac{1}{z}\right) + g_0 \ln z, & |z| > 1. \end{cases} \quad (3.32)$$

Отсюда ясно, что значения функции $\tilde{\chi}$ во внешней области вообще нельзя определить по ее значениям во внутренней области.

ПРИМЕЧАНИЯ К ГЛАВЕ III

1. Van Hove L., Physica, **15**, 951 (1949). В нашем изложении мы следуем диссертации Риддела (Rid d e l l R. J., Contributions to the Theory of Condensation, University of Michigan, 1951).

2. Это доказательство следует сравнить с доказательством Янга и Ли [Yang C. N., Lee T. D., Phys. Rev., **87**, 404 (1952)]. Используя те же самые предположения о потенциале межмолекулярных сил и тот же самый, по существу, метод, который применял Ван-Хов, Янг и Ли показали, что существует предельное значение

$$\tilde{\chi}(T, z) = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln \zeta(V, T, z). \quad (1)$$

Кроме того, они показали, что функции $\tilde{\chi}(z)$ и $z \partial \tilde{\chi}(z) / \partial z$ для положительных действительных z монотонно возрастают при увеличении z и что $\tilde{\chi}(z)$ должна быть непрерывной функцией.

Большой интеграл состояний ζ есть полином с положительными коэффициентами, из которых при больших N можно получить интеграл состояний $Z(Nv, T, N)$, воспользовавшись методом перевала (см. раздел 7 гл. II). Поэтому ясно, что из условия существования предела (1) и из свойств функций $\tilde{\chi}$ и $z \partial \tilde{\chi} / \partial z$ следуют *обе* части теоремы Ван-Хова. Возникает вопрос, является ли верной обратная теорема? То есть, можно ли, исходя из теоремы Ван-Хова, доказать существование предела (1) и получить указанные свойства функции $\tilde{\chi}(z)$? Несмотря на то, что это действительно кажется весьма вероятным, строгое доказательство, которое принадлежит Кацу, отнюдь не будет излишним.

Пусть при увеличении объема сосуд сохраняет свою форму. Тогда можно ввести изображение по Лапласу функции ζ :

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} dV e^{-sV} \zeta(V, T, z) &= \sum_{N=0}^{\infty} z^N \int_0^{\infty} dV e^{-sV} Z(V, T, N) = \\ &= \frac{1}{s} + \sum_{N=1}^{\infty} N z^N \int_0^{\infty} d\upsilon e^{-N s \upsilon} Z(N\upsilon, N), \quad (2) \end{aligned}$$

где $V = N\upsilon$ и опущена переменная T . Интеграл в правой части (2) сходится при всех $s > 0$, так как функция $Z(N\upsilon, N) \sim \upsilon^N$ при фиксированном N и больших υ (предел идеального газа). Отсюда ясно, что абсцисса сходимости изображения по Лапласу (2) определяется радиусом сходимости суммы по N в правой части (2). Согласно первой части теоремы Ван-Хова, функция $Z(N\upsilon, N) \approx \exp(-N\beta\psi(\upsilon))$, если N велико. Поэтому интеграл в правой части (2) можно вычислить для больших N приближенно с помощью метода перевала

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} d\upsilon \exp\{-N[s\upsilon + \beta\psi(\upsilon)]\} &\approx \\ &\approx \left(\frac{2\pi}{N\psi''(\upsilon_0)}\right)^{1/2} \exp\{-N[s\upsilon_0 + \beta\psi(\upsilon_0)]\}, \quad (3) \end{aligned}$$

где седловая точка υ_0 определяется из условия

$$s + \beta \frac{\partial\psi(\upsilon_0)}{\partial\upsilon_0} = 0. \quad (4)$$

Здесь мы также учли, что при $\upsilon > 0$ функции $\partial\psi/\partial\upsilon < 0$ и $\psi'' \equiv \partial^2\psi/\partial\upsilon^2 > 0$; это следует из второй части теоремы Ван-Хова и из того, что давление $p = -\partial\psi/\partial\upsilon$ всегда положительно, так как оно положительно в пределе идеального газа.

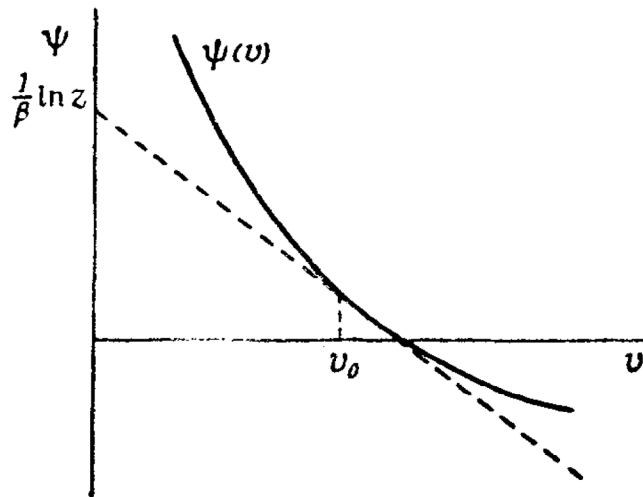
Из соотношений (2) и (3) получаем, что абсцисса сходимости изображения по Лапласу равна положительному значению $s = \tilde{\chi}$, для которого

$$z \exp\{-[\tilde{\chi}\upsilon_0 + \beta\psi(\upsilon_0)]\} = 1, \quad (5)$$

где v_0 определяется из условия (4), которое теперь мы запишем в виде

$$\tilde{\chi} = -\beta \frac{\partial \psi(v_0)}{\partial v_0}. \quad (6)$$

Из уравнений (5) и (6) определяются $\tilde{\chi}$ и v_0 как функции z . Покажем теперь, используя теорему Ван-Хова, что всегда



Фиг. 22.

существует единственное решение $\tilde{\chi}$, для которого при больших V

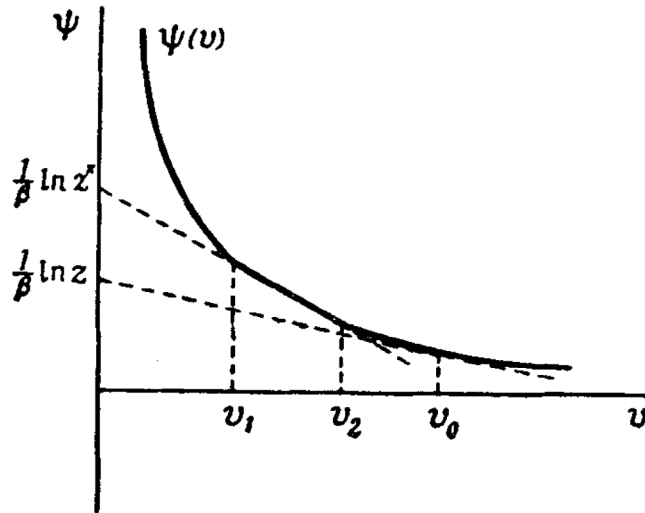
$$\zeta(V, z) \approx \exp[V\tilde{\chi}(z)],$$

так что предел Янга и Ли существует. Чтобы убедиться, что $\tilde{\chi}$ обладает необходимыми свойствами, запишем (5), используя (6) в виде

$$\psi(v_0) - v_0 \frac{\partial \psi(v_0)}{\partial v_0} = \frac{1}{\beta} \ln z. \quad (7)$$

Из этого уравнения определим величину v_0 как функцию z , после чего из (6) найдем $\tilde{\chi}$. Уравнение (7) проще всего исследовать графически. Предположим сначала, что конденсация не происходит. Согласно теореме Ван-Хова, $\psi(v)$ — монотонно убывающая функция v , обращенная вогнутостью вверх (фиг. 22). Для любого значения z точка v_0 определяется однозначно, если провести из точки $(\ln z)/\beta$ на оси ψ касательную к кривой $\psi = \psi(v)$, причем тангенс угла наклона касательной к оси v определяет функцию $\tilde{\chi}$ согласно (6).

Предположим теперь, что имеется область конденсации, чего, разумеется, не исключает теорема Ван-Хова. Тогда кривая $\psi = \psi(v)$ будет иметь прямолинейный участок, тангенс угла наклона которого к оси v будет соответствовать давлению насыщенного пара (фиг. 23). Ясно, что в этом случае, если провести касательные, мы получим значение $v_0 > v_2$ при $z < z^\times$ и значение $v_0 < v_1$ при $z > z^\times$, в то время как



Фиг. 23.

при $z = z^\times$ невозможно определить v_0 однозначно. Однако тангенс угла наклона касательных и, следовательно, $\tilde{\chi}$ определяются однозначно для любого z , и легко видеть, что $\tilde{\chi}$ есть непрерывная и монотонно возрастающая функция z . Наконец, дифференцируя $\tilde{\chi}$ по z , с помощью (6) и (7) мы получаем

$$\frac{1}{v_0} = z \frac{\partial \tilde{\chi}}{\partial z},$$

а так как v_0 — монотонно убывающая функция z , не являющаяся гладкой в случае, если имеется конденсация, то ясно, что $\tilde{\chi}(z)$ обладает всеми свойствами, указанными Янгом и Ли.

Следует отметить, что при доказательстве этой обратной теоремы были использованы обе части теоремы Ван-Хова. Использование одного только предельного соотношения

$$-\beta\psi(v) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Z(Nv, N) \quad (8)$$

недостаточно. Например, если взять выражение для Z , приводящее к уравнению Ван-дер-Ваальса,

$$Z = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} (V - Nb)^N \exp \left[\frac{\beta a}{V} N(N-1) \right], \quad (9)$$

то предел (8) существует, хотя давление

$$p = - \frac{\partial \psi}{\partial v} = \frac{kT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (10)$$

не является монотонной функцией v . Если с помощью (9) построить большой статистический интеграл состояний, то нетрудно показать, что мы получим уравнение Ван-дер-Ваальса (10) плюс правило Максвелла для области конденсации.

3. Yang C. N., Lee T. D., Phys. Rev., **87**, 404, 410 (1952). Янг и Ли применили общую теорию к так называемому решеточному газу. В этой модели предполагается, что молекулы газа находятся в узлах кубической решетки. Каждый узел может быть свободным или занятым, но в одном и том же узле не может быть двух молекул. Если предположить, что только ближайшие соседние молекулы притягиваются друг к другу, можно показать, что все нули большого интеграла состояний лежат на окружности и что в данной двухмерной системе имеется конденсация.

4. Первый пример (3.20) принадлежит Дж. Форду. Янг и Ли [Yang C. N., Lee T. D., Phys. Rev., **87**, 410 (1952)] ввели распределение плотности $g(\vartheta)$ нулей на единичной окружности, которое ведет к формуле (3.25). Выражение (3.28) для b_1 также получено ими.

ГЛАВА IV

Уравнение Больцмана

1. Введение. Мы начинаем теперь обсуждение неравновесных свойств газов, т. е. возвращаемся к основной проблеме, поставленной Больцманом: почему и каким образом достигается с течением времени равновесное состояние? Следуя историческому ходу развития теории, я начну с теории разреженных газов и использую так называемый кинетический метод Больцмана, а далее буду обсуждать, как этот метод входит в общую теорию Больцмана—Гиббса установления равновесия, на которой мы кратко останавливались в гл. I.

Основным уравнением кинетического метода является знаменитое уравнение Больцмана ^[1]:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} - \mathbf{a} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} + \int d\mathbf{v}_1 \int d\Omega g I(g, \vartheta) (f' f'_1 - f f_1), \quad (4.1)$$

которое описывает изменение во времени числа частиц

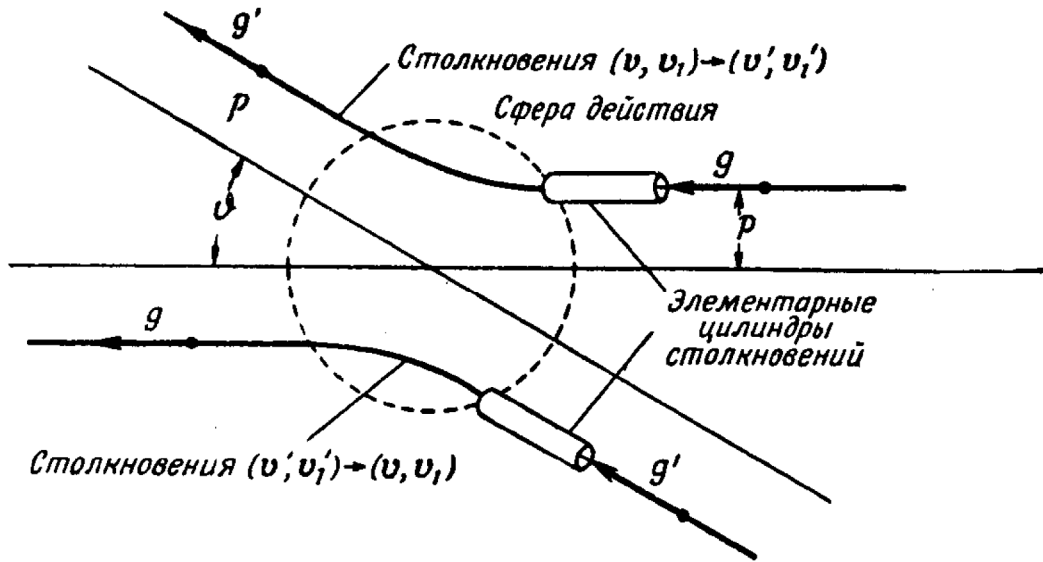
$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{v}$$

в элементе $d\mathbf{r} d\mathbf{v}$ шестимерного фазового пространства одной частицы (μ -пространства), происходящее вследствие имеющих потоков в μ -пространстве и вследствие столкновений между частицами. Ускорение \mathbf{a} , входящее в (4.1), обусловлено действием потенциала *внешних сил* $U(\mathbf{r})$, а члены

$$S(f) \equiv -\mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} - \mathbf{a} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}}, \quad (4.2)$$

входящие в (4.1), представляют локальное изменение f за 1 сек, вызванное независимыми движениями частиц в μ -пространстве. Можно также сказать, что $S(f)$ представляет оператор Лиувилля для одной частицы $\{H, f\}$, где $H =$

$= (p^2/2m) + U(r)$. Последний член в уравнении (4.1) учитывает столкновения частиц, штрихи и индекс 1 в нем относятся только к значениям скоростей, например $f_1 \equiv f(r, v_1, t)$. Четыре различных значения скоростей обозначают скорости частиц при парном столкновении: $(v, v_1) \rightleftharpoons (v', v'_1)$, причем $g = |v - v_1| = |v'_1 - v'|$ — относительная скорость, которая при столкновении изменяет свое направление на угол ϑ .



Фиг. 24.

Больцман при подсчете числа молекул, выбывающих за 1 сек из данного элемента фазового пространства вследствие *прямых* столкновений $(v, v_1) \rightarrow (v', v'_1)$, рассуждал следующим образом (фиг. 24). Рассмотрим относительное движение молекул и окружим каждую молекулу со скоростью v сферой действия с радиусом, равным радиусу действия межмолекулярных сил. Все молекулы, которые имеют скорость от v_1 до $v_1 + dv_1$, которые попадают в сферу действия сил с *прицельным расстоянием*, имеющим значение от p до $p + dp$, и которые находятся в маленьком цилиндрике объемом $g p dp d\epsilon dt$ (здесь ϵ — полярный угол), столкнутся за последующий интервал времени dt с молекулой, имеющей скорость v , и при этом столкновении направление относительной скорости g изменится на угол ϑ . Соотношение между p, g

и ϑ определяется потенциалом межмолекулярных сил

$$\vartheta = \pi - 2 \int_0^{\eta_0} \frac{d\eta}{\left[1 - \eta^2 - \frac{2}{mg^2} \Phi\left(\frac{p}{\eta}\right)\right]^{1/2}}, \quad (4.3)$$

где η_0 означает наименьший корень выражения, стоящего под знаком радикала в знаменателе подынтегрального выражения (4.3). Так как всего в 1 см^3 имеется $f d\mathbf{v}$ молекул со скоростью \mathbf{v} , Больцман получает для числа молекул, выходящих за 1 сек из данного элемента фазового пространства вследствие столкновений, выражение

$$dA = gp dp d\varepsilon f f_1 d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 = gl(g, \vartheta) d\Omega f f_1 d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1, \quad (4.4)$$

где

$$p dp d\varepsilon = I(g, \vartheta) d\Omega.$$

Здесь $I(g, \vartheta)$ — дифференциальное сечение рассеяния в элемент телесного угла $d\Omega = \sin \vartheta d\vartheta d\varepsilon$. Ясно, что $I(g, \vartheta)$ определяется с помощью формулы (4.3) однозначно через потенциал межмолекулярных сил $\Phi(r)$.

Аналогично Больцман получил для числа молекул, *попадающих* за 1 сек в данный элемент фазового пространства вследствие столкновений $(\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1) \rightarrow (\mathbf{v}, \mathbf{v}_1)$, формулу

$$dB = gl(g, \vartheta) d\Omega f' f'_1 d\mathbf{v}' d\mathbf{v}'_1. \quad (4.5)$$

Так как преобразование переменных от \mathbf{v}, \mathbf{v}_1 к $\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1$ определяется законами сохранения импульса и энергии, то совершенно очевидно, что оно будет линейным ортогональным преобразованием, и $d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 = d\mathbf{v}' d\mathbf{v}'_1$. Поэтому с помощью (4.4) и (4.5) мы получаем входящий в уравнение Больцмана (4.1) так называемый интеграл столкновений, так как *суммарное* изменение числа частиц $f d\mathbf{v}$ в интересующем нас элементе объема фазового пространства, очевидно, определяется балансом между числом *выходящих* из этого элемента и числом *попадающих* в этот элемент частиц.

Соотношения (4.4) и (4.5) выражают предположение, которое на первый взгляд кажется совершенно очевидным, но которое, конечно, не следует из механики. Я отложу критическое обсуждение этого предположения до гл. VII, а пока будем считать, что уравнение Больцмана описывает

изменение в зависимости от времени функции распределения частиц $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ в μ -пространстве.

2. Установление равновесия. Так как уравнение (4.1) является уравнением первого порядка по времени, то основная проблема заключается в решении следующей задачи с начальным условием: по заданному в момент $t = 0$ значению функции распределения $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, 0)$ найти распределение в последующие моменты времени. Одним из величайших успехов Больцмана было то, что ему удалось показать, что *любое* начальное распределение с течением времени приближается к распределению Максвелла — Больцмана

$$f_0 = A_0 \exp \left\{ -\beta \left[\frac{mv^2}{2} + U(\mathbf{r}) \right] \right\}. \quad (4.6)$$

для достаточно широкого класса внешних потенциалов $U(\mathbf{r})$. Здесь A_0 и β — постоянные, которые определяются по заданным значениям полной энергии и полного числа частиц.

Так как эти результаты Больцмана хорошо известны, я изложу их здесь очень кратко.

Первым важным шагом является знаменитая *H-теорема*. Введем функцию

$$H(t) = \int \int f \ln f \, dr \, dv, \quad (4.7)$$

тогда, используя уравнение (4.1) для $\partial f / \partial t$, получаем

$$\frac{dH}{dt} = \int \int \frac{\partial f}{\partial t} \ln f \, dr \, dv = \left(\frac{dH}{dt} \right)_{\text{поток}} + \left(\frac{dH}{dt} \right)_{\text{столкн}}.$$

Как следует из теоремы Лиувилля, функция H не меняется вследствие наличия потоков в фазовом пространстве. Как уже указывалось в разделе 2 гл. I, интеграл по всему фазовому пространству от любой функции $F(\rho)$ плотности ρ ансамбля-жидкости не зависит от времени. Так как газ независимых молекул представляет ансамбль, плотность которого равна f , то интеграл от $f \ln f$ по всему фазовому пространству (в данном случае по μ -пространству) постоянен во времени, несмотря на наличие потоков. Изменение H вследствие столкновений молекул *всегда* связано с уменьшением этой функции, что можно показать с помощью очень простых и хорошо из-

вестных преобразований [2]:

$$\left(\frac{dH}{dt}\right)_{\text{столкн}} = \frac{1}{4} \int d\mathbf{v} \int d\mathbf{v}_1 \int d\Omega g l(g, \vartheta) \times \\ \times (f' f'_1 - f f_1) \ln \frac{f f_1}{f' f'_1} \leq 0.$$

Таким образом dH/dt равно нулю *только* в случае, когда при всех возможных столкновениях

$$f f_1 = f' f'_1, \quad (4.8)$$

и к этому состоянию система стремится монотонно во времени. Уравнение (4.8) определяет зависимость равновесного распределения от скорости. Единственное решение функционального уравнения (4.8) имеет вид

$$f = A \exp \left\{ -\frac{\beta m}{2} (\mathbf{v} - \mathbf{u})^2 \right\}, \quad (4.9)$$

где A , β и средняя скорость \mathbf{u} могут быть функциями \mathbf{r} и даже t . Из уравнения Больцмана следует, что если функция f имеет вид (4.9), то она еще должна удовлетворять уравнению

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{a} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = 0. \quad (4.10)$$

Можно показать, что для достаточно широкого класса внешних потенциалов $U(\mathbf{r})$ (который включает, в частности, потенциальную яму, описывающую эффект непроницаемых стенок) *единственное* решение уравнения (4.10), которое имеет искомую форму (4.9), можно найти, если положить в выражении (4.9) $\mathbf{u} = 0$, а β считать постоянной, не зависящей ни от \mathbf{r} ни от t и

$$A = A_0 e^{-\beta U(\mathbf{r})}, \quad (4.11)$$

где A_0 — постоянная.

Доказательство этого утверждения дано в примечании [3]. Укажу только, что для некоторых внешних потенциалов специального вида, например для потенциала $U(\mathbf{r}) = \omega r^2/2$, с течением времени *не* достигается равновесное распределение в пространстве вида (4.11). В случае таких особых потенциалов имеется множество решений уравнения Больцмана, в которых зависимость от скорости всегда имеет вид (4.9), но для которых величины A , β и \mathbf{u} могут быть

функциями координат и времени. Сам Больцман детально исследовал подобные решения*.

Однако такие решения представляют лишь ограниченный интерес.

В заключение позвольте мне сделать несколько замечаний.

а. Ясно, что Больцман не получил явного решения задачи с начальным условием для уравнения (4.1), о которой мы говорили ранее. Действительно, он исходит прежде всего из предположения, что существует единственное решение задачи с начальным условием для уравнения (4.1). Далее он предполагает, что если при $t=0$ функция распределения f убывает в области $r, v \rightarrow \infty$ достаточно быстро, так что все необходимые интегралы (особенно интегралы для полной энергии, полного числа частиц и для функции H) сходятся, то эти интегралы будут сходиться и для любого последующего момента времени. Таким образом, с математической точки зрения решение Больцмана небезупречно. В пространственно однородном случае ($U \equiv 0$ и f является функцией только v и t) для модели твердых сфер [$I(g, \vartheta) = \text{const}$] Карлеман нашел точное решение [4]. Я не буду излагать здесь метод Карлемана, так как он не добавляет ничего нового к уже знакомой физической картине, хотя, по-видимому, обобщение метода Карлемана на случай пространственного неоднородного газа было бы весьма полезно.

б. Решение Больцмана *не* означает, что установление равновесия происходит в два последовательных, резко отделенных один от другого этапа: сначала устанавливается распределение Максвелла в пространстве скоростей (4.9) и лишь затем в координатном пространстве устанавливается „барометрическое“ распределение (4.11). На самом деле оба процесса взаимосвязаны, и распределение по скоростям становится строго максвелловским *только* при достижении полного равновесия.

в. Однако *верно* и то, что процесс установления равновесия в пространстве скоростей совершенно отличается от установления равновесия в координатном пространстве. Из решения Больцмана следует (и это вполне правдоподобно с физической точки зрения), что распределение по скоростям в любом

* См. Boltzmann, *Wissenschaftliche Abhandlungen*, Bd. II, S. 83, 1909.

элементе координатного пространства монотонно и весьма быстро стремится к *локальному* распределению Максвелла вида (4.9), которого оно, конечно, никогда не достигает, так как внешние силы и наличие потоков препятствует этому, но к которому оно по крайней мере стремится. С другой стороны, установление равновесия в координатном пространстве вообще происходит не монотонно и требует значительно большего времени. Конечно, эту картину установления полного распределения Максвелла — Больцмана (4.6) должно (и можно) подтвердить, если глубже исследовать уравнение Больцмана. Этому посвящен метод последовательных приближений (метод Чепмена — Энскога), который мы обсудим в гл. VI.

3. Линеаризованное уравнение Больцмана. Будем считать, что с течением времени установилось распределение Максвелла — Больцмана (4.6), и исследуем малые возмущения этого равновесного состояния. Положим в уравнении (4.1)

$$f = f_0 [1 + h(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)] \quad (4.12)$$

и пренебрежем в нем квадратичными членами по h . Мы получим в результате линеаризованное уравнение Больцмана

$$\begin{aligned} \frac{\partial h}{\partial t} = -\mathbf{v} \cdot \frac{\partial h}{\partial \mathbf{r}} - \mathbf{a} \cdot \frac{\partial h}{\partial \mathbf{v}} + \\ + \int d\mathbf{v}_1 \int d\Omega g I(g, \vartheta) f_{01} (h' + h'_1 - h - h_1) = \\ = S(h) + C(h). \end{aligned} \quad (4.13)$$

Рассмотрим сначала пространственно однородный случай, когда нет внешних сил, так что возмущение h является функцией только \mathbf{v} и t , а также

$$f_0 = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mv^2}{2kT} \right), \quad (4.14)$$

где плотность числа частиц n и температура T постоянны. Прежде чем приступить к решению уравнения (4.13) с начальными условиями, интересно найти собственные функции ψ_i и собственные значения λ_i оператора столкновений C , определяемые уравнением

$$C(\psi_i) = \lambda_i \psi_i. \quad (4.15)$$

Некоторые свойства уравнения (4.15) совершенно очевидны.

а. Имеется пять нулевых собственных значений, соответствующих собственным функциям 1, \mathbf{v} и v^2 , так как имеется пять законов сохранения при столкновениях.

б. Все остальные собственные значения должны быть отрицательными.

Действительно, представляя λ_i в виде

$$\lambda_i = \frac{\int d\mathbf{v} f_0 \psi_i C(\psi_i)}{\int d\mathbf{v} f_0 \psi_i^2},$$

получаем для числителя этой дроби

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{v} f_0 \psi_i C(\psi_i) &= \\ &= -\frac{1}{4} \int d\mathbf{v} \int d\mathbf{v}_1 \int d\Omega g l(g, \vartheta) f_0 f_{01} (\psi'_i + \psi'_{i1} - \psi_i - \psi_{i1})^2. \end{aligned}$$

Здесь мы использовали те же самые преобразования, что и при доказательстве H -теоремы.

в. Различные собственные функции ортогональны друг другу. Это следует из соотношения

$$\int d\mathbf{v} f_0 \psi_i C(\psi_j) = \int d\mathbf{v} f_0 \psi_j C(\psi_i).$$

г. Оператор C является изотропным оператором в пространстве скоростей, и поэтому его собственные функции имеют вид

$$\psi_{rlm} = R_{rl}(\mathbf{v}) V_{lm}(\vartheta, \varphi), \quad (4.16)$$

где введены сферические координаты в пространстве скоростей. Отсюда следует, что собственные значения λ_{rl} будут по крайней мере $(2l+1)$ -кратно вырождены.

Предполагая, что собственные функции ψ_i образуют полную систему, можно, очевидно, представить решение уравнения (4.13) для пространственно однородного случая в виде разложения по ψ_i

$$h(\mathbf{v}, t) = \sum_i c_i e^{\lambda_i t} \psi_i(\mathbf{v}), \quad (4.17)$$

где коэффициенты c_i определяются с помощью начального условия $h(\mathbf{v}, 0)$. Так как $\lambda_i \leq 0$, из (4.17) следует, что $h \rightarrow 0$, за исключением постоянных изменений плотности, средней

скорости и температуры. Величины λ_i^{-1} , очевидно, представляют *спектр времен релаксации*.

Разумеется, еще необходимо доказать, что такой *дискретный* спектр времен релаксации существует. Насколько мне известно, общего доказательства пока *нет*. Известно ^[5], что оператор столкновений $C(h)$ имеет вид

$$C(h) = -\sigma(v)h + \int d\mathbf{v}_1 f_{01} K(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1) h(\mathbf{v}_1), \quad (4.18)$$

однако ядро $K(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1)$ является сингулярным, так что обычные методы исследования неприменимы. Можно довольно просто показать, что, каким бы ни был спектр, он должен быть ограничен снизу, если существует интеграл

$$\int d\mathbf{v} f_0 \sigma(v) = \int d\mathbf{v} \int d\mathbf{v}_1 f_0 f_{01} \int d\Omega g I(g, \vartheta),$$

что означает *конечность* величины полного сечения рассеяния

$$Q(g) = \int d\Omega I(g, \vartheta), \quad (4.19)$$

а это в свою очередь следует из весьма естественного предположения о конечности радиуса действия межмолекулярных сил. По-видимому, в этом случае спектр должен быть дискретным и последовательность собственных значений λ_i будет иметь конечную отрицательную предельную точку. Но даже для модели твердых сфер, когда $I(g, \vartheta) = \text{const}$, это не было доказано ^[6].

Вследствие неопределенности общей ситуации весьма утешительным является расчет *специальной* модели, для которой можно определить в явном виде спектр собственных значений и собственные функции. Так как с помощью этой модели мы будем исследовать в следующей главе одно из приложений линеаризованного уравнения Больцмана, я выведу здесь сначала точные формулы.

Введем в уравнении (4.13) безразмерные скорости

$$\mathbf{c} = \left(\frac{m}{2kT} \right)^{1/2} \mathbf{v}$$

и аналогично для \mathbf{v}_1 . Положим также

$$\tau = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2} t,$$

Тогда при $\alpha = 0$ (нет внешних полей) функция f_0 все еще имеет вид (4.14), и линеаризованное уравнение Больцмана принимает вид

$$\frac{\partial h}{\partial \tau} + \mathbf{c} \cdot \frac{\partial h}{\partial \mathbf{r}} = n \sigma J(h), \quad (4.20)$$

где

$$J(h) = \pi^{-3/2} \int d\mathbf{c}_1 \exp(-\mathbf{c}_1^2) \times \\ \times \int d\Omega F(g, \vartheta) [h' + h'_1 - h - h_1], \quad (4.21)$$

$$F(g, \vartheta) = \left(\frac{m}{2kT}\right)^{1/2} g \frac{I(g, \vartheta)}{\sigma}, \quad (4.22)$$

а σ — постоянная, имеющая размерность полного сечения рассеяния, так что функция $F(g, \vartheta)$ будет безразмерна. Я назову $J(h)$ безразмерным оператором столкновений. Разумеется, он обладает всеми свойствами оператора $S(h)$.

Предположим теперь, что $F(g, \vartheta)$ является функцией только угла ϑ . Соотношение между скоростями \mathbf{c} , \mathbf{c}_1 до и скоростями \mathbf{c}' , \mathbf{c}'_1 после столкновения является *линейным*, и ясно, что если функция h будет полиномом от \mathbf{v} степени n , то и оператор $J(h)$ будет полиномом от \mathbf{v} степени n . Поэтому собственные функции оператора J будут также полиномами и легко проверить, что, используя сферические координаты в пространстве скоростей, их можно записать в виде

$$\psi_{rlm} = N_{rlm} S_{l+1/2}^{(r)}(c^2) c^l Y_{lm}(\vartheta, \varphi), \quad (4.23)$$

где $S_{l+1/2}^{(r)}$ — присоединенные полиномы Лагерра (их называют также полиномами Сонина). Полином $S_n^{(m)}(x)$ определяется как коэффициент при t^m в разложении производящей функции

$$(1-t)^{-n-1} \exp\left\{-\frac{xt}{1-t}\right\}$$

по степеням t , и его можно записать в явном виде

$$S_n^{(m)}(x) = \sum_{p=0}^m (-x)^p \frac{(n+m)!}{p!(m-p)!(n+p)!}.$$

В формуле (4.23) величины N_{rlm} являются нормировочными постоянными. Функции $\psi_{rlm}(\mathbf{c})$ образуют полную ортогональную систему собственных функций с весом e^{-c^2} , и соответ-

ствующие им собственные значения равны

$$\lambda_{rl} = 2\pi \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta F(\vartheta) \left[\cos^{2r+l} \frac{\vartheta}{2} P_l \left(\cos \frac{\vartheta}{2} \right) + \right. \\ \left. + \sin^{2r+l} \frac{\vartheta}{2} P_l \left(\sin \frac{\vartheta}{2} \right) - 1 - \delta_{r0} \delta_{l0} \right]. \quad (4.24)$$

Соотношения (4.23) и (4.24) были получены впервые Ван-Чаном и независимо Вальдманом [7]. Заметим, что пятью нулевыми собственными значениями, отвечающими собственным функциям 1, c и $(3/2 - c^2)$, будут соответственно λ_{00} , λ_{01} и λ_{10} . Из формулы (4.24) следует, что при больших r и l собственное значение λ_{rl} стремится к предельному значению

$$-2\pi \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta F(\vartheta), \quad (4.25)$$

которое мы можем положить равным -1 , подбирая соответствующую константу σ .

Я назову этот частный случай линеаризованного уравнения Больцмана *квазимаксвелловской моделью*. Она не является реалистической, так как нет таких потенциалов межмолекулярных сил, для которых $F(g, \vartheta)$ зависело бы только от ϑ и для которых интеграл (4.25) сходил бы. Например, когда потенциал межмолекулярных сил равен κr^{-5} (*модель Максвелла*), то

$$gI(g, \vartheta) = \left(\frac{2\kappa}{m} \right)^{1/2} F_M(\vartheta).$$

При малых ϑ функция $F_M(\vartheta) \sim \vartheta^{-5/2}$, так что интеграл (4.25) расходится. Это соответствует тому, что $\Phi(r)$ имеет бесконечный радиус действия [8]. Однако, по-видимому, квазимаксвелловская модель должна хорошо описывать реально существующие силы с конечным радиусом действия и давать хорошие, по крайней мере качественно, результаты.

В заключение отмечу, что собственные значения оператора столкновений $n\sigma J(h)$ будут, очевидно, величинами порядка $n\sigma$, что соответствует величинам порядка $n\sigma (kT/m)^{1/2}$ для собственных значений λ_l оператора $S(h)$. Таким образом, $(\lambda_l)^{-1}$ будет величиной порядка среднего времени между двумя столкновениями. Это означает, что распределение Максвелла будет устанавливаться после небольшого числа столкновений между молекулами, т. е. за время порядка среднего времени между столкновениями.

ПРИМЕЧАНИЯ К ГЛАВЕ IV

1. Книга Больцмана (Boltzmann., Vorlesungen über Gastheorie, Ambrosius Barth, Leipzig, 1912), которая содержит очень подробное изложение вопросов, обсуждаемых здесь, все еще является непревзойденной (см. в особенности часть II, том 1, и часть VII, том 2).

2. При взаимной замене переменных интегрирования $\mathbf{v} \leftrightarrow \mathbf{v}_1$ имеем

$$\begin{aligned} \left(\frac{dH}{dt}\right)_{\text{столкн}} &= \int d\mathbf{v} \int d\mathbf{v}_1 \int d\Omega g l(g, \vartheta) \ln f \cdot (f' f'_1 - f f_1) = \\ &= \int d\mathbf{v} \int d\mathbf{v}_1 \int d\Omega g l(g, \vartheta) \ln f_1 \cdot (f' f'_1 - f f_1). \end{aligned}$$

Возьмем полусумму этих выражений, произведем взаимную замену скоростей до и после столкновения $\mathbf{v} \leftrightarrow \mathbf{v}'$, $\mathbf{v}_1 \leftrightarrow \mathbf{v}'_1$; тогда с учетом соотношения $d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 = d\mathbf{v}' d\mathbf{v}'_1$ получим

$$\begin{aligned} \left(\frac{dH}{dt}\right)_{\text{столкн}} &= \frac{1}{2} \int d\mathbf{v} \int d\mathbf{v}_1 \int d\Omega g l(g, \vartheta) (f' f'_1 - f f_1) \ln(f f_1) = \\ &= \frac{1}{2} \int d\mathbf{v} \int d\mathbf{v}_1 \int d\Omega g l(g, \vartheta) (f f_1 - f' f'_1) \ln(f' f'_1). \end{aligned}$$

Полусумма последних двух выражений дает формулу, приведенную в тексте.

3. Запишем формулу (4.9) в виде

$$\ln f = -h v^2 + \mathbf{k} \cdot \mathbf{v} + n,$$

где $h = \beta m/2$, $\mathbf{k} = \beta m \mathbf{u}$, $n = \ln A - \beta m u^2/2$. Подставляя эту функцию в уравнение (4.10) и требуя, чтобы это уравнение

выполнялось тождественно относительно \mathbf{v} , получаем уравнения:

$$\frac{\partial h}{\partial x_i} = 0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial k_i}{\partial x_j} + \frac{\partial k_j}{\partial x_i} - 2 \frac{\partial h}{\partial t} \delta_{ij} = 0, \quad (2)$$

$$\frac{\partial k_i}{\partial t} + \frac{\partial n}{\partial x_i} - 2h a_i = 0, \quad (3)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} + k_a a_a = 0. \quad (4)$$

Из (1) и (2) следует, что h может быть только функцией времени и что

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_0(t) + [\mathbf{\Omega}(t) \times \mathbf{r}] + \frac{dh}{dt} \mathbf{r}. \quad (5)$$

Поэтому можно сказать, что усредненное движение газа может быть только зависящей от времени комбинацией параллельного переноса, вращений и всестороннего расширения или сжатия. Так как $m\mathbf{a} = -\text{grad } U(\mathbf{r})$, из (3) следует, что

$$\frac{\partial \mathbf{k}}{\partial t} = -\text{grad} \left(n + \frac{2h}{m} U \right). \quad (6)$$

Поэтому $\text{rot}(\partial \mathbf{k} / \partial t) \equiv 0$, т. е. вектор $\mathbf{\Omega}$ должен быть постоянным, и тогда из (4) и (5) следует, что

$$n + \frac{2h}{m} U = n_0(t) - \frac{d\mathbf{k}_0}{dt} \cdot \mathbf{r} - \frac{1}{2} \frac{d^2 h}{dt^2} r^2.$$

Подставляя это выражение для n в (4), получаем

$$\frac{1}{m} \mathbf{k} \cdot \text{grad } U + \frac{2}{m} \frac{dh}{dt} U = \frac{dn_0}{dt} - \frac{d^2 \mathbf{k}_0}{dt^2} \cdot \mathbf{r} - \frac{1}{2} \frac{d^3 h}{dt^3} r^2. \quad (7)$$

Предположим, что внешний потенциал $U(\mathbf{r})$ можно разложить в некоторой точке в ряд

$$U = A_\alpha x_\alpha + \frac{1}{2} A_{\alpha\beta} x_\alpha x_\beta + \frac{1}{6} A_{\alpha\beta\gamma} x_\alpha x_\beta x_\gamma + \dots, \quad (8)$$

где величины A — известные постоянные. Членами более высокого порядка можно пренебречь, так как оказывается, что при произвольных A форма (8) уже является достаточно общей. Если подставить потенциал (8) в формулу (7), то члены

третьего порядка по x_i будут располагаться только в левой части соотношения (7). Приравнявая коэффициенты при этих членах нулю, получаем десять однородных линейных уравнений для четырех неизвестных величин Ω и dh/dt . Таким образом, в общем случае h должно быть постоянным и $\Omega = 0$. Рассматривая затем члены второго порядка по x_i , находим, что и $k_0 = 0$, так что и k также должно равняться нулю. Из уравнения (4) следует, что в этом случае и n не должно зависеть от времени, а из (3) получаем $n + (2hU/m) = n_0$, что эквивалентно формуле (4.11).

4. Carleman T., Problèmes Mathématiques dans la Théorie Cinétique des Gaz, Publ. Sci. de l'Institut Mittag-Leffler, Vol. 2, Uppsala, 1957. Доказательство легко обобщить на случай других потенциалов с конечным радиусом действия.

5. Это было впервые показано Энскогом (E n s k o g D., Kinetische Theorie der Vorgänge in Mässig Verdünnten Gasen, Dissertation, Uppsala, 1917, S. 140). Более простое доказательство см. у Вальдмана (W a l d m a n n L., Handbuch der Physik, 12, S. 366).

6. Имеется также следующее затруднение. Надо ли накладывать условие, что интеграл

$$\int d\sigma f_0 \psi^2 \quad (9)$$

существует, для того чтобы выделить собственные значения и собственные функции линейного оператора столкновений $C(\psi)$? С одной стороны, это необходимо, если мы хотим применять обычную теорию операторов в гильбертовом пространстве. Но, с другой стороны, интеграл (9) не имеет физического смысла в противоположность ситуации в квантовой теории. Эта трудность была отмечена Ван Кампеном [Van Kampen N. G., Physica, 21, 949 (1955)]; особенно см. замечание на стр. 957 этой работы. Вальдман (W a l d m a n n L., Handbuch der Physik, 12, S. 365, 367) пытался связать условие квадратичной интегрируемости (9) с требованием того, чтобы энтропия системы всегда существовала, однако его аргументы не являются полностью убедительными.

7. Wang Chang C. S., Uhlenbeck G. E., On the Propagation of Sound in Monatomic Gases, University of Michigan, 1952; Waldmann L., Handbuch der Physik, 12, § 38.

8. Можно найти (см. Maxwell, Collected Papers, Vol. II, p. 42), что

$$F_M(\vartheta) = \frac{1}{4} \frac{(\cos 2\varphi)^{1/2}}{\sin \vartheta \sin 2\varphi \{ \cos^2 \varphi \cdot K(\sin \varphi) - \cos 2\varphi \cdot E(\sin \varphi) \}},$$

где φ связано с ϑ соотношением

$$\frac{\pi - \vartheta}{2} = (\cos 2\varphi)^{1/2} K(\sin \varphi).$$

Здесь $K(x)$ и $E(x)$ — полные эллиптические интегралы первого и второго рода соответственно. Функция $F_M(\vartheta)$ — монотонно убывающая функция ϑ , которая при малых ϑ ведет себя как

$$F_M(\vartheta) \approx \frac{(3\pi)^{1/2}}{16} \vartheta^{-3/2} \left(1 + \frac{35}{24\pi} \vartheta + \dots \right),$$

в то время как при $\vartheta = \pi$

$$F_M(\pi) = \frac{1}{4K^2(\pi/4)} = 0,0727 \dots$$

ГЛАВА V

Распространение звука

1. Введение. В качестве примера приложения линеаризованного уравнения Больцмана мы рассмотрим распространение звука в газе. Действительно, если газ находится в равновесии и если интенсивность звука не очень велика, то звуковые волны можно рассматривать как малое возмущение состояния равновесия и описывать этот процесс с помощью линеаризованного уравнения Больцмана.

Прежде всего возникает вопрос: какова скорость распространения звука? Ответ на первый взгляд очень прост и известен каждому студенту-физику, который знает, что скорость звука V_0 зависит от адиабатической сжимаемости газа и выражается формулой

$$V_0 = \left(\frac{c_p}{c_v} \frac{kT}{m} \right)^{1/2} = \left(\frac{5}{3} \frac{kT}{m} \right)^{1/2}. \quad (5.1)$$

Эта формула написана для одноатомного газа, рассмотрим которого я и ограничусь в дальнейшем. Однако если рассматривать газ не как сплошную среду с некоторой сжимаемостью, а как совокупность почти независимых молекул, тогда процесс распространения звука становится более чем загадочным. Каким образом на хаотическое движение молекул накладывается упорядоченное движение, или, в современной терминологии, *коллективное движение*, которым и является звуковая волна? Необходимость затрагивать подобные глубокие вопросы становится совершенно очевидной, если мы хотим объяснить зависимость скорости звука V от частоты, т. е. дисперсию звука и сопутствующее ей поглощение звука. Со времен Кирхгоффа известно, что при увеличении частоты скорость звука V возрастает и появляется поглощение. Последний эффект еще можно отчасти понять с точки зрения теории сплошной среды. При высоких частотах градиенты

температуры и скорости между соседними уплотнениями и разрежениями становятся настолько большими, что, *хотя* время их чередования все уменьшается, начинают играть существенную роль эффекты теплопроводности и вязкости газа, которые и вызывают поглощение. Кирхгофф получил для коэффициента поглощения (по амплитуде) формулу

$$\alpha_0 = \frac{\omega^2}{\rho V_0^3} \left(\frac{2}{3} \mu + \frac{2}{15} \frac{m\kappa}{k} \right), \quad (5.2)$$

где ω — угловая частота, ρ — плотность, μ — коэффициент вязкости и κ — коэффициент теплопроводности газа. Так как $\kappa \sim \mu (k/m)$, $\mu \sim \rho \lambda \langle c \rangle$, где λ — средняя длина свободного пробега, $\langle c \rangle$ — некоторая средняя тепловая скорость (следовательно, $\langle c \rangle \sim V_0$), то из (5.2) следует, что $\alpha_0 \sim \lambda/\Lambda^2$, где Λ — длина звуковой волны. Соотношение (5.2) хорошо подтверждается на опыте, если частота ω не очень велика.

Что происходит, когда частота увеличивается? Гринспен ^[1] проделал большое число опытов с газообразным гелием. Он пользовался обычной методикой, хотя, конечно, потребовались многие усовершенствования и меры предосторожности. Кварцевая пластина A возбуждалась пьезоэлектрически и являлась источником звуковых волн. Колебания плотности принимала другая, точно такая же кварцевая пластина B , и получавшиеся колебания напряжения усиливались. Разность фаз колебаний между пластинами A и B определяет фазовую скорость звука, и отношение амплитуд дает коэффициент поглощения. Расстояние L между пластинами выбиралось всегда *много больше* средней длины свободного пробега λ . Результаты, по-видимому, показывают, что скорость звука V и коэффициент поглощения α монотонно возрастают при увеличении частоты. Наибольшее достигнутое значение отношения λ/Λ равнялось приблизительно единице. При этом скорость V достигала значения $3V_0$, а коэффициент поглощения оказался порядка $1/\lambda$, т. е. поглощение было чрезвычайно велико.

Что случится при $\omega \rightarrow \infty$? Некоторые считают, что V и α могут стать бесконечными, так как, согласно распределению Максвелла, могут существовать молекулы с бесконечными скоростями. Другие полагают, что скорость V должна стать постоянной, в то время как коэффициент α должен проходить через максимум аналогично тому, как это наблюдается

у многоатомных газов. Но в настоящее время нет достаточных причин для предпочтения той или другой гипотезы.

2. Метод Ван-Чана. Чтобы найти закон дисперсии звуковых волн, кажется естественным искать решение линеаризованного уравнения Больцмана (см. раздел 3 гл. IV):

$$\frac{\partial h}{\partial \tau} + \mathbf{c} \cdot \frac{\partial h}{\partial \mathbf{r}} = n\sigma J(h),$$

$$J(h) = \frac{1}{\pi^{3/2}} \int d\mathbf{c}_1 e^{-c_1^2} \int d\Omega F(g, \vartheta) [h' + h'_1 - h - h_1], \quad (5.3)$$

которое имеет вид плоской волны, распространяющейся, скажем, вдоль оси z . Поэтому положим

$$h = h_0(\mathbf{c}) \exp [i(kz - \omega_0 \tau)], \quad (5.4)$$

где $\omega_0 = \omega(m/2kT)^{1/2}$ и $k = 2\pi/\Lambda$ — волновое число (не следует путать его с постоянной Больцмана k , которая появляется всегда только в сочетании kT). Разложим $h_0(\mathbf{c})$ по собственным функциям оператора $J(h)$

$$h_0(\mathbf{c}) = \sum_l a_l \psi_l(\mathbf{c}).$$

Очевидно, мы получим бесконечную систему линейных уравнений

$$ik \sum_l M_{lm} a_m - i\omega_0 a_l = n\sigma \lambda_l a_l, \quad (5.5)$$

где

$$M_{lm} = \int d\mathbf{c} c_z \psi_l \psi_m e^{-c^2}. \quad (5.6)$$

Система (5.5) имеет нетривиальное решение только тогда, когда бесконечный детерминант системы равен нулю:

$$\| ikM_{lm} - (i\omega_0 + n\sigma \lambda_l) \delta_{lm} \| = 0. \quad (5.7)$$

Это условие определяет связь между ω_0 и k и, следовательно, выражает закон дисперсии газа. Однако получить какие-либо сведения в явном виде из уравнения (5.7) очень трудно. Все, что мы можем сделать, это вычислять детерминант последовательно. Возьмем сначала в детерминанте (5.7) только первые три строки и столбца, соответствующие трем нулевым собственным значениям. Собственные функции будут равны

соответственно 1, c_z и $c^2 - (3/2)$, так что легко найти соответствующие элементы M_{lm} . В результате получим кубическое уравнение

$$\omega_0 \left(\omega_0^2 - \frac{5}{6} k^2 \right) = 0,$$

корни которого равны $\omega_0 = 0$, $\omega_0 = \pm k(5/6)^{1/2}$. Последние два корня, очевидно, представляют частоты волн, „распространяющихся“ в противоположных направлениях вдоль оси z со скоростью

$$V_0 = \frac{\omega}{k} = \frac{\omega_0}{k} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2} = \left(\frac{5}{3} \frac{kT}{m} \right)^{1/2}.$$

Таким образом мы получили формулу (5.1). Если в детерминанте (5.7) учесть больше строк и столбцов, мы будем иметь алгебраическое уравнение более высокого порядка относительно ω_0 . Исследуя далее корни этого уравнения, которые при $k \rightarrow 0$ стремятся к $\pm k(5/6)^{1/2}$ и соответствуют частотам „распространяющихся“ волн, мы можем выяснить, что происходит со скоростью звука при увеличении k , т. е. при уменьшении длины волны. Для квазимагвелловской модели легко получить для скорости звука V и коэффициента поглощения α разложения вида

$$\begin{aligned} V &= V_0 \left[1 + a_1 \left(\frac{\omega}{n\sigma V_0} \right)^2 + a_2 \left(\frac{\omega}{n\sigma V_0} \right)^4 + \dots \right], \\ \alpha &= \frac{b_0}{n\sigma} \frac{\omega^2}{V_0^2} \left[1 + b_1 \left(\frac{\omega}{n\sigma V_0} \right)^2 + \dots \right], \end{aligned} \quad (5.8)$$

где числовые коэффициенты a_i и b_i зависят от соответствующих собственных значений λ_i , если пронумеровать λ_i в порядке возрастания их абсолютной величины.

К сожалению, очевидно, нельзя ничего сказать о сходимости разложений, получающихся в этом методе. Поэтому остается *невыясненным* поведение V и α при увеличении частоты, когда параметр $\omega/n\sigma V_0$ приближается к единице. В действительности, коэффициенты a_i и b_i возрастают очень быстро с ростом i , так что сходимость разложений (5.8) будет очень плохой [2].

3. Метод последовательных приближений (метод Каца).

Как уже указывалось в начале этой главы, необходимо обратить особое внимание на условия эксперимента с тем,

чтобы сформулировать граничные условия и поставить соответствующую краевую задачу. Однако математически проще исследовать решение соответствующей задачи с начальными условиями: если дано возмущение $h(r, v, 0)$ при $t=0$, то требуется найти функцию h для последующих моментов времени. Ясно, что эта функция h должна описывать, кроме хаотических, также и коллективные движения в газе. Для исходного уравнения (5.3) пока не удалось получить решения. Однако можно найти решение упрощенного варианта уравнения (5.3), используя метод, предложенный Кацом [3].

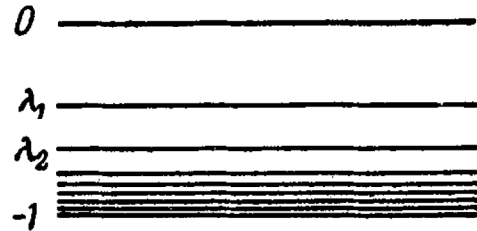
Можно записать (опуская аргументы r и t)

$$J(h) = \int dc_1 L(c, c_1) h(c_1), \quad (5.9)$$

где

$$L(c, c_1) = \sum_i \lambda_i \psi_i(c) \psi_i(c_1) e^{-c_1^2}.$$

Рассмотрим квазимаксвелловскую модель, спектр собственных значений оператора $J(h)$ для которой показан на фиг. 25. Положим теперь в (5.9) в качестве нулевого приближения все $\lambda_i = -1$, за исключением первых пяти нулевых собственных значений. В первом приближении мы сохраним первое отрицательное собственное значение λ_1 и положим все остальные равными -1 и т. д. На каждом этапе можно решить



Фиг. 25.

задачу с начальными условиями и полностью описать все нормальные колебания, так как в данном случае линеаризованное уравнение Больцмана превращается в интегральное уравнение с вырожденным ядром. Действительно, используя условие полноты системы собственных функций ψ_i , получаем из (5.3) и (5.9) в нулевом приближении

$$\begin{aligned} & \frac{\partial h}{\partial \tau} + n\sigma h + c \cdot \frac{\partial h}{\partial r} = \\ & = \frac{n\sigma}{\pi^{3/2}} \int dc_1 e^{-c_1^2} \left[1 + 2c \cdot c_1 + \frac{2}{3} \left(c^2 - \frac{3}{2} \right) \left(c_1^2 - \frac{3}{2} \right) \right] h(c_1). \quad (5.10) \end{aligned}$$

Следует отметить, что это уравнение должно быть нулевым приближением для *любой* модели газа, в которой радиус действия межмолекулярных сил конечен.

Чтобы упростить предстоящие нам вычисления, мы рассмотрим вместо уравнения (5.10) его одномерный аналог:

$$\frac{\partial h}{\partial \tau} + \gamma h + c \frac{\partial h}{\partial x} = \frac{\gamma}{(2\pi)^{1/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} dc_1 e^{-c_1^2/2} (1 + cc_1) h(c_1). \quad (5.11)$$

Уравнение (5.11) связано с одномерным уравнением Больцмана, которое также было предложено Кацом [4]. Математически уравнения (5.10) и (5.11) полностью аналогичны, аналогичны и результаты, которые из них получаются, но все вычисления гораздо проще провести для уравнения (5.11).

Так как в уравнении (5.11) коэффициенты не зависят от x , то можно всегда произвести преобразование Фурье. Положим

$$h_k(c, \tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-ikx} h(x, c, \tau),$$

тогда уравнение (5.11) принимает вид

$$\frac{\partial h_k}{\partial \tau} + (\gamma + ikc) h_k = \frac{\gamma}{(2\pi)^{1/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} dc_1 e^{-c_1^2/2} (1 + cc_1) h_k(c_1, \tau). \quad (5.12)$$

При решении задачи с начальными условиями для уравнения (5.11) можно использовать два метода: 1) *метод преобразования Лапласа* по τ , в котором используется непосредственно начальное значение h_k , и 2) *метод нормальных колебаний*, в котором начальное распределение разлагается по рассматриваемым функциям (при условии, что выбранные функции нормальных колебаний образуют полную систему), после чего сразу получается зависимость распределения от времени в последующие моменты.

Разумеется, если не делать ошибок в вычислениях, оба метода должны дать один и тот же результат. Я рассмотрю здесь детально *оба* метода главным образом потому, что в случае совершенно аналогичной проблемы плазменных колебаний в научной литературе имелись некоторые недоразуме-

ния, которые лишь совсем недавно полностью разъяснил Кэйз*. Предварительно заметим только, что, умножая (5.11) на $\exp(-c^2/2)$ и интегрируя по c , получаем

$$\frac{\partial \rho}{\partial \tau} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} = 0, \quad (5.13)$$

где

$$\begin{aligned} \rho(x, \tau) &= \int_{-\infty}^{+\infty} dce^{-c^2/2} h(x, c, \tau), \\ \varphi(x, \tau) &= \int_{-\infty}^{+\infty} dce^{-c^2/2} ch(x, c, \tau), \end{aligned} \quad (5.14)$$

или после преобразования Фурье по x , используя введенные выше обозначения,

$$\frac{\partial \rho_k(\tau)}{\partial \tau} + ik\varphi_k(\tau) = 0. \quad (5.15)$$

Уравнение (5.13) играет роль своеобразного уравнения непрерывности для нашей модели.

4. Метод преобразования Лапласа. Положим теперь

$$h_{kp}(c) = \int_0^{\infty} d\tau e^{-p\tau} h_k(c, \tau),$$

тогда из (5.12) следует

$$(p + \gamma + ikc) h_{kp} = h_k(c, 0) + \frac{\gamma}{(2\pi)^{1/2}} (\rho_{kp} + c\varphi_{kp}). \quad (5.16)$$

Но из (5.15) имеем

$$\varphi_{kp} = \frac{1}{ik} [\rho_k(0) - p\rho_{kp}]$$

и, подставляя в (5.16), получаем

$$\begin{aligned} h_{kp} &= \frac{h_k(c, 0)}{p + \gamma + ikc} + \frac{\gamma \rho_k(0)}{ik(2\pi)^{1/2}} \frac{c}{p + \gamma + ikc} + \\ &+ \frac{\gamma \rho_{kp}}{(2\pi)^{1/2}} \frac{1 - cp/(ik)}{p + \gamma + ikc}. \end{aligned} \quad (5.17)$$

* Case K. M., Ann. of Phys., 7, 349 (1959).

Умножим (5.17) на $\exp(-c^2/2)$ и проинтегрируем по c . Выделяя отсюда ρ_{kp} , находим

$$\rho_{kp} = \frac{1}{G(p, k)} \int_{-\infty}^{+\infty} dc \frac{h_k(c, 0) + \gamma c / [ik(2\pi)^{1/2}] \rho_k(0)}{p + \gamma + ikc} e^{-c^2/2}, \quad (5.18)$$

где

$$G(p, k) = 1 - \frac{\gamma}{(2\pi)^{1/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} dc \frac{1 - cp/(ik)}{p + \gamma + ikc} e^{-c^2/2}.$$

Подстановка (5.18) в (5.17) определяет h_{kp} полностью через начальное условие $h_k(v, 0)$ и $\rho_k(0)$. Далее, легко найти из (5.18) функцию $\rho(x, \tau)$ и из (5.16) искомое решение

$$h(x, c, \tau) = e^{-\gamma\tau} h(x - c\tau, v, 0) + \frac{\gamma}{(2\pi)^{1/2}} \int_0^\tau d\tau' e^{-\gamma\tau'} [\rho(x - c\tau', \tau - \tau') + c\varphi(x - c\tau', \tau - \tau')]. \quad (5.19)$$

Отсюда видно, что влияние начального условия со временем затухает и при больших τ функция распределения $h(x, c, \tau)$ зависит только от „макроскопических“ (локальных средних) величин ρ и φ .

5. Метод нормальных колебаний. Этот метод, по-видимому, физически более нагляден и, во всяком случае, более привычен. Будем искать решения уравнения (5.12) в виде

$$h_k(c, \tau) = h_{\omega k}(c) e^{-i\omega\tau}.$$

Функция $h_{\omega k}(c)$ есть собственная функция или „нормальное колебание“ для этого уравнения, соответствующее собственной частоте ω . Из уравнения (5.12) получаем

$$(-i\omega + \gamma + ikc) h_{\omega k} = \frac{\gamma}{(2\pi)^{1/2}} (\rho_{\omega k} + c\varphi_{\omega k}), \quad (5.20)$$

а из (5.15) находим

$$\omega\rho_{\omega k} = k\varphi_{\omega k}. \quad (5.21)$$

Уравнение (5.20) однородно относительно $h_{\omega k}$, поэтому можно всегда нормировать $h_{\omega k}$ таким образом, чтобы

$$\rho_{\omega k} = \int_{-\infty}^{+\infty} dc e^{-c^2/2} h_{\omega k}(c) = 1. \quad (5.22)$$

Тогда из (5.20) и (5.21) следует

$$(-i\omega + \gamma + ikc) h_{\omega k} = \frac{\gamma}{(2\pi)^{1/2}} \left(1 + \frac{\omega c}{k}\right). \quad (5.23)$$

Далее необходимо действовать очень аккуратно! Из уравнения (5.23) можно получить

$$h_{\omega k}(c) = A \delta\left(c - \frac{\omega + i\gamma}{k}\right) + \frac{\gamma}{(2\pi)^{1/2}} \frac{1 + (\omega c/k)}{ikc - i\omega + \gamma}, \quad (5.24)$$

где константа A произвольна. При отыскании спектра собственных частот ω следует различать два случая.

а. Величина $\bar{c} = (1/k)(\omega + i\gamma)$ вещественна. Тогда из условия нормировки (5.22) получаем

$$1 = A e^{-c^2/2} + \frac{\gamma}{ik(2\pi)^{1/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} dc \frac{1 + (\omega c/k)}{c - \bar{c}} e^{-c^2/2},$$

причем интеграл понимается в смысле главного значения. Из этого условия определяется величина A . Кроме того, ясно, что для фиксированного вещественного k имеется непрерывный спектр комплексных собственных частот, мнимая часть каждой из которых равна $-i\gamma$. В этом случае не имеет смысла говорить о законе дисперсии, так как ω и k никак не связаны.

б. Величина \bar{c} комплексна. Так как c вещественно, можно опустить в (5.24) член с δ -функцией. Из условия нормировки получаем

$$1 = \frac{\gamma}{ik(2\pi)^{1/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} dc \frac{1 + (\omega c/k)}{c - \bar{c}} e^{-c^2/2}. \quad (5.25)$$

При фиксированном вещественном k правая часть (5.25) как функция ω будет аналитична во всей плоскости, за исключением линии, где мнимая часть ω равна $-i\gamma$. Поэтому для каждого значения k уравнение (5.25) будет иметь дискретное множество корней ω , причем, разумеется, может и вообще не быть корней. Следовательно, для этих дискретных частот существует закон дисперсии, и они будут частотами соответствующих коллективных движений, среди которых должны быть и звуковые волны.

Связь между двумя методами очевидна. Уравнение (5.25) можно записать в виде $G(-i\omega, k) = 0$, поэтому корни уравнения (5.25) совпадают с полюсами функции ρ_{kp} (5.18) (изображение по Лапласу от фурье-образа плотности ρ) в плоскости комплексного переменного p . Я не буду поэтому разбирать дальше процедуру решения задачи с начальным условием вторым методом.

Уравнение (5.25) имеет очень простую форму, поэтому можно найти частоты коллективных движений и выяснить их зависимость от k . Положим

$$z = \frac{\omega}{k}, \quad x = \frac{\gamma}{k}, \quad \zeta = z + ix,$$

$$F(\zeta) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} dce^{-c^2/2} \frac{1}{c - \zeta}$$

и перепишем трансцендентное уравнение (5.25) в виде

$$H(x, \zeta) \equiv x^2 \{\zeta F(\zeta) + 1\} + ix \{(\zeta^2 + 1)F(\zeta) + \zeta\} + 1 = 0. \quad (5.26)$$

Можно доказать далее следующее.

1. Функция $H(x, \zeta)$ имеет свойства

$$H^*(x, \zeta) = H(-x, \zeta^*) = H(x, -\zeta^*), \quad (5.27)$$

где звездочка означает комплексно сопряженную величину.

2. При $x > 0$ (т. е. при $k > 0$) функция $H(x, \zeta)$ не имеет нулей в нижней полуплоскости ζ . В верхней полуплоскости ζ функция $H(x, \zeta)$ в зависимости от значения x или имеет два нуля, или не имеет их вообще. Вследствие свойств (5.27) функции $H(x, \zeta)$ мнимые части корней уравнения (5.26) (если эти корни вообще существуют) равны, а их действительные части равны по абсолютной величине, но имеют противоположные знаки. Эти корни уравнения (5.26) соответствуют затухающим звуковым волнам, распространяющимся в противоположных направлениях вдоль нашей одномерной системы. При $x < 0$ (т. е. при $k < 0$) из соотношения (5.27) следует, что решения будут комплексно сопряженными друг другу.

3. При больших x (т. е. малых k или больших длинах волн) всегда имеются два корня уравнения (5.26); напри-

мер, для корня, лежащего в первом квадранте плоскости ζ , получается *асимптотическое* разложение

$$z = 1 - \frac{i}{x} + \frac{1}{2x^2} - \frac{6i}{x^3} + \dots$$

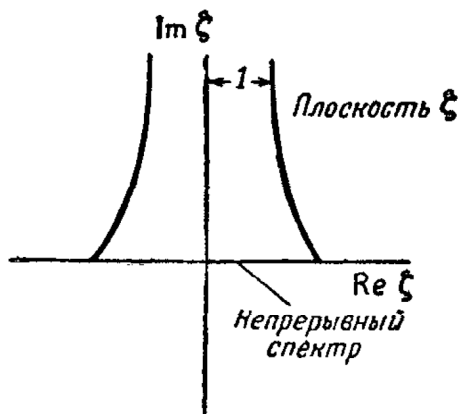
Полагая $\omega = \omega_1 - i\alpha$, мы получаем закон дисперсии

$$V = \frac{\omega_1}{k} = 1 + \frac{k^2}{2\gamma^2} + \dots$$

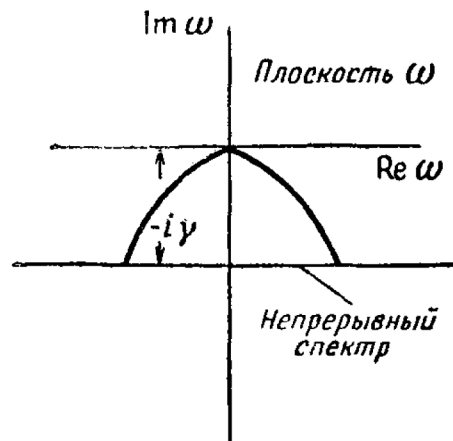
и коэффициент поглощения

$$\alpha = \frac{k^2}{\gamma} \left(1 + \frac{6k^2}{\gamma^2} + \dots \right).$$

Если бы мы применили метод Ван-Чана к уравнению (5.11), мы получили бы именно эти разложения, которые, очевидно, аналогичны разложениям (5.8).



Ф и г. 26.



Ф и г. 27.

4. При уменьшении x (т. е. при уменьшении длины волны) вплоть до критического значения $x = x_{кр} = 0,724 \dots$ скорость звука V и коэффициент поглощения α монотонно возрастают. При $x < x_{кр}$ вообще нет дискретных корней уравнения (5.26). На фиг. 26 показаны в зависимости от x траектории обоих корней уравнения (5.26) на плоскости ζ , а на фиг. 27 — те же самые траектории на плоскости ω . При уменьшении x до критического значения величина скорости возрастает примерно на 10%, а коэффициент поглощения увеличивается до тех пор, пока не станет столь же большим, как и в случае непрерывного спектра частот. Ана-

логичное исследование можно провести и для более реалистического трехмерного уравнения (5.10). В этом случае спектр частот состоит из непрерывного спектра, в котором мнимая часть ω_0 равна $-\nu\sigma$. Имеются также три дискретные частоты, если $x = \nu\sigma/k$ достаточно велико. При $x \rightarrow \infty$ эти дискретные частоты соответствуют значениям $z = \omega_0; k = 0, \pm (5/6)^{1/2}$, что совпадает с результатами нулевого приближения Ван-Чана для детерминанта (5.7). Для меньших x (т. е. меньших длин волн) для распространяющейся волны получаются разложения вида (5.8), однако теперь уже можно доказать, что эти разложения будут асимптотическими. Третья частота, для которой z обращается в нуль при $x \rightarrow \infty$, будет всегда чисто мнимой. Соответствующее ей движение не будет распространяющейся волной, и его можно, по-видимому, назвать волной диффузии. Здесь также имеется критическое значение x , при котором коэффициент поглощения распространяющихся нормальных колебаний становится равным $\nu\sigma$, так что эти колебания теряются в непрерывном спектре частот. Траектории, по которым передвигаются при этом соответствующие нули, по-видимому, имеют более сложный вид, и необходимо дальнейшее их исследование. Может оказаться, что скорость звука V как функция k проходит через максимум прежде, чем достигается критическое значение k .

Нам кажется, что с физической точки зрения качественные особенности полученных результатов, а именно существование непрерывного спектра частот (т. е. хаотических движений отдельных частиц), распространение звука как одно из коллективных движений в газе, существование критической частоты для звуковых волн — все они представляют, по-видимому, весьма общие и физически вполне естественные следствия существования конечного полного сечения рассеяния, т. е. нижнего предела спектра времен релаксации. Я надеюсь, что именно этот путь приведет действительно к объяснению того, *чем* все же *является* звук при очень больших частотах, а также к объяснению опытов Гринспена, а может быть, и к постановке новых опытов.

ПРИМЕЧАНИЯ К ГЛАВЕ V

1. В опытах Гринспена [Green span M., Journ. Acoust. Soc. Am., **22**, 568 (1950)] частота звука была постоянной и изменялась средняя длина свободного пробега λ с помощью изменения давления газообразного гелия. Так как интересующий нас параметр равен λ/Λ , это эквивалентно изменению частоты при фиксированном давлении. Следует еще раз подчеркнуть, что мы рассматриваем только *одноатомные* газы. В многоатомных газах имеется дополнительная причина дисперсии и поглощения звука вследствие запаздывания, возникающего при переходе энергии поступательного движения молекулы во внутреннюю энергию, что обычно полностью маскирует интересующую нас здесь дисперсионную зависимость.

2. Весьма подробно эти вопросы изложены в докладе Ван-Чана и Уленбека (см. примечание [7] к гл. IV). Вычисления были проделаны для модели Максвелла. В этом случае полное сечение рассеяния σ бесконечно, поэтому вместо λ/Λ в качестве малого безразмерного параметра разложения мы выбрали выражение $\mu\omega/(\rho V_0^2)$, где μ — коэффициент вязкости. Было получено

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} &= \frac{1}{V_0} \left\{ 1 - \frac{215}{72} \left(\frac{\mu\omega}{\rho V_0^2} \right)^2 + \frac{4115101}{2^7 \cdot 3^4 \cdot 7} \left(\frac{\mu\omega}{\rho V_0^2} \right)^4 - \dots \right\} = \\ &= \frac{1}{V_0} \left\{ 1 - 2,99 \left(\frac{\mu\omega}{\rho V_0^2} \right)^2 + 56,7 \left(\frac{\mu\omega}{\rho V_0^2} \right)^4 - \dots \right\}, \\ \alpha &= \frac{\mu\omega^2}{\rho V_0^3} \left\{ \frac{7}{6} - \frac{5155}{432} \left(\frac{\mu\omega}{\rho V_0^2} \right)^2 + \dots \right\} = \\ &= \frac{\mu\omega^2}{\rho V_0^3} \left\{ 1,17 - 11,9 \left(\frac{\mu\omega}{\rho V_0^2} \right)^2 + \dots \right\}. \end{aligned}$$

Отсюда видно, как сильно возрастают числовые коэффициенты данного разложения.

3. Ни одна из этих работ пока еще не опубликована. Готовится к печати сборник.

4. Предложенный Кацом (Kac M., Proc. of the third Berkeley Symposium on Mathematics, Statistics and Probability, Vol. 3, p. 171—193) одномерный вариант уравнения Больцмана имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} + v \frac{\partial f}{\partial x} = \\ = v \int_{-\infty}^{+\infty} dv_1 \int_{-\pi}^{+\pi} d\vartheta F(\vartheta) \{ f(x, v', t) f(x, v_1', t) - \\ - f(x, v, t) f(x, v_1, t) \}, \quad (1) \end{aligned}$$

где $v' = v \cos \vartheta + v_1 \sin \vartheta$, $v_1' = -v \sin \vartheta + v_1 \cos \vartheta$ и $F(\vartheta) = F(-\vartheta)$ — безразмерная вероятность „столкновения“. Так же, как и в трехмерном случае, из этого уравнения получается предельное равновесное распределение вида

$$f_0 = Ae^{-\beta v^2}.$$

Полагая $f = f_0 [1 + h(x, v, t)]$, линеаризуем уравнение (1) и получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial h}{\partial \tau} + c \frac{\partial h}{\partial x} = vAJ(h), \\ J(h) = \int_{-\infty}^{+\infty} dc_1 \exp\left(-\frac{c_1^2}{2}\right) \int_{-\pi}^{+\pi} d\vartheta F(\vartheta) (h' + h_1' - h - h_1), \quad (2) \end{aligned}$$

где $c = v(2\beta)^{1/2}$ и $\tau = t(2\beta)^{1/2}$. Легко показать, что собственные функции безразмерного линейного оператора $J(h)$ будут полиномами Эрмита $H_n(c)$ [их также записывают иногда в виде $He_n(c)$, так как весовая функция равна $\exp(-c^2/2)$] и что соответствующие собственные значения равны

$$\lambda_n = (2\pi)^{1/2} \int_{-\pi}^{+\pi} d\vartheta F(\vartheta) \{ (\cos \vartheta)^n + (-1)^n (\sin \vartheta)^n - 1 - \delta_{n0} \}. \quad (3)$$

Можно выразить оператор $J(h)$ через эти собственные функции в виде

$$J(h) = \int_{-\infty}^{+\infty} dc_1 L(c, c_1) h(c_1), \quad (4)$$

где

$$L(c, c_1) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda_n}{n! (2\pi)^{1/2}} H_n(c) H_n(c_1) \exp\left(-\frac{c_1^2}{2}\right).$$

Последнее выражение аналогично уравнению (5.9) в тексте.

Исходным моментом при упрощении линейризованного уравнения является модификация интеграла столкновений (4). Полагая $\lambda_0 = \lambda_1 = 0$, а все прочие собственные значения равными $-\gamma/(\nu A)$, получаем „испорченное“ уравнение (5.11). Надо заметить, что аппроксимация, которую мы совершаем в данном одномерном случае, *не* похожа на ту, которую делают в трехмерном случае, так как из (3) следует, что $\lambda_0 = \lambda_2 = 0$, в то время как все другие собственные значения отрицательны и сходятся к предельному значению

$$-(2\pi)^{1/2} \int_{-\pi}^{+\pi} d\vartheta F(\vartheta).$$

Поэтому согласно предложенному Кацом методу последовательных приближений следует в (4) в качестве нулевого приближения положить $\lambda_0 = \lambda_2 = 0$ и все другие собственные значения равными $-\gamma/(\nu A)$. Это приводит к уравнению

$$\begin{aligned} \frac{\partial h}{\partial t} + \gamma h + c \frac{\partial h}{\partial x} = \\ = \frac{\gamma}{(2\pi)^{1/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} dc_1 \exp\left(-\frac{c_1^2}{2}\right) \left\{ 1 + \frac{1}{2}(c^2 - 1)(c_1^2 - 1) \right\} h(c_1). \end{aligned}$$

Однако можно показать, что это уравнение *не* описывает коллективных движений, сходных со звуковыми волнами.

Метод Чепмена — Энского

1. Введение. Возвратимся теперь к рассмотрению нелинейного уравнения Больцмана общего вида

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{a} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = \int d\mathbf{v}_1 \int d\Omega g I(g, \vartheta) [f' f'_1 - f f_1], \quad (6.1)$$

которое уже изучалось в гл. IV. Нас будет интересовать общий вопрос: каким образом из уравнения Больцмана (6.1) можно получить обычные уравнения гидродинамики, описывающие поведение газа как сплошной среды? Этот вопрос имеет долгую историю, и как Больцман, так и Максвелл уделяли ему много внимания. Первое, вполне удовлетворительное, решение этого вопроса было дано в диссертации Энского в 1917 г., который использовал идеи Гильберта, а также независимо Чепменом, который использовал другой метод, сходный с методом Максвелла, но давший те же самые результаты, что и метод Энского^[1]. Я изложу метод Чепмена — Энского только вкратце, обращая внимание главным образом на математические особенности теории, которые весьма примечательны и имеют фундаментальное значение. С физической точки зрения этот метод представляет одну из немногих успешных попыток описания некоторого класса неравновесных явлений с помощью потенциала межмолекулярных сил.

2. Общие законы сохранения. Прежде всего надо получить из уравнения (6.1) так называемое уравнение переноса для величины $\psi(\mathbf{v})$, которую частицы при своем движении могут „переносить с собой“. Определим локальное среднее величины $\psi(\mathbf{v})$:

$$\bar{\psi}(\mathbf{r}, t) \equiv \frac{\int \psi f d\mathbf{v}}{\int f d\mathbf{v}} = \frac{1}{n} \int \psi f d\mathbf{v}, \quad (6.2)$$

где $n(\mathbf{r}, t)$ — плотность числа частиц. Умножая уравнение (6.1) почленно на ψ и интегрируя по скорости, получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (n\bar{\psi}) + \frac{\partial}{\partial x_\alpha} (n\bar{v}_\alpha\psi) - na_\alpha \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial v_\alpha} = \\ = \frac{1}{4} \int d\mathbf{v} \int d\mathbf{v}_1 \int d\Omega g I(g, \vartheta) (\psi + \psi_1 - \psi' - \psi'_1) \times \\ \times [f'f'_1 - ff_1]. \end{aligned} \quad (6.3)$$

В правой части (6.3) использованы те же самые преобразования, что и при доказательстве H -теоремы Больцмана (см. примечание ^[2] к гл. IV). Если в качестве $\psi(\mathbf{v})$ использовать последовательно пять величин: 1, \mathbf{v} и \mathbf{v}^2 , которые сохраняются при столкновении, то правая часть уравнения (6.3) обратится в нуль, и после простых преобразований мы запишем пять получающихся уравнений в виде

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_\alpha} (\rho u_\alpha) = 0, \quad (6.4a)$$

$$\rho \frac{Du_i}{Dt} \equiv \rho \left(\frac{\partial u_i}{\partial t} + u_\alpha \frac{\partial u_i}{\partial x_\alpha} \right) = \rho a_i - \frac{\partial P_{i\alpha}}{\partial x_\alpha}, \quad (6.4b)$$

$$\rho \frac{D}{Dt} \left(\frac{Q}{\rho} \right) + \frac{\partial q_\alpha}{\partial x_\alpha} = -P_{\alpha\beta} D_{\alpha\beta}. \quad (6.4в)$$

Здесь производится суммирование по дважды повторяющимся (немым) индексам и введены обозначения для локальных средних величин:

$$\rho(\mathbf{r}, t) = mn \quad \text{— плотность массы,}$$

$$u_i(\mathbf{r}, t) = \bar{v}_i \quad \text{— средняя скорость,}$$

$$U_i = v_i - u_i \quad \text{— относительная скорость теплового движения,}$$

$$Q(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} \rho \bar{U}^2 \quad \text{— плотность внутренней энергии,}$$

$$P_{ij}(\mathbf{r}, t) = \rho \bar{U}_i U_j \quad \text{— тензор напряжений (очевидно, симметричный),}$$

$$q_i(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} \rho \overline{U_i U^2} \quad \text{— плотность потока тепла,}$$

$$D_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad \text{— тензор скорости деформации.}$$

Уравнения (6.4) выражают законы сохранения массы, импульса и энергии ^[2]. Они строго следуют из уравнения

Больцмана, однако система (6.4) незамкнута, так как мы не знаем пока, как величины P_{ij} и q_j выражаются через среднюю скорость потока, плотность и температуру. Другими словами, нам еще необходимо вывести феноменологические законы Ньютона и Фурье, т. е. феноменологические законы внутреннего трения и теплопроводности.

3. Метод Чепмена — Энскога. Чтобы выполнить поставленную задачу, надо суметь решить каким-либо образом уравнение Больцмана с начальным условием, так как для вычисления средних значений P_{ij} и q_i необходимо знать функцию распределения f . Мы уже указывали в гл. IV, что установление равновесия происходит, так сказать, в два этапа. Вследствие столкновений между молекулами любое начальное распределение будет очень быстро [за время порядка *среднего времени свободного пробега* $t_0 \sim \sim \lambda/(kT/m)^{1/2}$] переходить в *локальное* распределение Максвелла

$$f^{(0)} = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{m}{2kT} (\mathbf{v} - \mathbf{u})^2 \right], \quad (6.5)$$

где *макроскопические* (гидродинамические) *переменные* n , \mathbf{u} и T являются функциями \mathbf{r} и t . На втором этапе эти макроскопические переменные медленно приближаются к их равновесным значениям. Мы хотим детально изучить именно этот второй этап. Рассмотрим далее основные моменты предлагаемого подхода.

1. Прежде всего заметим, что если использовать функцию (6.5) для вычисления P_{ij} и q_i , то мы получим

$$\begin{aligned} q_i &= 0, & Q &= \frac{3}{2} p, \\ P_{ij} &= p \delta_{ij}, & \text{где } p &= nkT, \end{aligned} \quad (6.6)$$

так что уравнения (6.4) принимают вид

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{u}) = 0, \quad (6.7a)$$

$$\rho \frac{D\mathbf{u}}{Dt} = \rho \mathbf{a} - \operatorname{grad} p, \quad (6.7b)$$

$$\frac{D}{Dt} (\rho T^{-3/2}) = 0. \quad (6.7b)$$

Это уравнения Эйлера (гидродинамические уравнения для идеальной жидкости), причем рассматриваемые процессы являются адиабатическими, а уравнение состояния есть уравнение состояния идеального газа.

2. Разумеется, оба этапа установления равновесия *не* отделены резко один от другого, так что *не* следует ожидать, что после времени порядка t_0 функция распределения будет иметь точно форму (6.5). Кажется более разумным вместо функции (6.5) подставить в уравнение (6.1) функцию

$$f = f^{(0)} [1 + \varphi(r, v, t)], \quad (6.8)$$

сохраняя в интеграле столкновений только члены, линейные по φ . Кроме того, так как именно потоки, действуя на n , u и T , вызывают отклонение φ функции f от локального распределения Максвелла (6.5), достаточно оставить в левой части уравнения (6.1) только $f^{(0)}$. В итоге получаем

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + v_\alpha \frac{\partial}{\partial x_\alpha} + a_\alpha \frac{\partial}{\partial v_\alpha} \right) f^{(0)} = f^{(0)} C(\varphi), \quad (6.9)$$

где

$$C(\varphi) = \int d\mathbf{v}_1 f_1^{(0)} \int d\Omega g I(g, \vartheta) [\varphi' + \varphi'_1 - \varphi - \varphi_1]$$

есть тот же самый линейризованный оператор столкновения, который был введен в гл. IV. Следует, однако, подчеркнуть, что мы линейризовали теперь уравнение Больцмана *по-другому*. Уравнение (6.9) является *неоднородным* линейным интегральным уравнением в отличие от однородного уравнения, которое мы рассматривали в предыдущей главе.

3. Теперь мы встречаемся с новой трудностью. Однородное уравнение $C(\varphi) = 0$ имеет пять решений (которые я обозначу $\psi_i = 1, v, v^2$), и поэтому, вообще говоря, уравнение (6.9) не имеет решений. Условием существования решения уравнения (6.9) является ортогональность левой части (6.9) всем ψ_i , причем оказывается, что эти пять условий будут уравнениями Эйлера (6.7) для n, u и T при $p = nkT$ [3]. С помощью этих уравнений можно выразить производные *по времени* от макроскопических переменных

через их производные по координатам, после чего мы получим ^[4]

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + v_\alpha \frac{\partial}{\partial x_\alpha} + a_\alpha \frac{\partial}{\partial v_\alpha} \right) f^{(0)} = \\ = f^{(0)} \left[\frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_\alpha} U_\alpha \left(\frac{m}{2kT} U^2 - \frac{5}{2} \right) + \right. \\ \left. + \frac{m}{kT} D_{\alpha\beta} \left(U_\alpha U_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} U^2 \right) \right], \quad (6.10) \end{aligned}$$

где, как и раньше, $U_i = v_i - u_i$ — относительная скорость теплового движения. С учетом (6.10) уравнение (6.9), конечно, имеет решение, которое при этом будет единственным, если потребовать выполнения следующего условия:

$$\int d\mathbf{v} \psi_i f^{(0)} \varphi = 0. \quad (6.11)$$

Это условие физически означает, что макроскопические переменные должны всегда определяться только через функцию $f^{(0)}$.

4. Зная функцию φ , можно вычислить тензор напряжений P_{ij} и поток тепла q_i , для которых мы получаем хорошо известные законы Ньютона и Фурье

$$\begin{aligned} P_{ij} = p \delta_{ij} - 2\mu \left(D_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} D_{\alpha\alpha} \right), \\ q_i = -\chi \frac{\partial T}{\partial x_i}, \end{aligned} \quad (6.12)$$

но с уже известными значениями коэффициентов вязкости μ и теплопроводности χ . Подстановка величин (6.12) в общие законы сохранения (6.4) приводит к уравнениям Навье — Стокса (гидродинамические уравнения для вязкой жидкости).

4. Решение интегрального уравнения. Наиболее сложным моментом в рассматриваемой теории является отыскание решения φ интегрального уравнения (6.9). Чтобы дать некоторое представление о том, как это можно сделать, рассмотрим опять квазимаксвелловскую модель. Так как правая часть уравнения (6.10), а также функция $f^{(0)}$ зависят только от относительной тепловой скорости U_i , функция φ будет также зависеть только от U_i . Введем безразмерную относительную скорость

$$\mathbf{c} = \left(\frac{m}{2kT} \right)^{1/2} \mathbf{U},$$

Уравнение (6.9) тогда примет вид

$$\frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_\alpha} c_\alpha \left(c^2 - \frac{5}{2} \right) + 2D_{\alpha\beta} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{1/2} \left(c_\alpha c_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} c^2 \right) = n\sigma J(\varphi), \quad (6.13)$$

где

$$J(\varphi) = \frac{1}{\pi^{3/2}} \int dc_1 e^{-c_1^2} \int d\Omega F(\vartheta) [\varphi' + \varphi'_1 - \varphi - \varphi_1].$$

Условия (6.11) эквивалентны условиям

$$\int dc \left\{ \begin{array}{c} 1 \\ c \\ c^2 - \frac{3}{2} \end{array} \right\} e^{-c^2} \varphi(c) = 0. \quad (6.14)$$

Уравнение (6.13) имеет особенно простой вид в случае максвелловской модели, так как функции $c_i (5/2 - c^2)$ и $c_i c_j - 1/3 \delta_{ij} c^2$, которые входят в левую часть (6.13), являются собственными функциями оператора $J(\varphi)$. В обозначениях гл. IV они равны ψ_{11m} ($m = 0, \pm 1$) и ψ_{02m} ($m = 0, \pm 1, \pm 2$). Кроме того, величины 1, c и $c^2 - 3/2$ являются собственными функциями ψ_{000} , ψ_{01m} и ψ_{100} оператора $J(\varphi)$. Поэтому линейная комбинация функций ψ_{11m} и ψ_{02m} будет также удовлетворять условиям (6.14). Отсюда легко видеть, что *точное* решение уравнения (6.13) имеет вид

$$\varphi(c) = \frac{1}{n\sigma\lambda_{11}} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_\alpha} c_\alpha \left(c^2 - \frac{5}{2} \right) + \frac{2}{n\sigma\lambda_{02}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{1/2} D_{\alpha\beta} \times \\ \times \left(c_\alpha c_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} c^2 \right). \quad (6.15)$$

Собственные значения λ_{11} и λ_{02} можно найти из общей формулы (4.24), которая дает

$$\lambda_{11} = \frac{2}{3} \lambda_{02} = -\frac{1}{2} \int d\Omega F(\vartheta) \sin^3 \vartheta. \quad (6.16)$$

После этого находим

$$\begin{aligned} q_i &= \frac{1}{2} \rho \overline{U_i U^2} = \frac{nm}{2\pi^{3/2}} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{3/2} \int dce^{-c^2} \varphi(c) c_i c^2 = \\ &= \frac{5}{4} \frac{mk}{\sigma \lambda_{11}} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2} \frac{\partial T}{\partial x_i}, \\ P_{ij} &= \rho \overline{U_i U_j} = p \delta_{ij} + \frac{2nkT}{\pi^{3/2}} \int dce^{-c^2} \varphi(c) c_i c_j = \\ &= p \delta_{ij} + \frac{m}{\sigma \lambda_{02}} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2} \left(D_{ij} - \frac{1}{3} D_{\alpha\alpha} \delta_{ij} \right). \end{aligned}$$

Отсюда следуют законы Ньютона и Фурье (6.12), и для коэффициентов теплопроводности и вязкости мы получаем явные выражения

$$\kappa = -\frac{5}{4} \frac{mk}{\sigma \lambda_{11}} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2}, \quad \mu = -\frac{m}{2\sigma \lambda_{02}} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2}. \quad (6.17)$$

Оба эти коэффициента положительны, так как λ_{11} и λ_{02} отрицательны, и, кроме того, оба они *не зависят* от плотности и, следовательно, являются функциями только температуры. Их независимость от плотности является классическим результатом кинетической теории газов и согласуется с опытными данными. Зависимость от температуры различна для разных молекулярных моделей. Полученная нами в квазимаксвелловской модели зависимость (6.17) $\sim T^{1/2}$ (если σ не зависит от T) справедлива также для модели твердых сфер^[5] и согласуется с опытом только качественно.

Из (6.17) следует соотношение

$$\kappa = \frac{15}{4} k\mu = \frac{5}{2} c_v \mu, \quad (6.18)$$

которое очень хорошо оправдывается для одноатомных газов; коэффициент $5/2$ есть так называемая постоянная Эйкена.

Можно найти решение интегрального уравнения (6.9) для других молекулярных моделей [по существу для *любого* дифференциального сечения рассеяния $I(g, \vartheta)$]. Наилучшим методом (впервые предложенным Бэрнеттом) является разложение φ по собственным функциям ψ_{rlm} модели Максвелла. Тогда получается бесконечная система линейных уравнений для коэффициентов, которую можно решать последовательно. Сходимость этой процедуры установлена по крайней мере

для случаев, когда силы отталкивания обратно пропорциональны некоторой степени r ^[6].

Следует еще раз подчеркнуть, что полученные таким образом коэффициенты κ и μ явно выражаются через $I(g, \delta)$, а значит, зависят от закона взаимодействия между молекулами. Поэтому можно предсказать величину коэффициентов κ и μ , а также их температурную зависимость, если известен потенциал межмолекулярных сил, параметры которого, например, согласованы со значениями второго вириального коэффициента. Гиршфельдер и другие произвели подобные вычисления и получили хорошее согласие с опытом. По-видимому, нет сомнения в том, что на этом пути можно найти правильное объяснение неравновесных макроскопических явлений внутреннего трения и теплопроводности в газе.

5. Высшие приближения; общая форма разложения.

Метод Чепмена — Энскога есть метод последовательных приближений, или теория возмущений, в которой локальное распределение Максвелла (6.5) используется как нулевое приближение. Получающиеся при этом формулы очень громоздки, и поэтому я укажу только, что в n -м порядке для поправки $\varphi^{(n)}$ к функции $f^{(0)}$ получается неоднородное интегральное уравнение того же вида, что и уравнение (6.9):

$$f^{(0)} C(\varphi^{(n)}) = L_n, \quad (6.19)$$

где L_n зависит от поправок низшего порядка. Метод строится таким образом, что условиями существования решения уравнения (6.19) являются гидродинамические уравнения для макроскопических величин, полученные в предыдущем приближении, точно так же, например, как и условиями существования решения уравнения (6.9), которое можно записать в виде

$$f^{(0)} C(\varphi^{(1)}) = L_1,$$

являются гидродинамические уравнения нулевого порядка (уравнения Эйлера). Поэтому наряду с разложением функции распределения

$$f = f^{(0)} (1 + \varphi^{(1)} + \varphi^{(2)} + \dots) \quad (6.20)$$

получается последовательность соответствующих гидродинамических уравнений: в нулевом порядке — уравнения

Эйлера, в первом порядке — уравнения Навье — Стокса, во втором порядке — уравнения Бэрнетта и т. д.

По какому параметру производится разложение? Оказывается, что разложение (6.20) можно записать также в виде

$$f = f^{(0)} [1 + a_1(\vartheta)(\lambda\nabla) + a_2(\vartheta)(\lambda\nabla)^2 + \dots],$$

где $\lambda \sim (n\sigma)^{-1}$ — средняя длина свободного пробега, а оператор градиента действует на макроскопические переменные $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ и $T(\mathbf{r}, t)$ [можно сравнить, например, с уравнением (6.15) для первого приближения]. Во второе приближение войдут вторые производные от \mathbf{u} и T , а также квадраты первых производных, поэтому можно сказать, что параметром разложения является относительное изменение макроскопических величин на протяжении средней длины свободного пробега. Я назову этот параметр — *параметром однородности* ϑ . Только тогда, когда этот параметр мал, т. е. когда \mathbf{u} и T меняются медленно, можно говорить о сходимости разложения. Например, для звуковых волн $\vartheta \sim \lambda/\Lambda$, так что можно ожидать, что метод Чепмена — Энского должен давать разложения для скорости звука и коэффициента поглощения, которые уже обсуждались в гл. V. Действительно, если найти, например, для модели Максвелла закон дисперсии звука с помощью гидродинамических уравнений соответствующего порядка, мы получим *то же самое* разложение, что и найденное методом Ван-Чана. Очевидно, для сильных ударных волн, когда $\vartheta \sim \lambda/d \approx 1$, где d — ширина ударной волны, метод Чепмена — Энского *не* будет давать хороших результатов.

В заключение отметим, что гидродинамические уравнения соответствующего порядка будут *всегда* уравнениями *первого* порядка относительно производных по времени, но будут содержать производные все более *высокого порядка* по координатам от соответствующих макроскопических переменных. Если мы хотим применять эти уравнения к задачам обтекания потоком газа твердых тел или к задачам протекания газа между стенками, необходимо поставить соответствующую краевую задачу. В каждом порядке необходимо привлекать достаточное число граничных условий, и можно ожидать, что мы получим последовательную теорию пограничного слоя, аналогичную известной теории пограничного слоя Прандтля, которая характеризуется приближенной заменой уравнений Навье — Стокса уравнениями более низкого

порядка (уравнениями Эйлера). Однако применение в теории пограничного слоя уравнений более высокого порядка, чем уравнения Навье — Стокса, не проводилось систематически, так что число приложений уравнений Бэрнетта весьма ограничено. Обычно при рассмотрении пограничных явлений используют следующие, весьма правдоподобные с физической точки зрения предположения. Часть молекул, попадающих на стенку, упруго отражается от нее, а остальные молекулы поглощаются и вновь испускаются стенкой. Распределение этих вновь испущенных стенкой молекул по скоростям будет распределением Максвелла, но температура в этом распределении (а, следовательно, и средняя скорость) будет определяться условиями, при которых находится сама стенка. Однако не совсем ясно, каким образом можно ввести эти физические соображения в граничные условия для гидродинамических уравнений, которые должны обеспечивать единственность решения задачи обтекания.

6. Общая характеристика метода Чепмена — Энскога.

Позвольте мне в общих чертах подвести итог достигнутых нами успехов. С помощью метода последовательных приближений мы получим решение уравнения Больцмана в виде разложения

$$f = f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{v} | n, \mathbf{u}, T) + f^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{v} | n, \mathbf{u}, T) + \dots, \quad (6.21)$$

где функции $f^{(k)}$ в каждом приближении будут функциями \mathbf{r}, \mathbf{v} и макроскопических переменных n, \mathbf{u}, T и их производных по координатам. Заметим, что функции $f^{(k)}$ не зависят от времени явно, так как в каждом приближении мы исключали производные по времени от макроскопических переменных с помощью гидродинамических уравнений более низкого порядка. Вся зависимость функции $f^{(k)}$ от времени заключена в зависимости макроскопических переменных от времени, которая определяется гидродинамическими уравнениями соответствующего порядка

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} &= - \frac{\partial}{\partial x_\alpha} (n u_\alpha), \\ \frac{\partial u_i}{\partial t} &= V_i^{(1)}(\mathbf{r} | n, \mathbf{u}, T) + V_i^{(2)}(\mathbf{r} | n, \mathbf{u}, T) + \dots, \quad (6.22) \\ \frac{\partial T}{\partial t} &= \Theta^{(1)}(\mathbf{r} | n, \mathbf{u}, T) + \Theta^{(2)}(\mathbf{r} | n, \mathbf{u}, T) + \dots \end{aligned}$$

Эти уравнения получаются одновременно с разложением (6.21). Надо отметить, что и в уравнениях (6.22) члены $V_l^{(k)}$ и $\Theta^{(k)}$ соответствующего порядка зависят от n , u , T и их производных по координатам, но *не* зависят от времени явно. Можно считать, что в разложении (6.21) и в уравнениях (6.22) члены k -го порядка соответствуют k -й степени параметра однородности θ , который является величиной порядка

$$\theta \approx \frac{\lambda}{L} \approx \frac{t_0}{T_0}, \quad (6.23)$$

где λ — средняя длина свободного пробега; $t_0 \approx \lambda/(kT/m)^{1/2}$ — среднее время между столкновениями; $L \approx \psi/\text{grad } \psi$ (здесь ψ — любая макроскопическая переменная); $T_0 \approx LV_0^{-1}$ — время макроскопической релаксации (здесь V_0 — скорость звука).

Решение (6.21) уравнения Больцмана обладает любопытной математической особенностью. Получается, что *вся* зависимость функции f от времени определяется полностью, если заданы начальные значения n , u и T , которые, согласно уравнениям (6.22), определяют значения n , u , T во все последующие моменты времени. С другой стороны, очевидно, что для решения задачи с начальными условиями для уравнения Больцмана необходимо задать начальное распределение $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, 0)$ *полностью*, т. е. гораздо больше, чем только первые пять моментов $n(\mathbf{r}, 0)$, $u(\mathbf{r}, 0)$, $T(\mathbf{r}, 0)$ функции $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, 0)$. Еще Гильберт указал на эту особенность решения в виде (6.21), и я назову эту особенность парадоксом Гильберта [7].

Физически следует ожидать, что начальное распределение $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, 0)$, *каким бы оно ни было*, за время порядка t_0 приближается к виду (6.21). Иными словами, можно сказать, что за время порядка t_0 (время первоначальной хаотизации) может произойти *сокращение* способа описания состояния газа, в результате чего зависимость функции распределения от времени будет определяться значительно меньшим числом переменных. Причина того, что этими переменными являются именно макроскопические переменные n , u и T , очевидно, состоит в том, что они соответствуют пяти величинам 1 , v и v^2 , которые сохраняются при столкновениях. Поэтому происходящие все время столкновения не могут влиять на n ,

u и T непосредственно. Эти величины могут оставаться постоянными в течение времени порядка t_0 , и в этом смысле можно сказать, что они являются интегралами движения. Изменение макроскопических переменных в зависимости от времени будет „секулярным“, так как происходит только вследствие изменения функции распределения. Следовательно, спустя некоторое время макроскопические переменные будут полностью определять изменение состояния газа во времени.

По нашему мнению, идея о сокращении способа описания эволюции системы во времени имеет очень важное значение. Это напоминает описание системы с помощью „макроскопических“ переменных u_1, u_2, \dots в теории установления равновесия Больцмана—Гиббса, которую мы излагали в гл. I. Однако теперь эти переменные не определяются более или менее произвольно макроскопическим наблюдателем, а определяются самой системой, причем мы показали, что они образуют замкнутую систему переменных в том смысле, что их начальные значения определяют все их последующие значения.

Конечно, это сокращение способа описания, хотя и является весьма правдоподобным, никогда не было по-настоящему доказано! Было бы весьма желательно выяснить, насколько точно решение задачи с начальным условием для уравнения Больцмана аппроксимируется разложением Чепмена—Энскога (6.21), а также математическую природу этого разложения. Весьма вероятно, что это разложение не сходится, а является только асимптотическим (как следует, например, из применения его к вопросу о дисперсии звука) и что стремление $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ к решению вида (6.21) экспоненциально, т. е. разность между ними убывает как $\exp(-t/t_0)$. На это указывают результаты Греда*. Вместо разложения Чепмена—Энскога Гред предложил метод последовательных приближений, в котором отклонение φ от локального распределения Максвелла $f^{(0)}$ разлагается по соответствующим трехмерным полиномам Эрмита, зависящим от относительной скорости U . Коэффициенты разложения будут соответствующими моментами функции распределения f и будут зависеть от \mathbf{r} и t , и уравнение Больцмана приведет

* Grad H., *Comm. Pure Appl. Math.*, 2, 331 (1949).

к уравнениям в частных производных для этих коэффициентов. Наиболее примечательно, что Греду удалось показать, что все моменты, которые *не* соответствуют гидродинамическим переменным n , u и T (которые являются первыми пятью моментами), стремятся как $\exp(-t/t_0)$ к значениям, которые следуют из разложения Чепмена — Энскога. Мне кажется, что это подтверждает и доказывает идею о сокращении описания состояния системы.

ПРИМЕЧАНИЯ К ГЛАВЕ VI

1. Enskog D., Kinetische Theorie der Vorgänge in Mäßig Verdünnten Gasen, Dissertation, Uppsala, 1917; Chapman S., Phil. Trans. Roy. Soc., London, A216, 279 (1916); A217, 115 (1917).

В книге С. Чепмена и Т. Каулинга (Chapman S., Cowling T. G., The Mathematical Theory of Non-uniform Gases, Cambr. Univ. Press, 1939, 2nd, ed., 1955 — имеется перевод: „Математическая теория неоднородных газов“, ИЛ, 1961) изложен метод Энского. Для сравнения укажем работу Вальдмана (Waldmann L., Handbuch der Physik, Bd. 12, S. 384) и книгу Дж. Гиршфельдера, Ч. Кертисса, Р. Берда (Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Bird R. V., Molecular Theory of Gases and Liquids, New York, 1954; имеется перевод: „Молекулярная теория газов и жидкостей“, ИЛ, 1961), см. гл. 7 и 8.

2. Уравнение (6.4в) записано не совсем в обычном виде. Его можно вывести феноменологически следующим образом. Рассмотрим некоторое количество газа в объеме Ω . Работа, совершаемая за 1 сек окружающим этот объем газом и внешними силами над газом в объеме Ω , равна

$$-\int_{\Sigma} \int d\sigma_{\alpha} P_{\alpha\beta} u_{\beta} + \int_{\Omega} \int \int d\tau \rho a_{\alpha} u_{\alpha}, \quad (1)$$

где Σ — поверхность объема Ω и $d\sigma_i$ — элемент поверхности с внешней нормалью. Используя теорему Гаусса, уравнение движения [уравнение (6.4б)] и симметрию тензора P_{ij} , получаем из (1)

$$\int_{\Omega} \int \int d\tau \left[-P_{\alpha\beta} D_{\alpha\beta} + \rho u_{\alpha} \frac{Du_{\alpha}}{Dt} \right]. \quad (2)$$

Это выражение должно быть равно увеличению кинетической и внутренней энергии газа за 1 сек в объеме Ω плюс количество кинетической и внутренней энергии, вытекающей за 1 сек из Ω . Пусть $\varepsilon = 1/2 u^2 + Q/\rho$ — полная энергия единицы массы и пусть $s = \rho \varepsilon u + q$ — плотность потока полной энергии. Тогда

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} \int \int d\tau \left[-P_{\alpha\beta} D_{\alpha\beta} + \rho u_{\alpha} \frac{Du_{\alpha}}{Dt} \right] &= \\ &= \int_{\Omega} \int \int d\tau \frac{\partial}{\partial t} (\rho \varepsilon) + \int_{\Sigma} \int d\sigma_{\alpha} s_{\alpha} = \\ &= \int_{\Omega} \int \int d\tau \left[\frac{\partial}{\partial t} (\rho \varepsilon) + \frac{\partial}{\partial x_{\alpha}} (\rho \varepsilon u_{\alpha}) + \frac{\partial q_{\alpha}}{\partial x_{\alpha}} \right] = \\ &= \int_{\Omega} \int \int d\tau \left[\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \rho u_{\alpha} \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_{\alpha}} + \frac{\partial q_{\alpha}}{\partial x_{\alpha}} \right] = \\ &= \int_{\Omega} \int \int d\tau \left(\rho \frac{D\varepsilon}{Dt} + \frac{\partial q_{\alpha}}{\partial x_{\alpha}} \right). \end{aligned}$$

При этом мы использовали уравнение непрерывности. Так как

$$\rho \frac{D\varepsilon}{Dt} = \rho u_{\alpha} \frac{Du_{\alpha}}{Dt} + \frac{D}{Dt} \left(\frac{Q}{\rho} \right),$$

мы получаем в окончательном виде уравнение (6.4в).

3. Хотя это почти самоочевидно, если вспомнить, как уравнения Эйлера (6.7) получаются с помощью (6.4) из общего уравнения переноса (6.3), можно, разумеется, проверить это утверждение непосредственно. Ортогональность левой части уравнения (6.9) к функции $\psi_1 = 1$ дает

$$\frac{\partial}{\partial t} \int d\mathbf{v} f^{(0)} + \frac{\partial}{\partial x_{\alpha}} \int d\mathbf{v} v_{\alpha} f^{(0)} + a_{\alpha} \int d\mathbf{v} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_{\alpha}} = 0.$$

Последний интеграл равен нулю, а первые два члена, очевидно, дают уравнение непрерывности

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_{\alpha}} (n u_{\alpha}) = 0. \quad (3)$$

Условие ортогональности левой части (6.9) к v_i дает

$$\frac{\partial}{\partial t} \int d\mathbf{v} v_i f^{(0)} + \frac{\partial}{\partial x_{\alpha}} \int d\mathbf{v} v_i v_{\alpha} f^{(0)} + a_{\alpha} \int d\mathbf{v} v_i \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_{\alpha}} = 0.$$

Интегрируя, получаем

$$\frac{\partial}{\partial t}(nu_i) + \frac{\partial}{\partial x_\alpha}(nu_i u_\alpha) + \frac{\partial}{\partial x_i}\left(\frac{nkT}{m}\right) - na_i = 0, \quad (4)$$

и это будет уравнением движения (6.7б), если использовать (3) и положить $p = nkT$. Мы предоставляем читателю проверить, что условие ортогональности левой части (6.9) к $\psi_5 = v^2$ приводит к уравнению (6.7в).

4. Возьмем полную логарифмическую производную по времени от функции $f^{(0)}$ [см. (6.5)], тогда получим

$$\begin{aligned} & \frac{1}{f^{(0)}} \left(\frac{\partial}{\partial t} + v_\alpha \frac{\partial}{\partial x_\alpha} + a_\alpha \frac{\partial}{\partial v_\alpha} \right) f^{(0)} = \\ & = \frac{1}{nT^{-3/2}} \left(\frac{\partial}{\partial t} + v_\alpha \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \right) (nT^{-3/2}) + \frac{m}{2kT^2} U^2 \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v_\alpha \frac{\partial T}{\partial x_\alpha} \right) + \\ & + \frac{m}{kT} (v_\alpha - u_\alpha) \left(\frac{\partial u_\alpha}{\partial t} + v_\beta \frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\beta} \right) - \frac{m}{kT} a_\alpha (v_\alpha - u_\alpha). \quad (5) \end{aligned}$$

Но из уравнений (6.7) следует, что

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(nT^{-3/2}) &= -u_\alpha \frac{\partial}{\partial x_\alpha}(nT^{-3/2}), \\ \frac{\partial T}{\partial t} &= -u_\alpha \frac{\partial T}{\partial x_\alpha} - \frac{2}{3} T \frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\alpha}, \\ \frac{\partial u_i}{\partial t} &= -u_\beta \frac{\partial u_i}{\partial x_\beta} + a_i - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x_i}. \end{aligned}$$

Подставляя эти выражения для производных по времени в (5) и используя также соотношения

$$\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial x_i} &= kT \frac{\partial n}{\partial x_i} + kn \frac{\partial T}{\partial x_i}, \\ \frac{\partial}{\partial x_i}(nT^{-3/2}) &= T^{-3/2} \frac{\partial n}{\partial x_i} - \frac{3}{2} nT^{-5/2} \frac{\partial T}{\partial x_i}, \end{aligned}$$

находим уравнение (6.10). Легко также проверить, что правая часть (6.10) ортогональна к 1, U_i , U^2 и, следовательно, к функциям ψ_i .

5. См. гл. 10 книги С. Чепмена и Т. Каулинга [1], где получены явные выражения μ и κ для различных молекулярных моделей. Для реальной модели Максвелла μ и κ пропорциональны первой степени температуры. Для квазимаксвелловской модели полученная нами зависимость этих коэффициен-

тов $\sim T^{1/2}$ и обусловлена искусственным предположением, что безразмерная функция $F(\vartheta)$ не зависит от температуры.

6. См. гл. 7, 9 и 10 книги С. Чепмена и Т. Каулинга [1]. Результаты расчета с потенциалом (12.6) Леннарда — Джонса приведены в книге Дж. Гиршфельдера, Ч. Кертисса, Р. Берда [2] (см. гл. 8, § 4). См. также статьи Бэрнетта [Burnett D., Proc. London Math. Soc., **39**, 385; **40**, 382 (1935)].

В первом приближении в случае любого дифференциального сечения $I(g, \vartheta)$ предполагают, что функция φ есть линейная комбинация тех же самых функций ψ_{11m} и ψ_{02m} , которые входят в решение для модели Максвелла, т. е. предполагают, что

$$\varphi = \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_\mu} U_\mu \left(\alpha U^2 - \frac{5}{2} \right) \chi_1 + 2\alpha D_{\mu\nu} \left(U_\mu U_\nu - \frac{1}{3} \delta_{\mu\nu} U^2 \right) \chi_2, \quad (6)$$

где $\alpha = m/2kT$, и χ_1, χ_2 — постоянные. Отсюда плотность потока тепла

$$\begin{aligned} q_i &= \frac{m}{2} \int dU U_i U^2 f^{(0)} = \\ &= \frac{m}{2} n \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{3/2} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_\mu} \chi_1 \int dU U_i U_\mu U^2 \left(\alpha U^2 - \frac{5}{2} \right) e^{-\alpha U^2} = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x_i} \end{aligned}$$

и коэффициент теплопроводности

$$\kappa = - \frac{5k \pi^{3/2}}{4 \alpha^{5/2}} n \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{3/2} \chi_1. \quad (7)$$

Аналогично, с помощью второго члена правой части (6) получаем коэффициент вязкости

$$\mu = - \frac{m\pi^{3/2}}{2\alpha^{5/2}} n \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{3/2} \chi_2. \quad (8)$$

Конечно, функция φ , взятая в виде (6), может быть только приближенным решением интегрального уравнения Энского [см. уравнения (6.9) и (6.10)]:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_\mu} U_\mu \left(\alpha U^2 - \frac{5}{2} \right) + 2\alpha D_{\mu\nu} \left(U_\mu U_\nu - \frac{1}{3} \delta_{\mu\nu} U^2 \right) &= C(\varphi), \\ C(\varphi) &= n \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{3/2} \int dU_1 e^{-\alpha U_1^2} \int d\Omega g I(g, \vartheta) (\varphi' + \varphi'_1 - \varphi - \varphi_1), \end{aligned}$$

и для того, чтобы полностью определить решение вида (6), необходимо еще найти постоянные χ_1 и χ_2 . Мы потребуем, чтобы χ_1 и χ_2 были первыми коэффициентами разложения функции φ по собственным функциям ψ_{r1m} ($r = 1, 2, \dots$) и ψ_{r2m} ($r = 0, 1, 2, \dots$) для модели Максвелла. Тогда находим

$$\chi_1 = \frac{\int dU e^{-\alpha U^2} U_\mu U_\mu \left(\alpha U^2 - \frac{5}{2} \right)^2}{\int dU e^{-\alpha U^2} U_\mu \left(\alpha U^2 - \frac{5}{2} \right) C \left[U_\mu \left(\alpha U^2 - \frac{5}{2} \right) \right]}, \quad (9)$$

$$\chi_2 = \frac{\int dU e^{-\alpha U^2} \left(U_\mu U_\nu - \frac{1}{3} \delta_{\mu\nu} U^2 \right) \left(U_\mu U_\nu - \frac{1}{3} \delta_{\mu\nu} U^2 \right)}{\int dU e^{-\alpha U^2} \left(U_\mu U_\nu - \frac{1}{3} \delta_{\mu\nu} U^2 \right) C \left(U_\mu U_\nu - \frac{1}{3} \delta_{\mu\nu} U^2 \right)}. \quad (10)$$

Интегралы, входящие в (9) и (10), легко вычисляются. Рассмотрим, например, выражение для χ_1 . Числитель выражения (9) равен

$$4\pi \int_0^\infty dU U^4 \left(\alpha U^2 - \frac{5}{2} \right)^2 e^{-\alpha U^2} = \frac{15}{4} \frac{\pi^{3/2}}{\alpha^{5/2}}. \quad (11)$$

Знаменатель выражения (9) с помощью преобразования, использованного при выводе H -теоремы, можно записать в виде

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{4} n \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{3/2} \int \int dU dU_1 e^{-\alpha (U^2 + U_1^2)} \times \\ & \times \int d\Omega g I(g, \vartheta) \Delta \left[U_\mu \left(\alpha U^2 - \frac{5}{2} \right) \right] \Delta \left[U_\mu \left(\alpha U^2 - \frac{5}{2} \right) \right], \quad (12) \end{aligned}$$

где оператор Δ означает

$$\Delta(f(U)) \equiv f(U') + f(U_1') - f(U) - f(U_1).$$

Очевидно, что члены с множителем $5/2$ под знаком оператора Δ в (12) можно опустить вследствие законов сохранения. Введем теперь скорость центра масс

$$U_\mu = \frac{1}{2} (U + U_1) \equiv \frac{1}{2} (U' + U_1'),$$

тогда

$$\begin{aligned} U &= U_{\text{ц}} + \frac{1}{2} \mathbf{g}, & U' &= U_{\text{ц}} + \frac{1}{2} \mathbf{g}', \\ U_1 &= U_{\text{ц}} - \frac{1}{2} \mathbf{g}, & U'_1 &= U_{\text{ц}} - \frac{1}{2} \mathbf{g}', \\ U^2 + U_1^2 &= 2U_{\text{ц}}^2 + \frac{1}{2} g^2, & dU dU_1 &= dU_{\text{ц}} dg, \\ \Delta(U_i U^2) &= (U_{\text{ц}} \cdot \mathbf{g}') g'_i - (U_{\text{ц}} \cdot \mathbf{g}) g_i. \end{aligned}$$

Интеграл по $U_{\text{ц}}$ легко берется, и после интегрирования по направлениям вектора \mathbf{g} мы получаем вместо (12)

$$\begin{aligned} & -n \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \frac{\pi^{5/2}}{2^{5/2} \alpha^{1/2}} \int_0^{\infty} dg g^7 \times \\ & \times \exp\left(-\frac{\alpha}{2} g^2\right) \int d\Omega (1 - \cos^2 \vartheta) I(g, \vartheta). \quad (13) \end{aligned}$$

Мы проделали все упрощения, возможные при отсутствии каких-либо предположений о явном виде функции $I(g, \vartheta)$. Подставляя (11) и (13) в (9) и получающееся значение χ_1 в формулу (7) для коэффициента теплопроводности, имеем

$$\kappa = \frac{25}{16} c_v (\pi m k T)^{1/2} \frac{1}{\int_0^{\infty} dG G^7 e^{-G^2} Q(g)},$$

где

$$c_v = \frac{3k}{2m}, \quad G = g \left(\frac{m}{4kT}\right)^{1/2}$$

и $Q(g)$ — так называемое переносное сечение —

$$Q(g) = 2\pi \int_0^{\pi} d\vartheta I(g, \vartheta) \sin^3 \vartheta.$$

Аналогично вычисляются χ_2 и μ , и мы получаем

$$\mu = \frac{5}{8} (\pi m k T)^{1/2} \frac{1}{\int_0^{\infty} dG G^7 e^{-G^2} Q(g)}.$$

Таким образом, соотношение (6.18) будет справедливо в этом приближении.

7. Гильберт в работе по кинетической теории газов (Hilbert, Grundzüge einer Allgemeinen Theorie der Linearen Integralgleichungen, Leipzig, 1912, Ch. 22) говорит о *теореме* макроскопической причинности именно в таком смысле. Макроскопическая причинность означает, что состояние газа определено, если при $t = 0$ заданы распределения плотности, скорости и температуры. Поэтому, по нашему мнению, употребление слова „теорема“ ведет к недоразумениям, так как, очевидно, макроскопическая причинность является *условием*, которое налагается дополнительно и которому должно удовлетворять решение уравнения Больцмана. Слово „теорема“, кроме того, создает впечатление, что можно строго вывести макроскопическую причинность из метода Чепмена — Энскога, хотя это, разумеется, отнюдь и не так.

ГЛАВА VII

Кинетическая теория плотных газов

1. Введение. Проблема вывода кинетического уравнения Больцмана. Исходным вопросом, с которого началось развитие современной кинетической теории плотных газов, является вопрос о том, как вывести уравнение Больцмана из основной теоремы Лиувилля. Ввиду того что эта проблема все еще представляется спорной, позвольте мне прежде всего объяснить, почему *необходимо* выводить уравнение Больцмана.

Разумеется, тот способ, которым сам Больцман получил это уравнение и который был описан в гл. IV, является эвристическим, за что такой способ и подвергался критическому анализу. Основные возражения в кинетическом методе Больцмана вызывала главным образом *H*-теорема. Это было явным выражением чувства неудовлетворения от того, что, используя каким-то образом обратимые механические модели, Больцман тем не менее смог объяснить типично необратимое явление приближения к равновесию. Казалось даже, что здесь имеется какой-то обман! Я не буду обсуждать классические возражения Лошмидта и Цермело, так как ответ на них уже был дан в рамках статистического метода Больцмана и развившейся из него теории Больцмана — Гиббса. Однако эта теория оставляет совершенно без ответа вопрос о том, как кинетический метод вообще и уравнение Больцмана в особенности согласуются с общей теорией установления равновесия.

Кроме существования в этой теории, можно сказать, логической „щели“, имеются также очень веские практические причины, по которым было бы весьма полезно вывести уравнение Больцмана. Действительно, уравнение Больцмана применимо только к достаточно разреженным газам, когда можно учитывать *только парные столкновения* молекул.

Вследствие такого ограничения только парными столкновениями коэффициенты теплопроводности κ и вязкости μ не зависят от плотности газа. Качественно это можно объяснить тем, что при учете только двухчастичных столкновений молекул средняя длина свободного пробега λ будет обратно пропорциональна плотности числа частиц [т. е. $\lambda \sim (n\sigma)^{-1}$], и следовательно, во всех процессах переноса число переносимых частиц (пропорциональное n) и значение величины, переносимой каждой из этих частиц (пропорциональное λ , т. е. $1/n$), будут точно компенсировать друг друга, и результат не будет зависеть от n . Если же учесть тройные, четверные и т. д. столкновения частиц, то следует ожидать, что для средней длины свободного пробега мы получим выражение вида

$$\lambda \sim \frac{1}{n\sigma(1 + c_1n + c_2n^2 + \dots)}, \quad (7.1)$$

так как числа столкновений частиц сразу тройками, четверками и т. д., в которых принимает участие данная выделенная частица, будут, очевидно, пропорциональны величинам n^2 , n^3 и т. д. Указанная выше компенсация уже не будет точной, и следует ожидать, что для коэффициентов переноса получатся вириальные разложения следующего вида:

$$\begin{aligned} \mu &= \mu_0(T) + \mu_1(T)n + \mu_2(T)n^2 + \dots, \\ \kappa &= \kappa_0(T) + \kappa_1(T)n + \kappa_2(T)n^2 + \dots, \end{aligned} \quad (7.2)$$

где μ_0 и κ_0 — значения этих коэффициентов, даваемые теорией Чепмена — Энскага. Кроме того, следует ожидать, что при увеличении плотности *даже в случае одноатомных газов* появится так называемый второй коэффициент вязкости (или коэффициент объемной вязкости), который, по-видимому, будет пропорционален n^2 (т. е. числу виртуальных парных молекул). Имеется значительное количество экспериментальных сведений о зависимости κ , μ и коэффициента объемной вязкости от плотности для плотных газов, однако в настоящее время еще совершенно невозможно сопоставить эти сведения с теорией. В этой связи надо отметить разительный контраст с положением дел в теории равновесных неидеальных газов. Предполагаемые разложения (7.2) полностью ана-

логичны вириальному разложению уравнения состояния газа

$$\frac{pv}{kT} = 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \frac{D(T)}{v^3} + \dots \quad (7.3)$$

Действительно, уже было показано, что величины $B(T)$, $\mu_0(T)$ и $\chi_0(T)$ непосредственно связаны друг с другом, так как при их подсчете учитываются только парные взаимодействия. По аналогии следует ожидать, что третий вириальный коэффициент $C(T)$ должен быть связан с $\mu_1(T)$ и $\chi_1(T)$ и т. д. Однако в то время как нам *известны* явные выражения для вириальных коэффициентов $C(T)$, $D(T)$, ... и т. д. через потенциалы межмолекулярных сил, соответствующие выражения для вириальных коэффициентов переноса *совершенно неизвестны*.

Если вернуться к обсуждению уравнения Больцмана, то ясно, что для того, чтобы получить теорию вириальных разложений коэффициентов переноса, необходимо обобщить уравнение Больцмана, чтобы в нем были учтены тройные, четверные и т. д. столкновения частиц. К сожалению, не располагая больцмановской интуицией, совершенно не ясно (по крайней мере до сих пор!), каким образом это следует сделать. Именно это обстоятельство и вынудило снова исследовать вопрос — можно ли „вывести“ обычное уравнение Больцмана из более общих предпосылок таким способом, который позволял бы надеяться, что этот вывод можно будет обобщить впоследствии и на случай газов с большой плотностью.

В этой главе я изложу идеи и метод Боголюбова [1]. Следует сказать, что хотя эти идеи, по моему мнению, очень правдоподобны и хотя сам метод имеет по крайней мере то преимущество, что дает совершенно четкий рецепт обобщения уравнения Больцмана, ситуация *не* настолько проста, чтобы этот метод приводил к определенным результатам, которые были бы настолько очевидны физически или настолько полно согласовались бы с экспериментом, что всякие сомнения в справедливости этих идей были бы излишними. Этот вопрос еще остается открытым. Иные методы вывода уравнения Больцмана были предложены Кирквудом, Грином, Пригожиным и рядом других авторов [1]. Мне кажется, что все эти методы начинают сближаться друг с другом и, наверное, подтвердят справедливость идей Боголюбова. Тем не менее дальнейшее уяснение теории безусловно необходимо!

2. Цепочка уравнений Боголюбова*. Так как интуиция не может помочь нам в решении поставленной задачи, мы должны вернуться назад к рассмотрению уравнения Лиувилля, которое является, можно сказать, основным уравнением статистической механики. Рассмотрим снова нашу систему N частиц в сосуде объемом V , причем будем считать, что силы взаимодействия между частицами известны. Состояние системы описывается функцией распределения вероятности в Γ -пространстве

$$D_N(x_1, x_2, \dots, x_N, t)$$

где $x_i \equiv (r_i, p_i)$ означает координаты и импульс i -й частицы (ее фазу). Функция распределения вероятности нормирована на единицу

$$\int \dots \int dx_1 \dots dx_N D_N(x_1, x_2, \dots, x_N, t) = 1. \quad (7.4)$$

Если частицы газа тождественны, функция D_N будет симметричной функцией переменных (x_1, x_2, \dots, x_N) . Изменение функции D_N в зависимости от времени описывается уравнением Лиувилля

$$\frac{\partial D_N}{\partial t} = \{H_N, D_N\} \equiv \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial H_N}{\partial r_i} \frac{\partial D_N}{\partial p_i} - \frac{\partial H_N}{\partial p_i} \frac{\partial D_N}{\partial r_i} \right), \quad (7.5)$$

где

$$H_N = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m} + U(r_i) \right] + \sum_{i < j} \Phi(|r_i - r_j|). \quad (7.6)$$

Здесь $U(r_i)$ — потенциал стенок сосуда (предполагается, что других внешних полей нет). Потенциал взаимодействия частиц $\Phi(|r_i - r_j|)$ имеет вид обычного потенциала межмолекулярных сил, который мы уже обсуждали в гл. I.

* Эти уравнения авторы книги называют The B—V—G—K—Y hierarchy — иерархией уравнений Боголюбова — Борна — Грина — Кирквуда — Ивона. В соответствии с принятой в русской научной литературе терминологией мы будем использовать приведенное в данном заголовке название. — *Прим. ред.*

Вместо скобок Пуассона в уравнении (7.5) удобно ввести оператор Гамильтона

$$\mathcal{H}_N(x_1, \dots, x_N) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i}{m} \frac{\partial}{\partial r_i} - \sum_{i < j} \Theta_{ij},$$

$$\Theta_{ij} = \frac{\partial \Phi_{ij}}{\partial r_i} \frac{\partial}{\partial p_i} + \frac{\partial \Phi_{ij}}{\partial r_j} \frac{\partial}{\partial p_j}, \quad (7.7)$$

с помощью которого уравнение (7.5) можно записать в виде

$$\frac{\partial D_N}{\partial t} = - \mathcal{H}_N D_N. \quad (7.8)$$

Заметим, что в уравнении (7.8) мы опустили потенциал стенок сосуда, и поэтому уравнение (7.8) будет справедливо, строго говоря, только для частиц, находящихся внутри объема V . В дальнейшем нас будет интересовать предельный случай

$$N \rightarrow \infty, \quad V \rightarrow \infty, \quad v = \frac{V}{N} = \text{const},$$

когда влияние стенок сосуда совершенно несущественно, и мы можем использовать уравнение (7.8). Введем s -частичные функции распределения

$$F_s(x_1, \dots, x_s, t) = V^s \int \dots \int D_N dx_{s+1} \dots dx_N. \quad (7.9)$$

Интегрируя уравнение (7.8) по x_{s+1}, \dots, x_N и умножая на V^s , получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_s}{\partial t} + \mathcal{H}_s F_s = V^s \int \dots \int dx_{s+1} \dots dx_N \times \\ \times \left\{ - \sum_{i=s+1}^N \frac{p_i}{m} \frac{\partial}{\partial r_i} + \sum_{i < s; s+1 \leq j \leq N} \Theta_{ij} + \right. \\ \left. + \sum_{s+1 \leq k < l} \Theta_{kl} \right\} D_N(x_1, \dots, x_N, t). \end{aligned}$$

Предполагается, что функция D_N убывает достаточно быстро при больших p_i и r_i . Поэтому первый и третий члены в фигурных скобках при интегрировании дадут нуль. Оста-

вшедший второй член при учете свойств симметрии функции D_N можно записать в виде

$$\begin{aligned} V^s (N-s) \sum_{i=1}^s \int dx_{s+1} \Theta_{i, s+1} \int dx_{s+2} \dots dx_N D_N = \\ = \frac{N-s}{V} \sum_{i=1}^s \int dx_{s+1} \Theta_{i, s+1} F_{s+1}(x_1, \dots, x_{s+1}, t). \end{aligned}$$

И, наконец, совершая предельный переход $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, $v = V/N = \text{const}$ при фиксированном s , получаем уравнение для s -частичной функции распределения

$$\frac{\partial F_s}{\partial t} + \mathcal{H}_s F_s = \frac{1}{v} \int dx_{s+1} \sum_{i=1}^s \Theta_{i, s+1} F_{s+1}. \quad (7.10)$$

Таким образом, мы получили систему зацепляющихся уравнений („иерархию“ уравнений) для функций распределения F_s ($s = 1, 2, \dots$), которую мы назовем цепочкой уравнений Боголюбова [2].

Нас будут особенно интересовать функции распределения F_s для случаев $s = 1$ и $s = 2$. Запишем в явном виде уравнения для этих функций:

$$\frac{\partial F_1}{\partial t} + \frac{p_1}{m} \frac{\partial F_1}{\partial r_1} = \frac{1}{v} \int dx_2 \Theta_{12} F_2(x_1, x_2, t), \quad (7.11a)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_2}{\partial t} + \left(\frac{p_1}{m} \frac{\partial}{\partial r_1} + \frac{p_2}{m} \frac{\partial}{\partial r_2} - \Theta_{12} \right) F_2 = \\ = \frac{1}{v} \int dx_3 (\Theta_{13} + \Theta_{23}) F_3(x_1, x_2, x_3, t). \quad (7.11b) \end{aligned}$$

Надо отметить, что в уравнении (7.11a) уже чувствуется что-то похожее на уравнение Больцмана, хотя, разумеется, связь (7.11a) с уравнением Больцмана еще далеко не ясна.

3. Идеи Боголюбова. Уравнение Лиувилля (7.5), или эквивалентная ему цепочка уравнений (7.10), имеет механическую природу, т. е. если мы знаем функцию $D_N(0)$ в момент времени $t = 0$, то можем с помощью уравнения (7.5) в принципе определить функцию D_N для любого последующего момента времени. Но откуда мы возьмем функцию $D_N(0)$? Выход из этого затруднения, как мне кажется, заключается

в том, что нас интересуют только те явления, которые вообще *не зависят* от явного вида функции $D_N(0)$, или, точнее говоря, зависят только от нескольких средних значений, найденных с помощью функции $D_N(0)$. Прежде чем заниматься этим вопросом, рассмотрим основные процессы релаксации в нашей системе и соответствующие им времена релаксации. Мы имеем:

а) время *самого* столкновения (взаимодействия) $\tau \sim r_0/v_{\text{ср}}$, где r_0 — радиус действия межмолекулярных сил, которые мы теперь будем считать силами *только отталкивания*, $v_{\text{ср}}$ — некоторая средняя тепловая скорость частицы;

б) среднее время *между* столкновениями $t_0 = \lambda/v_{\text{ср}}$, где λ — средняя длина свободного пробега;

в) время макроскопической релаксации $T_0 = L/V_0$, где L — некоторая макроскопическая длина, $V_0 \approx v_{\text{ср}}$ — скорость звука.

В обычных условиях, когда макроскопические величины меняются медленно и газ *не очень* плотный (исключая, таким образом, жидкости, для которых $r_0 \approx \lambda$), мы получим

$$\tau \ll t_0 \ll T_0. \quad (7.12)$$

Далее Боголюбов исходит из следующих соображений. Можно ожидать, что *какой бы ни была* начальная функция $D_N(0)$, спустя время начальной хаотизации (порядка τ), система достигнет состояния (Боголюбов называет этот этап *кинетическим этапом* в процессе установления полного равновесия), в котором вся последующая временная эволюция состояния газа определяется *полностью* зависимостью от времени функции распределения $F_1(x, t)$, причем эта зависимость характеризуется уравнением вида

$$\frac{\partial F_1}{\partial t} = A(x | F_1), \quad (7.13)$$

где величина A зависит от F_1 функционально, но *не зависит* явно от времени. Все функции распределения F_s более высокого порядка зависят от времени *только* следующим образом:

$$F_s = F_s(x_1, \dots, x_s | F_1), \quad (s \geq 2), \quad (7.14)$$

т. е. только через функциональный аргумент F_1 .

Сделаем несколько замечаний.

а. Уравнение (7.13) и формула (7.14) представляют *сокращенный* способ описания состояния газа, который вполне аналогичен методу Чепмена — Энскога, используемому для решения уравнения Больцмана при описании второго, или *гидродинамического* этапа в процессе установления полного равновесия в системе. Так, уравнение (7.13) аналогично по смыслу гидродинамическим уравнениям (6.22), а зависимость (7.14) — решению уравнения Больцмана (6.21), которое мы рассматривали в предыдущей главе.

б. На гидродинамическом этапе это сокращение способа описания связано с разложением соответствующих величин в ряд по параметру однородности $\theta \approx t_0/T_0$. На кинетическом же этапе сокращение способа описания связано с разложением по степеням $1/\nu$ (вириальное разложение). Боголюбов полагает:

$$A(x | F_1) = A^{(0)}(x | F_1) + \frac{1}{\nu} A^{(1)}(x | F_1) + \\ + \frac{1}{\nu^2} A^{(2)}(x | F_1) + \dots \quad (7.15)$$

и

$$F_s = F_s^{(0)}(x_1, \dots, x_s | F_1) + \frac{1}{\nu} F_s^{(1)}(x_1, \dots, x_s | F_1) + \dots \quad (7.16)$$

Надо отметить, что безразмерный параметр разложений (7.15) и (7.16) будет величиной порядка $r_0^3/\nu = r_0^3 n = r_0/\lambda$, так как $\lambda \sim 1/(nr_0^2)$. Следовательно, так же как и на гидродинамическом этапе, параметр разложения можно рассматривать как отношение τ/t_0 , т. е. отношение двух соответствующих времен релаксации. Однако практически удобнее использовать в качестве параметра разложения величину $1/\nu$.

в. На кинетическом этапе функция F_1 является основной „секулярной“ переменной, которая управляет временной эволюцией системы, так как межмолекулярные силы не влияют на F_1 непосредственно. Только при $s \geq 2$ член $\mathcal{H}_s F_s$ в уравнении (7.10) будет содержать потенциал межмолекулярных сил, так что F_s ($s \geq 2$) будет быстро меняться за время порядка τ , в то время как F_1 остается постоянной. На гидродинамическом этапе можно считать макроскопические функции ρ , u и T интегралами движения в течение времени t_0 ;

в этом же смысле на кинетическом этапе в течение времени τ можно считать интегралом движения функцию F_1 .

г. Связь идей Боголюбова с общей теорией Больцмана — Гиббса приближения к равновесию, я полагаю, очевидна. Сокращение способа описания состояния системы аналогично описанию состояния с помощью макроскопических переменных y_1, y_2, \dots . Однако в данном случае выбор функции F_1 определяется самой системой, а не неким макроскопическим наблюдателем, и, таким образом, получается замкнутое описание состояния с помощью кинетического уравнения (7.13).

Разумеется, все указанное выше является пока только лишь программой работы. Мы приступим сейчас к ее выполнению и увидим, какие при этом возникают трудности.

4. Определение функционалов $F_s^{(l)}$. Подставляя вириальное разложение (7.16) для случая $s = 2$ в уравнение (7.11a), мы получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_1}{\partial t} + \frac{p_1}{m} \frac{\partial F_1}{\partial r_1} = & \frac{1}{v} \int dx_2 \Theta_{12} F_2^{(0)}(x_1, x_2 | F_1) + \\ & + \frac{1}{v^2} \int dx_2 \Theta_{12} F_2^{(1)}(x_1, x_2 | F_1) + \dots \end{aligned}$$

Сравнивая с кинетическим уравнением (7.13) и используя вириальное разложение (7.15) для $A(x | F_1)$, находим

$$A^{(0)}(x_1 | F_1) = - \frac{p_1}{m} \frac{\partial F_1}{\partial r_1} = - \mathcal{H}_1 F_1, \quad (7.17a)$$

$$A^{(1)}(x_1 | F_1) = \int dx_2 \Theta_{12} F_2^{(0)}(x_1, x_2 | F_1) \quad (7.17b)$$

и в общем случае имеем

$$A^{(l)}(x_1 | F_1) = \int dx_2 \Theta_{12} F_2^{(l-1)}(x_1, x_2 | F_1). \quad (7.17b)$$

При $s \geq 2$ функции F_s зависят от времени только через функциональный аргумент F_1 , поэтому производные по времени от F_s можно выразить через F_1 с помощью кинетического уравнения (7.13). Действительно, для любого функционала $\psi(x_1, x_2, \dots | F_1)$, который зависит от времени только через функцию F_1 , производная $\partial\psi/\partial t$ может быть выражена как некоторый другой функционал от F_1 , если формально образовать производную по времени от ψ и затем

заменить везде производную $\partial F_1/\partial t$ на величину $A(x|F_1)$. Если, кроме того, использовать вириальное разложение (7.15) для $A(x|F_1)$, то, очевидно, можно записать

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi(x_1, x_2, \dots | F_1) = D^{(0)}\psi + \frac{1}{v} D^{(1)}\psi + \dots \quad (7.18)$$

Здесь формальный оператор $D^{(l)}$ есть оператор образования производной по t от функции ψ с последующей заменой $\partial F_1/\partial t$ всюду на величину $A^{(l)}(x|F_1)$. Конечно, аргумент x величины $A^{(l)}(x|F_1)$ и функции $\partial F_1/\partial t$ должен совпадать. Таким образом, подставляя вириальное разложение (7.16) для функций F_s в цепочку уравнений (7.10) при $s > 2$ и приравнивая члены при одинаковых степенях $1/v$, получаем

$$D^{(0)}F_s^{(0)} + \mathcal{H}_s F_s^{(0)} = 0 \quad (7.19a)$$

и при $l \geq 1$

$$\begin{aligned} D^{(0)}F_s^{(l)} + \mathcal{H}_s F_s^{(l)} = \\ = - \sum_{j=1}^l D^{(j)}F_s^{(l-j)} + \int dx_{s+1} \sum_{i=1}^s \Theta_{i,s+1} F_{s+1}^{(l-1)}. \end{aligned} \quad (7.19b)$$

Уравнения (7.19a), (7.19b) и (7.17) являются функциональными уравнениями для $F_s^{(l)}$, если предположить, что F_1 есть данная, вообще говоря, произвольная функция. Предположим, что мы определили из (7.19a) функцию $F_s^{(0)}$ (в особенности важно найти $F_2^{(0)}$). Тогда мы можем из уравнения (7.17b) найти $A^{(1)}$. Это в свою очередь позволит нам найти $D^{(1)}F_s^{(0)}$ и с помощью (7.19b) при $l=1$ — функцию $F_s^{(1)}$, которая определит $A^{(2)}$ и т. д.

Теперь нам надо обсудить, в каком смысле функциональные уравнения (7.19) определяют функционалы $F_s^{(l)}$. Поэтому мы предположим, что правые части уравнений (7.19) являются известными функционалами F_1 , и попытаемся найти $F_s^{(l)}$.

Для решения функционального уравнения вида

$$D^{(0)}F_s^{(l)} + \mathcal{H}_s F_s^{(l)} = \psi_s^{(l)}(x_1, \dots, x_s | F_1), \quad (7.20)$$

где $\psi_s^{(l)}$ — известный функционал от F_1 , Боголюбов применяет следующий прием, связанный с заменой формального опера-

тора $D^{(0)}$ обычной производной по вспомогательной переменной τ . Он вводит для совокупности k частиц *оператор сдвига во времени* на интервал τ

$$S_k(x_1, \dots, x_k, \tau) = \exp\{\tau \mathcal{H}_k(x_1, \dots, x_k)\}, \quad (7.21)$$

который действует следующим образом. Если в некоторый момент времени координаты i -й частицы имели значения (r_i, p_i) , то спустя время τ вследствие смещения за это время *всех* k частиц в $6k$ -мерном фазовом пространстве, обусловленного их взаимодействием друг с другом, они будут иметь значения $S_k(\tau)r_i$; $S_k(\tau)p_i$, т. е. будут функцией координат (x_1, \dots, x_k) *всех* k частиц, хотя обычно мы не будем явно указывать на это. Если $\chi(x_1, \dots, x_k)$ — произвольная функция фаз k частиц, то

$$\begin{aligned} S_k(\tau)\chi(x_1, \dots, x_k) &= \\ &= \chi(S_k(\tau)x_1, S_k(\tau)x_2, \dots, S_k(\tau)x_k). \end{aligned} \quad (7.22)$$

Ясно, что операторы $S_k(\tau)$ образуют аддитивную однопараметрическую абелеву группу

$$\begin{aligned} S_k(\tau_1)S_k(\tau_2) &= S_k(\tau_1 + \tau_2), \\ S_k(-\tau)S_k(\tau) &= 1, \\ S_k(0) &= 1. \end{aligned}$$

В частности,

$$S_1(\tau)\chi(x; t) = e^{\tau \mathcal{H}_1}\chi(x, t) = \chi\left(r + \frac{p}{m}\tau, p, t\right). \quad (7.23)$$

Прежде чем заменить формальный оператор $D^{(0)}$, входящий в уравнение (7.19а), на обычную производную по переменной τ , заметим, что, используя соотношение (7.17а) для $A^{(0)}$, имеем

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} S_1(\tau)F_1(x, t) &= \mathcal{H}_1 e^{\tau \mathcal{H}_1} F_1 = \mathcal{H}_1 S_1(\tau)F_1 = \\ &= -A^{(0)}(x|S_1(\tau)F_1). \end{aligned} \quad (7.24)$$

Отсюда и из определения оператора $D^{(0)}$ следует:

$$\begin{aligned} D^{(0)}F_s^{(l)}(x_1, \dots, x_s|S_1(\tau)F_1) &= \\ &= -\frac{\partial}{\partial \tau} F_s^{(l)}(x_1, \dots, x_s|S_1(\tau)F_1). \end{aligned} \quad (7.25)$$

Так как в уравнении (7.20) функция $F_1(x, t)$ произвольна, можно заменить ее на $S_1(\tau)F_1$ и, используя (7.25), найти, что уравнение (7.20) эквивалентно дифференциальному уравнению

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_s^{(l)}(x_1, \dots, x_s | S_1(\tau)F_1)}{\partial \tau} - \mathcal{H}_s F_s^{(l)}(x_1, \dots, x_s | S_1(\tau)F_1) = \\ = -\psi_s^{(l)}(x_1, \dots, x_s | S_1(\tau)F_1). \end{aligned} \quad (7.26)$$

Итак, не делая пока никаких допущений, мы преобразовали функциональное уравнение (7.20) в обычное дифференциальное уравнение (7.26), исследовать которое, конечно, значительно проще. Однако теперь ясно, что для того, чтобы найти $F_s^{(l)}$ из уравнения (7.26), необходимо иметь еще дополнительные сведения, т. е. требуется задать некоторого типа *начальные* или *граничные* условия. Боголюбов вводит следующее *предположение*. Для любого из функционалов F_s ($s \geq 2$) должно выполняться условие

$$\begin{aligned} \lim_{\tau \rightarrow \infty} S_s(-\tau)F_s(x_1, \dots, x_s | S_1(\tau)F_1) = \\ = \lim_{\tau \rightarrow \infty} S_s(-\tau) \prod_{i=1}^s S_1(\tau)F_1(x_i, t). \end{aligned} \quad (7.27)$$

Необходимо подчеркнуть, что это предположение играет фундаментальную роль во всем излагаемом методе. Смысл этого условия легче всего понять, если рассмотреть пространственно однородный случай. В этом случае [см. уравнение (7.23)] можно опустить оператор $S_1(\tau)$, и тогда условие (7.27) примет вид

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} S_s(-\tau)F_s = \lim_{\tau \rightarrow \infty} S_s(-\tau) \prod_{i=1}^s F_1(p_i, t).$$

Таким образом, мы предполагаем, что импульсы s частиц в отдаленном прошлом, когда частицы вследствие наличия сил отталкивания между ними находились очень далеко друг от друга, были независимыми, так что функция F_s являлась произведением функций F_1 . Конечно, такое предположение отнюдь *не* очевидно! Например, можно было бы представить себе, что это условие независимости будет справедливо и для будущего системы, т. е. при $\tau \rightarrow -\infty$. Однако мы скоро увидим, что это предположение неприемлемо, так как из него следует такое уравнение Больцмана, в интегральном члене

которого слагаемые, соответствующие приросту и убыли числа частиц в рассматриваемом фазовом объеме, переставлены местами и для которого H -функция возрастает вместо того, чтобы уменьшаться. Таким образом, задав граничное условие (7.27), мы тем самым *выбираем* подходящие необратимые решения вида (7.13) и (7.14) цепочки уравнений Боголюбова (7.10). Почему в данном случае необходимо накладывать такое условие, в то время как в соответствующем методе Чепмена — Энскога нет необходимости в аналогичных условиях? Я полагаю, это происходит потому, что само по себе уравнение Больцмана уже является „необратимым“, в то время как в уравнении Лиувилля (или в эквивалентной ему цепочке уравнений Боголюбова) необходимо еще *выбрать* определенное направление времени [8].

Посмотрим теперь, используя граничное условие (7.27), каким образом можно определить функционалы $F_s^{(l)}$. Прежде всего из вириального разложения (7.16) для F_s следует, что условие (7.27) означает

$$\begin{aligned} \lim_{\tau \rightarrow \infty} S_s(-\tau) F_s^{(0)}(x_1, \dots, x_s | S_1(\tau) F_1) = \\ = \lim_{\tau \rightarrow \infty} S_s(-\tau) \prod_{i=1}^s S_1(\tau) F_1(x_i, t), \end{aligned} \quad (7.28a)$$

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} S_s(-\tau) F_s^{(l)}(x_1, \dots, x_s | S_1(\tau) F_1) = 0 \quad (l \neq 0). \quad (7.28b)$$

Рассмотрим уравнение (7.26) в случае $l=0$. Тогда его правая часть $\psi^{(0)}=0$ [см. уравнение (7.19a)] и мы получаем „решение“ уравнения (7.26) в виде

$$F_s^{(0)}(x_1, \dots, x_s | S_1(\tau) F_1) = S_s(\tau) F_s^{(0)}(x_1, \dots, x_s | F_1),$$

или

$$F_s^{(0)}(x_1, \dots, x_s | F_1) = S_s(-\tau) F_s^{(0)}(x_1, \dots, x_s | S_1(\tau) F_1).$$

Здесь левая часть не зависит от τ , так что можно перейти к пределу $\tau \rightarrow \infty$ и с учетом граничного условия (7.28a) получить

$$F_s^{(0)}(x_1, \dots, x_s | F_1) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} S_s(-\tau) \prod_{i=1}^s S_1(\tau) F_1(x_i, t). \quad (7.29)$$

Аналогично можно найти из уравнения (7.26) и функции $F_s^{(l)}$ для $l > 0$. Из формального общего „решения“ уравнения (7.26) следует

$$F_s^{(l)}(x_1, \dots, x_s | F_1) = S_s(-\tau) F_s^{(l)}(x_1, \dots, x_s | S_1(\tau) F_1) + \int_0^\tau d\tau_1 S_s(-\tau_1) \psi_s^{(l)}(x_1, \dots, x_s | S_1(\tau_1) F_1).$$

Переходя к пределу $\tau \rightarrow \infty$ с учетом граничного условия (7.28б), получаем, что первый член в правой части обращается в нуль, поэтому

$$F_s^{(l)}(x_1, \dots, x_s | F_1) = \int_0^\infty d\tau_1 S_s(-\tau_1) \psi_s^{(l)}(x_1, \dots, x_s | S_1(\tau_1) F_1). \quad (7.30)$$

С помощью соотношений (7.29) и (7.30) можно последовательно определить все функционалы $F_s^{(l)}$ из основных уравнений (7.19).

5. Кинетическое уравнение. Выпишем, согласно нашему методу, несколько первых членов в кинетическом уравнении. Введем для упрощения записи обозначение комбинаций операторов сдвига во времени, которые у нас встречаются все время:

$$\mathcal{S}_s(x_1, \dots, x_s) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} S_s(x_1, \dots, x_s; -\tau) \prod_{i=1}^s S_1(x_i, \tau). \quad (7.31)$$

Соотношение (7.29) тогда примет вид

$$F_2^{(0)}(x_1, x_2 | F_1) = \mathcal{S}_2(x_1, x_2) F_1(x_1, t) F_1(x_2, t).$$

Подставляя это выражение в (7.17б), получаем

$$A^{(1)}(x_1 | F_1) = \int dx_2 \Theta_{12} \mathcal{S}_2 F_1(x_1, t) F_1(x_2, t) = \int \int d\zeta_1 d\zeta_2 F_1(\zeta_1, t) F_1(\zeta_2, t) \Omega_2(x_1 | \zeta_1, \zeta_2), \quad (7.32)$$

где

$$\Omega_2(x_1 | \zeta_1, \zeta_2) = \int dx_2 \Theta_{12} \mathcal{S}_2(x_1, x_2) \delta(x_1 - \zeta_1) \delta(x_2 - \zeta_2). \quad (7.33)$$

Здесь $\zeta_i \equiv (\xi_i, \eta_i)$ обозначает то же самое, что и $x_i \equiv (r_i, p_i)$.

Очевидно, что два варианта записи (7.32) эквивалентны, если учесть выражение (7.33) для Ω_2 . Запись величины $A^{(1)}$ в виде (7.32) позволяет разделить зависимость от функции распределения F_1 и зависимость от механики двухчастичных взаимодействий, которая содержится целиком в функции Ω_2 .

Далее, для определения величины $A^{(2)}(x_1|F_1)$ нам необходимо сначала отыскать $F_2^{(1)}$, или, иными словами, мы должны, согласно формуле (7.30), построить функционал $\psi_2^{(1)}$. Используя (7.29), первое равенство в (7.32) и определение оператора $D^{(1)}$, получаем

$$\begin{aligned} D^{(1)}F_2^{(0)}(x_1, x_2|F_1) &= \\ &= \mathcal{S}_2\{F_1(x_1, t)A^{(1)}(x_2|F_1) + A^{(1)}(x_1|F_1)F_1(x_2, t)\} = \\ &= \mathcal{S}_2(1, 2) \int dx_3 \{\Theta_{13}\mathcal{S}_2(1, 3) + \Theta_{23}\mathcal{S}_2(2, 3)\} \prod_{l=1}^3 F_1(x_l, t). \end{aligned}$$

Здесь мы опустили символы x в аргументах операторов \mathcal{S}_2 , сохранив только их нумерацию. Далее, в соответствии с (7.19б) нам необходим также функционал $F_3^{(0)}$, который, согласно (7.29), равен

$$F_3^{(0)}(x_1, x_2, x_3|F_1) = \mathcal{S}_3(1, 2, 3) \prod_{l=1}^3 F_1(x_l, t).$$

В итоге имеем

$$\begin{aligned} \psi_2^{(1)}(x_1, x_2|F_1) &= \int dx_3 [(\Theta_{13} + \Theta_{23})\mathcal{S}_3(1, 2, 3) - \\ &- \mathcal{S}_2(1, 2) \{\Theta_{13}\mathcal{S}_2(1, 3) + \Theta_{23}\mathcal{S}_2(2, 3)\}] \prod_{l=1}^3 F_1(x_l, t). \end{aligned} \quad (7.34)$$

Подставляя выражение (7.34) в правую часть (7.30) при $l=1$, $s=2$, получаем $F_2^{(1)}(x_1, x_2|F_1)$ и с помощью (7.17) находим $A^{(2)}$. Надо отметить, что $\psi_2^{(1)}$ и, следовательно, $F_2^{(1)}$ являются симметричными функциями x_1, x_2 . Разделяя так же, как и в формуле (7.32), зависимость от функции распреде-

ления F_1 и зависимость от динамики трехчастичных столкновений, получаем

$$A^{(2)}(x_1|F_1) = \int \int \int d\zeta_1 d\zeta_2 d\zeta_3 \prod_{i=1}^3 F_1(\zeta_i, t) \Omega_3(x_1|\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3), \quad (7.35)$$

$$\begin{aligned} \Omega_3(x_1|\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3) = & \int dx_2 \Theta_{12} \int_0^\infty d\tau S_2(1, 2, -\tau) \times \\ & \times \int dx_3 [(\Theta_{13} + \Theta_{23}) \mathcal{S}_3(1, 2, 3) - \mathcal{S}_2(1, 2) \times \\ & \times \{\Theta_{13} \mathcal{S}_2(1, 3) + \Theta_{23} \mathcal{S}_2(2, 3)\}] \times \\ & \times \prod_{i=1}^3 S_1(x_i, \tau) \delta(x_i - \zeta_i). \end{aligned} \quad (7.36)$$

Я полагаю, что мы уже достаточно убедительно продемонстрировали, как работает метод последовательных приближений и как можно определить последовательно функционалы $F_s^{(l)}$ и $A^{(k)}$. В частности, мы получаем кинетическое уравнение в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_1}{\partial t} + \frac{p_1}{m} \frac{\partial F_1}{\partial r_1} = & \frac{1}{v} \int \int d\zeta_1 d\zeta_2 \Omega_2(x_1|\zeta_1, \zeta_2) F_1(\zeta_1, t) F_1(\zeta_2, t) + \\ & + \frac{1}{v^2} \int \int \int d\zeta_1 d\zeta_2 d\zeta_3 \Omega_3(x_1|\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3) \prod_{i=1}^3 F_1(\zeta_i, t) + \dots \end{aligned} \quad (7.37)$$

Здесь учтены явно эффекты парных, тройных и т. д. взаимодействий частиц.

Теперь я оставляю развиваемый формализм и попытаюсь выяснить, имеют ли смысл полученные результаты!

6. Обсуждение кинетического уравнения. Следует ожидать, что кинетическое уравнение должно удовлетворять ряду требований.

а. Прежде всего следует ожидать, что первый член в правой части уравнения (7.37) эквивалентен интегралу столкновений Больцмана. Я покажу, следуя Боголюбову, что это действительно так в случае *пространственно однородных систем*.

В пространственно однородном случае функция F_1 зависит только от \mathbf{p} и t и можно опустить в \mathcal{S}_2 операторы S_1 . Оператор $S_2(-\tau)$, который действует на \mathbf{p}_1 или \mathbf{p}_2 , включает только относительную координату $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$, и поэтому легко видеть из первой формулы (7.32), что функционал $A^{(1)}$ принимает вид

$$A^{(1)}(\mathbf{p}_1 | F_1) = \int d\mathbf{r}_{12} \int d\mathbf{p}_2 \Theta_{12} F_1(\mathbf{P}_1^{(2)}, t) F_1(\mathbf{P}_2^{(2)}, t), \quad (7.38)$$

где

$$\mathbf{P}_i^{(2)} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} S_2(x_1, x_2, -\tau) \mathbf{p}_i, \quad i = 1, 2$$

— постоянные начальные импульсы в двухчастичных столкновениях, которые определяются гамильтонианом H_2 , приводящим координаты частиц к значениям x_1, x_2 при $t = 0$. Импульсы $\mathbf{P}_i^{(2)}$ будут функциями $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{r}_{12}$. Гамильтониан H_2 выражается через импульсы $\mathbf{P}_i^{(2)}$ следующим образом:

$$H_2 = \frac{1}{2m} (\mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2) + \Phi_{12} = \frac{1}{2m} \{(\mathbf{P}_1^{(2)})^2 + (\mathbf{P}_2^{(2)})^2\},$$

и поэтому

$$\{H_2, F_1(\mathbf{P}_1^{(2)}, t) F_1(\mathbf{P}_2^{(2)}, t)\} = 0. \quad (7.39)$$

Ясно, что соотношение (7.39) будет иметь место и тогда, когда гамильтониан H_2 записан как функция x_1, x_2 , так как преобразование от x_1, x_2 к $\mathbf{P}_i^{(2)}$ является контактным преобразованием, а скобки Пуассона инвариантны относительно таких преобразований. Соотношение (7.39), записанное в переменных x_1, x_2 , имеет вид

$$\Theta_{12} F_1(\mathbf{P}_1^{(2)}, t) F_1(\mathbf{P}_2^{(2)}, t) = \frac{\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{12}} F_1(\mathbf{P}_1^{(2)}, t) F_1(\mathbf{P}_2^{(2)}, t).$$

Подставляя это выражение в (7.38) и используя при взятии интеграла по \mathbf{r}_{12} цилиндрические координаты с осью вдоль направления относительной скорости $\mathbf{g} = (\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1)/m$, получаем из (7.38)

$$A^{(1)}(\mathbf{p}_1 | F_1) = \int d\mathbf{p}_2 \int_0^\infty \int_0^{2\pi} g b db d\varepsilon \int_{-\infty}^{+\infty} dl \frac{\partial}{\partial l} F_1(\mathbf{P}_1^{(2)}, t) F_1(\mathbf{P}_2^{(2)}, t), \quad (7.40)$$

где (l, b, ϵ) — наши цилиндрические координаты: l — координата вдоль оси, ϵ — полярный угол и b — радиус в плоскости, перпендикулярной оси. Интеграл по dl легко берется. Так как при $l \rightarrow -\infty$ две наши частицы находятся вне их сфер действия и так как оператор $S_2(-\tau)$ не сближает их, то

$$\lim_{l \rightarrow -\infty} P_i^{(2)} = p_i, \quad i = 1, 2.$$

С другой стороны, при $l \rightarrow +\infty$, хотя частицы также находятся вне их сфер действия, оператор $S_2(x_1, x_2, -\tau)$ при $\tau \rightarrow \infty$ обязательно приведет их к столкновению, и поэтому

$$\lim_{l \rightarrow +\infty} P_i^{(2)} = p'_i, \quad i = 1, 2,$$

где p'_i — импульсы после столкновения $(p'_1, p'_2) \rightarrow (p_1, p_2)$. Если ввести дифференциальное сечение рассеяния $I(g, \vartheta)$, определяемое формулой

$$b db d\epsilon = I(g, \vartheta) d\Omega,$$

то функционал (7.40) примет вид

$$\begin{aligned} A^{(1)}(p_1 | F_1) &= \\ &= \int dp_2 \int d\Omega g I(g, \vartheta) [F_1(p'_1, t) F_1(p'_2, t) - F_1(p_1, t) F_1(p_2, t)], \end{aligned}$$

т. е. будет равен интегралу столкновений Больцмана.

Для пространственно *неоднородных* систем такого доказательства провести нельзя, и в этом случае интеграл столкновений Больцмана будет только аппроксимацией функционала $A^{(1)}(x | F_1)$. В некотором смысле это является удовлетворительным результатом, так как при интуитивном выводе уравнения Больцмана употреблялись некоторые предположения об однородности. Например, пренебрегалось различием координат сталкивающихся частиц. Предполагалось также, что изменения функции распределения F_1 в зависимости от времени, обусловленные имеющимися потоками и столкновениями, являются строго аддитивными и не влияют друг на друга. Ясно, что оба эти предположения будут справедливыми, только если изменения функции F_1 в пространстве незначительны. Поэтому хорошо, что метод Боголюбова приводит к более общей форме оператора двухчастичных столкновений.

б. Функционалы столкновений $A^{(1)}$, $A^{(2)}$, ... должны обладать *групповым свойством*, а именно они должны обращаться в нуль, если частицы *не* участвуют в двухчастичных, трехчастичных, ... столкновениях. Для функционала $A^{(1)}$ это требование является очевидным, так как, если две частицы находятся вне их сфер действия, то оператор Θ_{12} , действуя на Ω_2 , даст нуль, и, следовательно, $A^{(1)}$ также будет равно нулю [см. формулу (7.33)]. Это требование выполняется и для функционала $A^{(2)}$, в чем можно убедиться следующим образом. Из соотношения (7.36) для Ω_3 видно, что если $|r_2 - r_1| > r_0$, то интеграл по x_2 равен нулю вследствие наличия оператора Θ_{12} . Поэтому надо рассматривать только те значения x_2 , для которых $|r_2 - r_1| < r_0$. Для этих фаз (x_1, x_2) оператор $S_2(x_1, x_2, -\tau)$ разделяет частицы 1 и 2 на расстояние r_0 за время порядка времени столкновения, и после этого расстояние между частицами будет только возрастать. Положим

$$\tilde{x}_i = S_2(x_1, x_2, -\tau) x_i, \quad i = 1, 2$$

и обозначим символом τ' время, за которое расстояние $|r_2 - r_1|$ становится больше чем $2r_0$. Оператор, входящий в интеграл по τ в (7.36), можно записать тогда в виде

$$\int dx_3 [\{\Theta_{13}(\tilde{x}_1, x_3) + \Theta_{23}(\tilde{x}_2, x_3)\} \mathcal{S}_3(\tilde{x}_1, \tilde{x}_2, x_3) - \\ - \mathcal{S}_2(\tilde{x}_1, \tilde{x}_2) \{\Theta_{13}(\tilde{x}_1, x_3) \mathcal{S}_2(\tilde{x}_1, x_3) + \\ + \Theta_{23}(\tilde{x}_2, x_3) \mathcal{S}_2(\tilde{x}_2, x_3)\}]. \quad (7.41)$$

При $\tau > \tau'$ величина $\Theta_{12}(\tilde{x}_1, \tilde{x}_2) = 0$, а при фиксированном x_3 или $\Theta_{13}(\tilde{x}_1, x_3)$, или $\Theta_{23}(\tilde{x}_2, x_3)$ должно быть равно нулю, так как \tilde{x}_1 и \tilde{x}_2 находятся на расстоянии, большем чем $2r_0$. Пусть $\Theta_{13}(\tilde{x}_1, x_3) = 0$, а $\Theta_{23}(\tilde{x}_2, x_3) \neq 0$. Из определения оператора \mathcal{S}_3 и зная, что для такой конфигурации $\mathcal{H}_3 = \mathcal{H}_2(\tilde{x}_2, x_3) + \mathcal{H}_1(x_1)$, получаем

$$\mathcal{S}_3(\tilde{x}_1, \tilde{x}_2, x_3) = \mathcal{S}_2(\tilde{x}_2, x_3),$$

а так как в этом случае $\mathcal{S}_2(\tilde{x}_1, \tilde{x}_2) = 1$, ясно, что оператор (7.41) должен быть равен нулю. Аналогичный результат получится, если положить $\Theta_{23}(\tilde{x}_2, x_3) = 0$, а $\Theta_{13}(\tilde{x}_1, x_3) \neq 0$. Окончательно мы приходим к выводу, что Ω_3 отлично от

нуля только в том случае, когда в течение времени порядка времени столкновения все три частицы находятся в сферах действия друг друга, т. е. образуют связанный комплекс.

Было бы очень важно, если бы удалось „истолковать“ выражение для Ω_3 таким же образом, как „истолковывается“ интеграл Больцмана для двухчастичных столкновений. Например, можно надеяться, что в пространственно однородном случае можно преобразовать Ω_3 таким же способом, как и Ω_2 , и показать, что Ω_3 зависит только от импульсов трех частиц до и после трехчастичного столкновения. Нам не удалось сделать этого, и я сомневаюсь, можно ли сделать это вообще. Однако я считаю, что, *по-видимому*, возможно, детально рассматривая структуру последовательных операторов столкновений $\Omega_2, \Omega_3, \dots$ и обладая достаточной проницательностью, написать их интуитивно так, как Больцман написал свой интеграл столкновений.

в. Следует ожидать, что кинетическое уравнение будет описывать установление состояния термодинамического равновесия и что тогда функция распределения F_1 и все другие функции распределения более высокого порядка будут совпадать с соответствующими функциями для канонического ансамбля. Легко проверить, что если для F_1 взято распределение Максвелла

$$F_1^{\text{равн}}(x) = (2\pi mkT)^{-3/2} e^{-p^2/2mkT}, \quad (7.42)$$

то *все* функционалы $A^{(i)}(x | F_1^{\text{равн}})$ будут равны нулю, а функционалы $F_s(x_1, \dots, x_s | F_1^{\text{равн}})$ превращаются в соответствующие члены вириального разложения равновесных функций распределения s частиц. Проще всего доказать это последовательно, начиная с низших порядков, пока не станет ясным алгоритм.

В нулевом приближении с учетом (7.42), очевидно, $A^{(0)}$ равно нулю, и так как $F_1^{\text{равн}}$ есть пространственно однородная функция, мы получаем из уравнения (7.29)

$$F_s^{(0)}(x_1, \dots, x_s | F_1^{\text{равн}}) = (2\pi mkT)^{-3s/2} \exp \left\{ - \sum_{i=1}^s \frac{(p_i^{(s)})^2}{2mkT} \right\},$$

где

$$p_i^{(s)} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} S_s(-\tau) p_i$$

— импульсы s частиц до их столкновения. Поэтому гамильтониан для s частиц можно записать в виде

$$H_s = \sum_{i=1}^s \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i < j} \Phi_{ij} = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^s (P_i^{(s)})^2,$$

кроме того,

$$F_s^{(0)}(x_1, \dots, x_s | F_1^{\text{равн}}) = (2\pi m k T)^{-3s/2} e^{-H_s/kT}, \quad (7.43)$$

т. е. мы получили ожидаемую форму для функции распределения s частиц в случае очень малой плотности.

В первом приближении из формул (7.43) и (7.17б) мы находим

$$A^{(1)}(x_1 | F_1^{\text{равн}}) = (2\pi m k T)^{-3} \int dx_2 \Theta_{12} \exp\left(-\frac{p_1^2 + p_2^2}{2m k T} - \frac{\Phi_{12}}{kT}\right).$$

Если ввести относительную координату $r = r_2 - r_1$, интеграл по координатам в интеграле по фазе x_2 будет равен

$$\int dr \frac{\partial \Phi}{\partial r} e^{-\Phi/kT},$$

т. е. равен нулю. Отсюда $A^{(1)}(x_1 | F_1^{\text{равн}}) = 0$; это следует, конечно, из того, что $A^{(1)}$ имеет структуру больцмановского интеграла столкновений. Если же $A^{(1)} = 0$, то также и $D^{(1)} F_s^{(0)} = 0$, и из уравнения (7.19б) и из определения (7.20) для $\psi_s^{(l)}$ при $s = 2$ мы получаем

$$\psi_2^{(1)}(x_1, x_2 | F_1) = -D^{(1)} F_2^{(0)} + \int dx_3 (\Theta_{13} + \Theta_{23}) F_2^{(0)}.$$

С помощью формул (7.30) и (7.43) находим

$$\begin{aligned} F_2^{(1)}(x_1, x_2 | F_1^{\text{равн}}) &= \\ &= (2\pi m k T)^{-3/2} \int d\tau S_2(1, 2, -\tau) \int dx_3 (\Theta_{13} + \Theta_{23}) e^{-H_3/kT}. \end{aligned} \quad (7.44)$$

Из соотношения $\{H_3, \exp(-H_3/kT)\} = 0$ следует, что

$$\begin{aligned} (\Theta_{13} + \Theta_{23}) e^{-H_3/kT} &= \\ &= \left(\frac{p_1}{m} \frac{\partial}{\partial r_1} + \frac{p_2}{m} \frac{\partial}{\partial r_2} - \Theta_{12} \right) e^{-H_3/kT} + \frac{p_3}{m} \frac{\partial}{\partial r_3} e^{-H_3/kT}. \end{aligned}$$

Подставив это выражение в (7.44), мы в результате интегрирования последнего члена получим нуль. Кроме того, так как

$$\begin{aligned} S_2(1, 2, -\tau) \left(\frac{p_1}{m} \frac{\partial}{\partial r_1} + \frac{p_2}{m} \frac{\partial}{\partial r_2} - \Theta_{12} \right) &= \\ &= S_2(1, 2, -\tau) \mathcal{H}_2 = \\ &= \mathcal{H}_2 S_2(1, 2, -\tau) = -\frac{d}{d\tau} S_2(1, 2, -\tau), \end{aligned}$$

интегрирование по τ в правой части (7.44) даст множитель

$$[1 - S_2(1, 2, -\infty)] e^{-H_3/kT}.$$

Учитывая, что $H_3 = H_2 + (p_3^2/2m) + \Phi_{13} + \Phi_{23}$, и интегрируя по p_3 , находим

$$\begin{aligned} F_2^{(1)}(x_1, x_2 | F_1^{\text{равн}}) &= \\ &= (2\pi mkT)^{-3} [1 - S_2(1, 2, -\infty)] e^{-H_2/kT} \times \\ &\quad \times \int dr_3 \exp\left(-\frac{\Phi_{13} + \Phi_{23}}{kT}\right). \end{aligned}$$

С помощью функции Майера $f_{ij} = \exp(-\Phi_{ij}/kT) - 1$ можно записать

$$\int dr_3 \exp\left[-\frac{\Phi_{13} + \Phi_{23}}{kT}\right] = \int dr_3 (f_{13}f_{23} + f_{13} + f_{23} + 1).$$

Последние три члена являются постоянными, не зависящими от (x_1, x_2) , так что в результате применения к ним оператора $[1 - S_2(1, 2, -\infty)]$ мы получаем нуль. Первый член есть функция $|r_2 - r_1|$ и равен нулю, если $|r_2 - r_1| > 2r_0$, и поэтому

$$S_2(1, 2, -\infty) \int dr_3 f_{13}f_{23} = 0.$$

Таким образом, в результате, мы находим

$$\begin{aligned} F_2^{(1)}(x_1, x_2 | F_1^{\text{равн}}) &= (2\pi mkT)^{-3} e^{-H_2/kT} \int dr_3 f_{13}f_{23} = \\ &= F_2^{(0)}(x_1, x_2 | F_1^{\text{равн}}) \int dr_3 f_{13}f_{23}, \quad (7.45) \end{aligned}$$

т. е. обычное выражение, которое получается также с помощью канонического распределения¹⁴⁾. Аналогично, с по-

мощью (7.45) и (7.17в) можно показать, что $A^{(2)}(x_1 | F_1^{\text{равн}}) = 0$ и т. д.!

г. Таким образом, мы показали, что равновесные распределения являются решениями цепочки уравнений Боголюбова. Но действительно ли эти решения являются предельными при увеличении времени? Или, другими словами, можно ли обобщить H -теорему Больцмана? К несчастью, в этом месте в теории имеется пробел. До настоящего времени никому не удалось доказать этого. Я уверен, что такое обобщение *должно* быть возможным, но до сих пор этому очень сильно мешало то обстоятельство, что мы недостаточно изучили структуру последовательных операторов столкновений, так что пока еще неизвестно, каким образом можно было бы обобщить аргументы Больцмана.

7. Замечания к теории гидродинамического приближения. Мы не будем подробно излагать здесь обобщение метода Чепмена — Энскога на случай кинетического уравнения Боголюбова, которое предложил Чо*. Я ограничусь только несколькими замечаниями об этой работе и укажу на содержащееся в ней развитие теории.

Первым шагом будет вывод *обобщенных гидродинамических уравнений*, которые должны быть непосредственным следствием цепочки уравнения Боголюбова. Для полноты картины я изложу довольно подробно вывод этих уравнений. Для облегчения сравнения с соответствующими разложениями раздела 2 гл. VI я буду использовать, кроме функций F_1, F_2, \dots , также функции распределения $f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$, $f_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t)$, ... в пространстве скоростей, а не в пространстве импульсов. Эти функции связаны следующим образом:

$$f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{v} = \frac{N}{V} F_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{p},$$

$$\begin{aligned} f_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t) d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 = \\ = \frac{N(N-1)}{V^2} F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t) d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 \quad (7.46) \end{aligned}$$

и т. д.

* См. дополнение I, помещенное в конце книги. — Прим. ред.

Гидродинамические функции, которые будут описывать макроскопическое состояние газа, суть следующие:

а) плотность массы $\rho = nm$, где

$$n(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{v} \cdot f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t),$$

б) средняя скорость потока $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$,

$$nu_i(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{v} v_i f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t),$$

в) плотность внутренней энергии $\epsilon(\mathbf{r}, t)$, состоящая из двух частей:

$$\epsilon(\mathbf{r}, t) = \epsilon^{\text{кин}}(\mathbf{r}, t) + \epsilon^{\text{пот}}(\mathbf{r}, t), \quad (7.47)$$

где

$$\epsilon^{\text{кин}} = \frac{1}{2} m \int d\mathbf{v} U^2 f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \quad (7.47a)$$

— средняя кинетическая энергия хаотического движения; $U_i = v_i - u_i$ — относительная тепловая скорость (заметим, что $\epsilon^{\text{кин}}$ в гл. VI обозначалось символом Q) и

$$\epsilon^{\text{пот}} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{v} \int d\mathbf{v}_1 \int d\mathbf{r}_1 \Phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|) f_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \mathbf{v}, \mathbf{v}_1, t). \quad (7.47b)$$

С помощью цепочки уравнений Боголюбова можно получить точно таким же способом, как и в гл. VI, гидродинамические уравнения для этих пяти функций:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_a} (\rho u_a) = 0, \quad (7.48a)$$

$$\rho \frac{Du_i}{Dt} = - \frac{\partial P_{i\alpha}}{\partial x_\alpha}, \quad (7.48b)$$

$$\rho \frac{D}{Dt} \left(\frac{\epsilon}{\rho} \right) + \frac{\partial q_a}{\partial x_a} = - P_{\alpha\beta} D_{\alpha\beta}, \quad (7.48в)$$

где

$$\frac{D}{Dt} \equiv \frac{\partial}{\partial t} + u_a \frac{\partial}{\partial x_a}, \quad D_{ij} \equiv \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right).$$

Однако теперь тензор давлений P_{ij} и плотность потока тепла q_i состоят из двух частей (так же, как и плотность внутренней энергии ϵ), а именно из „кинетической“ части и из части, которая зависит от потенциала межмолекулярных сил Φ . Таким образом,

$$P_{ij} = P_{ij}^{\text{кин}} + P_{ij}^{\text{пот}}, \quad (7.49)$$

где $P_{ij}^{\text{кин}}$ определяется точно так же, как и в гл. VI:

$$P_{ij}^{\text{кин}}(\mathbf{r}, t) = m \int d\mathbf{v} U_i U_j f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t), \quad (7.49a)$$

и где

$$P_{ij}^{\text{пот}}(\mathbf{r}, t) = -\frac{1}{2} \int d\rho \frac{\rho_i \rho_j}{\rho^2} \frac{d\Phi}{d\rho} \int_0^\rho d\lambda n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t). \quad (7.49b)$$

Здесь $n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$ — бинарное распределение плотности, определяемое выражением

$$n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = \int \int d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 f_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t), \quad (7.50)$$

а координаты $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ связаны с величинами $\rho = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ и \mathbf{r} следующими соотношениями:

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{r} + (\lambda - \rho) \frac{\rho}{\rho}, \quad \mathbf{r}_2 = \mathbf{r} + \lambda \frac{\rho}{\rho}. \quad (7.51)$$

Аналогично, для плотности потока тепла имеем

$$q_i = q_i^{\text{кин}} + q_i^{\text{пот}}, \quad (7.52)$$

где опять $q_i^{\text{кин}}$ определяется так же, как и в гл. VI:

$$q_i^{\text{кин}}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} m \int d\mathbf{v} U_i U^2 f_1(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t), \quad (7.52a)$$

и где

$$\begin{aligned} q_i^{\text{пот}}(\mathbf{r}, t) = & \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \int \int d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 U_{1i} \Phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|) \times \\ & \times f_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \mathbf{v}, \mathbf{v}_1, t) + \frac{1}{4} \int d\rho \frac{\rho_i \rho_\alpha}{\rho^2} \frac{d\Phi}{d\rho} \int_0^\rho d\lambda \int \int d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 \times \\ & \times (U_{1,\alpha} + U_{2,\alpha}) f_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t). \end{aligned} \quad (7.52b)$$

Здесь координаты $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ выражаются через \mathbf{r} и ρ , согласно (7.51), и

$$U_i = \mathbf{v}_i - \mathbf{u}_i, \quad i = 1, 2.$$

В примечании [6] мы укажем весьма простой способ вывода уравнений (7.48) из цепочки уравнений Боголюбова. Нетрудно

также выяснить физический смысл членов $P_{ij}^{\text{пот}}$ и $q_i^{\text{пот}}$, но мы предоставляем это сделать читателям.

Теперь надо использовать выражения, которые дает теория Боголюбова для функций распределения F_2 как функций F_1 . После этого можно так же, как и в гл. VI [см. уравнение (6.21)], получить разложение для функции F_1 по параметру однородности θ , постулируя одновременно гидродинамические уравнения в виде:

$$\begin{aligned}\frac{\partial n}{\partial t} &= \theta N^{(1)} + \theta^2 N^{(2)} + \dots, \\ \frac{\partial u_i}{\partial t} &= \theta V_i^{(1)} + \theta^2 V_i^{(2)} + \dots, \\ \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} &= \theta E^{(1)} + \theta^2 E^{(2)} + \dots,\end{aligned}\tag{7.53}$$

где функции $N^{(i)}$, $V^{(i)}$ и $E^{(i)}$ являются функциями \mathbf{r} и зависят от времени только функционально через макроскопические переменные n , \mathbf{u} , ε .

К сожалению, формулы становятся очень громоздкими, и мы отсылаем читателя к работе Чо и Уленбека. В заключение позвольте мне дать краткую сводку результатов работы Чо.

1. В первом порядке разложения по θ получаются обычные уравнения Эйлера (гидродинамические уравнения идеальной жидкости), в которых давление p как функция T и ρ определяется обычным (равновесным) вириальным разложением, а внутренняя энергия ε — соответствующим термическим уравнением состояния.

2. Во втором порядке разложения по θ получаются уравнения Навье — Стокса, или, другими словами, получается закон теплопроводности Фурье

$$q_i = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x_i}$$

и закон внутреннего трения Ньютона

$$P_{ij} = p\delta_{ij} - 2\mu_1 \left(D_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} D_{\alpha\alpha} \right) - \mu_2 D_{\alpha\alpha} \delta_{ij},$$

в который теперь входят два коэффициента вязкости.

3. Для коэффициентов переноса μ_1 , μ_2 и κ получаются вириальные разложения предполагаемого вида (7.2). К сожалению, значения коэффициентов разложений зависят от решений неоднородных интегральных уравнений такого же вида, как и в методе Чепмена — Энскога, но значительно более сложных, так как теперь неоднородная часть включает оператор взаимодействия трех частиц. Можно показать, что эти уравнения имеют единственное решение, но *найти* это решение даже для каких-либо моделей (например, для модели твердых сфер, или модели Максвелла) оказывается настолько сложным, что в настоящее время не получено никаких численных результатов.

ПРИМЕЧАНИЯ К ГЛАВЕ VII

1. Наше изложение основывается на книге Н. Н. Боголюбова „Проблемы динамической теории в статистической физике“, М., 1946. Небольшой отрывок из этой книги был опубликован на английском языке [Journ. Phys. (U. S. S. R.) **10**, 265 (1946)], а полный перевод на английский язык появился в сборнике „Studies in Statistical Mechanics“, Vol. 1, Amsterdam, 1962. Краткий обзор теории Боголюбова был доложен одним из нас на летнем семинаре в Боулдере в 1957 г. и был опубликован в виде приложения 1 к книге Каца (Kac M., Probability and Related Topics in the Physical Sciences, New York, 1958). Дальнейшей разработке теории Боголюбова посвящены работа Чо и Уленбека*, а также Гэрнси (Guernsey R. L., The Kinetic Theory of Fully Ionized Gases, University of Michigan, unpublished, 1960).

Работы Кирквуда были опубликованы в серии статей, из которых следует особенно отметить статьи Journ. Chem. Phys., **14**, 180 (1946); **15**, 72 (1947). В сборнике „The Proceedings of the International Symposium on Transport Processes in Statistical Mechanics“, Interscience, New York, 1958 были опубликованы доклад Кирквуда и Росса, а также доклад Грина, который явился кратким изложением его оригинальной статьи [Green M. S., Journ. Chem. Phys., **25**, 836 (1956)]; см. также более поздние работы Грина [Green M. S., Physica, **24**, 393 (1958)] и в сборнике „1960 Boulder Lectures in Theoretical Physics“, Vol. III, Interscience, New York, 1961.

Работы Пригожина и его сотрудников публиковались в серии статей в журнале „Physica“ начиная с 1956 г. Из последних работ отметим статьи Пригожина и Балеску [Pri-

* См. дополнение I, помещенное в конце книги. — *Прим. ред.*

gogine I., Balescu R., Physica, **25**, 281, 302, 324 (1959); **26**, 145, 529 (1960)]. См. также применение к кинетической теории плазмы в статье Балеску [Balescu R., Phys. of Fluids, **3**, 52 (1960)]*.

Весьма полезное сравнение различных методов вывода уравнения Больцмана проделано в работе Коэна [Cohen E. G. D., Physica, **27**, 163 (1961)]. Там же можно найти дальнейшие ссылки.

В заключение отметим, что *первую* попытку создать кинетическую теорию плотных газов сделал Энског [Enskog D., Kungl. Svenska Vet. Akad. Handl., **63**, № 4 (1921)]; см. также гл. 16 книги С. Чепмена и Т. Каулинга (Chapman S., Cowling T., Theory of Non-uniform Gases, Cambridge, 1954; имеется перевод: „Математическая теория неоднородных газов“, ИЛ, 1960). В своей работе Энског рассматривал только модель твердых сфер. Он использовал уравнение Больцмана, в котором при вычислении интеграла столкновений учитывалось различие координат центров сталкивающихся частиц. Кроме того, предполагалось, что влияние других молекул можно учесть, если ввести в выражение для вероятности столкновения множитель

$$\chi = 1 + \frac{5}{8} \frac{b}{v} \quad (1)$$

(b -постоянная Ван-дер-Ваальса), который гарантирует, что при равновесии уравнение состояния справедливо с точностью до третьего вириального коэффициента включительно. К измененному указанным образом уравнению Больцмана можно применить метод Чепмена — Энскога и в результате получить вириальное разложение для коэффициентов переноса в виде (7.2). Было найдено

$$\begin{aligned} \mu &= \mu_0 \left(1 + \frac{7}{40} \frac{b}{v} + \dots \right), \\ \kappa &= \kappa_0 \left(1 + \frac{23}{40} \frac{b}{v} + \dots \right). \end{aligned} \quad (2)$$

* Работы Пригожина систематически изложены в его монографии, недавно вышедшей в переводе (Пригожин И., Неравновесная статистическая механика, изд-во „Мир“, 1964), а работы Балеску — в монографии Balescu R., Statistical Mechanics of Charged Particles, New York, 1963. — *Прим. ред.*

Эта теория Энскога обсуждалась многими авторами, например Холлингером и Кертиссом [Hollinger H. B., Curtiss C. F., Journ. Chem. Phys., **33**, 1386 (1960)], Сенгером и Коэном [Sengers J. V., Cohen E. G. D., Physica, **27**, 230 (1961)]; в указанных работах можно также найти дальнейшие ссылки. Нет никакого сомнения в том, что теория Энскога объясняет, по крайней мере качественно, ситуацию при больших плотностях. Однако предложенная процедура недостаточно систематична. Наибольшие возражения вызывает использование соотношения (1). Поэтому в настоящее время неизвестно, правильны ли численные коэффициенты в вириальном разложении (2).

2. О выводах Боголюбова и Кирквуда см. в примечании [1]. Работы Борна и Грина были опубликованы в серии статей в журнале „Proceedings of the Royal Society“. Они собраны в книге „A General Kinetic Theory of Fluids“, Cambridge, 1949. Вывод Ивона см. в его монографии (Yvon J., La Théorie Statistiques des Fluids, Paris, 1935).

3. В работе Коэна и Берлина [Cohen E. G. D., Berlin T. H., Physica, **26**, 717 (1960)] показано, что использование граничного условия типа (7.27), но при $\tau \rightarrow -\infty$ ведет к неправильному знаку перед интегралом столкновений в уравнении Больцмана. В этой работе, а также в статье Коэна [Cohen E. G. D., Physica, **27**, 163 (1961)] показано, что во всех выводах уравнения Больцмана из уравнения Лиувилля делается аналогичный выбор нужного решения.

Очевидно, что для дальнейшего уяснения роли граничного условия (7.27) необходимо исследовать, каким образом решение задачи с начальным условием для уравнения Лиувилля переходит в функцию вида (7.14), постулированную Боголюбовым. Мы надеемся и ожидаем, что ответ на этот вопрос будет получен в работах Грина.

4. См. Работу Майера и Монтролла [Mayer J. E., Montroll E., Journ. Chem. Phys., **9**, 2 (1941)], где получены общие формулы для функционалов $F_s^{(l)}(x_1, \dots, x_s | F_1^{\text{равн}})$. Обсуждение вириального разложения функций распределения s частиц с помощью теории диаграмм см. в статье авторов, указанной в примечании [6] к гл. II.

5. Мы будем следовать работе Ирвинга и Кирквуда [Irving J. H., Kirkwood J. G., Journ. Chem. Phys., **18**, 817 (1950)]. Этот метод полностью аналогичен методу, ис-

пользованному в гл. VI для вывода гидродинамических уравнений из уравнения Больцмана.

Начнем с уравнения (7.11а). Интегрируя по \mathbf{p}_1 , сразу получаем уравнение непрерывности (7.48а), так как правая часть обращается в нуль. Умножая (7.11а) на \mathbf{p}_1/m и интегрируя по \mathbf{p}_1 , после простых преобразований находим

$$\rho \frac{Du_i}{Dt} = - \frac{\partial P_{i\alpha}^{\text{кин}}}{\partial x_\alpha} - \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{v} \int d\mathbf{v}_1 \frac{\partial \Phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|)}{\partial x_i} f_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \mathbf{v}, \mathbf{v}_1, t), \quad (3)$$

где мы перешли к функции распределения f_2 , согласно соотношению (7.46). Теперь надо показать, что последний член в (3) можно записать как дивергенцию $P_{ij}^{\text{пот}}$. С помощью (7.49б) получаем

$$\frac{\partial P_{i\alpha}^{\text{пот}}}{\partial x_\alpha} = - \frac{1}{2} \int d\boldsymbol{\rho} \frac{\rho_i \rho_\alpha}{\rho^2} \frac{d\Phi}{d\rho} \int_0^\rho d\lambda \frac{\partial}{\partial x_\alpha} n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t).$$

Так как n_2 является функцией $\mathbf{r} + \lambda \boldsymbol{\rho}/\rho$ и ρ [см. формулы (7.51)], то ясно, что

$$\frac{\partial n_2}{\partial \lambda} = \frac{\rho_\alpha}{\rho} \frac{\partial n_2}{\partial x_\alpha}.$$

Поэтому

$$\frac{\partial P_{i\alpha}^{\text{пот}}}{\partial x_\alpha} = - \frac{1}{2} \int d\boldsymbol{\rho} \frac{\rho_i}{\rho} \frac{d\Phi}{d\rho} \{n_2(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \boldsymbol{\rho}, t) - n_2(\mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}, \mathbf{r}, t)\}.$$

Изменим во втором члене направление $\boldsymbol{\rho}$ и, используя симметричность функции n_2 по переменным \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 , найдем

$$\frac{\partial P_{i\alpha}^{\text{пот}}}{\partial x_\alpha} = - \int d\boldsymbol{\rho} \frac{\rho_i}{\rho} \frac{d\Phi}{d\rho} n_2(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \boldsymbol{\rho}, t).$$

Это выражение равно последнему члену в уравнении (3), если положить $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r} + \boldsymbol{\rho}$.

Чтобы получить уравнение для энергии (7.48в), умножим наконец, (7.11а) на $\mathbf{p}_1^2/2m$ и проинтегрируем по \mathbf{p}_1 . С помощью (7.48б) получим

$$\rho \frac{D}{Dt} \left(\frac{\epsilon^{\text{кин}}}{\rho} \right) + \frac{\partial q_\alpha^{\text{кин}}}{\partial x_\alpha} = - P_{\alpha\beta} D_{\alpha\beta} + \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left(u_\beta P_{\alpha\beta}^{\text{пот}} \right) - \int d\mathbf{r}_1 \int \int d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 v_\alpha \frac{\partial \Phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|)}{\partial x_\alpha} f_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \mathbf{v}, \mathbf{v}_1, t). \quad (4)$$

Чтобы найти уравнение переноса для $\epsilon^{\text{пот}}$, надо использовать уравнение (7.11б). Умножая (7.11б) на $\Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)/2$ и интегрируя по $\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2$, после простых преобразований получаем

$$\begin{aligned} \rho \frac{D}{Dt} \left(\frac{\epsilon^{\text{пот}}}{\rho} \right) + \frac{\partial q_\alpha^{\text{пот}(1)}}{\partial x_\alpha} = \\ = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \int \int d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 (v_\alpha - v_{1,\alpha}) \frac{\partial \Phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|)}{\partial x_\alpha} f_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \mathbf{v}, \mathbf{v}_1, t), \quad (5) \end{aligned}$$

где $q_i^{\text{пот}(1)}$ совпадает с первым членом в правой части уравнения (7.52б). Складывая уравнения (4) и (5) и используя выражение (7.49б) для $P_{ij}^{\text{пот}}$, находим

$$\begin{aligned} \rho \frac{D}{Dt} \left(\frac{\epsilon}{\rho} \right) + \frac{\partial}{\partial x_\alpha} (q_\alpha^{\text{кин}} + q_\alpha^{\text{пот}(1)}) = - P_{\alpha\beta} D_{\alpha\beta} - \\ - \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{v} \int d\mathbf{v}_1 \frac{\partial \Phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|)}{\partial x_\alpha} (U_\alpha + U_{1,\alpha}) f_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \mathbf{v}, \mathbf{v}_1, t). \end{aligned}$$

Легко убедиться, что последний член равен дивергенции второго члена правой части уравнения (7.52б). Отсюда получаем окончательно уравнение переноса для энергии.

ДОПОЛНЕНИЯ

I

Кинетическая теория явлений в плотных газах

С. ЧО и Дж. УЛЕНБЕК *

I. Введение

1. Исторический обзор. Хотя история кинетической теории газов восходит к античной Греции [1], ее развитие как науки началось на основе развития других разделов современной физики. Первые значительные успехи кинетической теории относятся к 1859 г., когда Максвелл [2] открыл закон распределения скоростей молекул газа, находящегося в состоянии равновесия, и заново открыл закон равнораспределения средней энергии, приходящейся на молекулу, по степеням свободы и, как следствие этого, законы идеального газа.

Существенный шаг в развитии теории был сделан в 1879 г. Больцманом [3], который главным образом исследовал вопрос о приближении системы к состоянию равновесия. Он установил известное интегродифференциальное уравнение (так называемое уравнение Больцмана), которому независимо от состояния газа должна удовлетворять одночастичная функция распределения. С этого времени одной из основных задач кинетической теории стала проблема решения уравнения Больцмана и проблема вывода из него макроскопических уравнений типа уравнений гидродинамики.

В 1917 г. Энског [4] опубликовал в Упсала свою диссертацию, в которой он предложил общий метод определе-

* Choh S. T., Uhlenbeck G. E., The Kinetic Theory of Phenomena in Dense Gases, Navy Theoretical Physics, Contract No. Nonr 1224 (15), February 1958.

ния функции распределения, подчиняющейся уравнению Больцмана. Его метод представлял модификацию метода, впервые предложенного Гильбертом [5]. Энског вывел общие формулы для коэффициентов вязкости, теплопроводности и диффузии газов. Приблизительно в то же самое время и независимо от него Чепмен [6—8] получил те же результаты, но несколько отличным методом.

Чрезвычайно важный вклад в развитие теории был сделан Энскогом [9] в 1922 г. Используя для объяснения молекулярных взаимодействий модель упругих шаров, он показал, как кинетическую теорию газов можно модифицировать на случай плотных газов. Если считать, что уравнение Больцмана описывает *идеальный* газ, который не находится в состоянии равновесия, то теорию Энскога можно рассматривать как попытку описать неравновесные свойства неидеального газа в соответствии с идеями Ван-дер-Ваальса (1873 г.).

В течение последнего времени развития теории неидеального газа прочно утвердилась равновесная статистическая механика на основе рассмотрения ансамбля Гиббса [10]. В 1937 г. Майеру [11, 12] удалось вывести с точки зрения статистической механики уравнение состояния для плотных газов с произвольным центральным межмолекулярным взаимодействием. Поэтому естественно, что в следующем десятилетии общим направлением кинетической теории было установление связи уравнения Больцмана и теории Энскога с уравнением Лиувилля, являющегося исходным моментом в определении эволюции ансамбля. Первые исследования в этом направлении были осуществлены главным образом Борном и Грином [13—16], а также Кирквудом и его сотрудниками [17—22]. Они ввели многочастичные функции распределения и установили цепочки уравнений, которые будут рассмотрены в следующем разделе.

2. Предположения, включенные в уравнение Больцмана. Перед тем как перейти к рассмотрению дальнейшего развития кинетической теории, небесполезно знать основные предположения, ограничивающие область применимости уравнения Больцмана. Как теперь хорошо известно, существуют два таких допущения. Первое из них — это ограничение случаем двухчастичных столкновений. Мы считаем, что взаимодействие молекул газа друг с другом имеет короткодействующую

ший характер (радиус действия r_0 порядка 10^{-8} см), и для разреженного газа средний объем, приходящийся на частицу, оказывается большим по сравнению с объемом сферы действия сил $4\pi r_0^3/3$. В связи с этим вероятность нахождения двух молекул в одной и той же сфере действия сил очень мала, а вероятность нахождения трех или более молекул, взаимодействующих одновременно, почти равна нулю. Пренебрежение такими тройными взаимодействиями приводит к допущению о наличии только двухчастичных столкновений. Очевидно, что для плотных газов это ограничение следует пересмотреть.

Второе допущение — это гипотеза Больцмана о полном молекулярном беспорядке [23] (*Stosszahlansatz*), использование которой позволяет подсчитать числа таких пар молекул, которые должны столкнуться в течение данного короткого промежутка времени. Хорошо известно, что это статистическое допущение вносит в уравнения необратимость во времени. Так как движение всего газа как механической системы является обратимым во времени, ясно, что время, фигурирующее в уравнении Больцмана, не есть точное механическое время, а измеряется по гораздо более грубой шкале, относительно которой в каждый момент времени происходит большое число столкновений. Несмотря на то что гипотеза Больцмана кажется правдоподобной и подтверждается многими прямыми следствиями уравнения Больцмана, желательно заменить эту гипотезу более общими статистическими допущениями таким образом, чтобы стало возможным обобщение на случай трехчастичных столкновений и столкновений более высокого порядка.

Предлагая свой вывод кинетического уравнения Больцмана из уравнения Лиувилля, Кирквуд [17, 18] должен был усреднить последнее уравнение по очень короткому, порядка времени столкновения, промежутку времени. В его теории рассматриваются только двухчастичные столкновения, а гипотеза Больцмана заменяется новым допущением. Кирквуд предположил, что если две частицы, участвующие в двухчастичном столкновении, находятся далеко друг от друга, то бинарная функция распределения представляет собой произведение одночастичных функций распределения при соответствующих значениях их аргументов. Это допущение кажется естественным в случае, когда газ находится в состоянии

близком к состоянию локального равновесия, и оказывается эквивалентным гипотезе Больцмана, когда пространственное распределение молекул газа меняется очень медленно. Для более плотных газов, где трехчастичные столкновения становятся уже существенными, допущение Кирквуда необходимо будет модифицировать.

3. Основная идея метода Боголюбова [24, 25]. Одновременно с работами Борна, Грина и Кирквуда Боголюбов предложил теорию, во многих отношениях более удовлетворительную. Эту теорию можно интерпретировать различными способами (см., например, [26, 27]). В нашем изложении мы попытаемся показать связь этой теории с идеей Кирквуда об усреднении по времени или введении „грубой шкалы“ времени.

Для теории Боголюбова характерны три особенности. Первая из них заключается в использовании последовательных шкал времени возрастающей грубости. Далее, всегда предполагается, что теория описывает такие состояния газа, которые сильно не отличаются от состояний локального равновесия. Наконец, все характеристики газа будут представлены в виде разложений в ряды по степеням средней концентрации, что аналогично вириальному разложению, используемому в теории равновесных состояний. Таким образом, последовательно учитываются трехчастичные столкновения и столкновения более высокого порядка.

Представим себе, что при $t=0$ состояние газа очень сильно отличалось от состояния равновесия. В таком случае эволюцию во времени этого состояния газа можно описать только с помощью уравнения Лиувилля. Предположим, что спустя очень короткое время, порядка времени столкновения $\tau_0 \approx 10^{-12}$ сек, состояние газа приближается к квазиравновесному, или „нормальному“, состоянию, описание которого можно упростить. Влияние межмолекулярных сил на одночастичную функцию распределения сглаживается, и, следовательно, она будет мало изменяться за время порядка τ_0 . Однако бинарные функции распределения и функции распределения высшего порядка все еще подвержены непосредственному влиянию со стороны межмолекулярных сил и будут меняться быстро. Если же мы последовательно усредним эти функции по временам порядка τ_0 , оставшаяся временная

зависимость будет обусловлена изменением одночастичной функции распределения. Таким образом, с точки зрения этой первой „огрубленной“ шкалы времени, по которой мы будем отсчитывать так называемое *кинетическое* время, функции распределения высшего порядка будут зависеть от времени только через зависимость от одночастичной функции.

На этом „*кинетическом*“ этапе все высшие функции распределения разлагаются в ряд по степеням средней концентрации. Фактически параметр разложения представляет собой среднюю плотность частиц, помноженную на r_0^3 ; он будет мал, если газ далек от состояния конденсации. В этом случае можно предположить, что член низшего порядка для многочастичных функций представляет собой произведение одночастичных функций распределения, взятых в соответствующих точках пространства координат и импульса. В этом и состоит модификация процедуры Кирквуда, которую можно использовать при рассмотрении плотных газов.

Для описания большинства процессов, происходящих в течение промежутков времени, больших времени свободного пробега $t_0 \approx 10^{-9}$ сек, даже кинетическая шкала времени становится излишне подробной. Существуют, правда, исключения, например для описания разрывов в характеристиках при исследовании сильных ударных волн необходимо использовать кинетическую шкалу времени. Однако в большинстве случаев газ находится настолько близко к состоянию локального равновесия, что макроскопические величины (плотность, температура и макроскопические скорости движения газа) изменяются значительно медленнее по сравнению с относительно быстрым изменением во времени одночастичной функции распределения. Поэтому если последовательно усреднить все величины по интервалу времени порядка t_0 , то на этом втором этапе огрубления шкалы времени (которое мы будем называть *гидродинамическим* временем) можно говорить, что одночастичная функция распределения зависит от времени только через макроскопические величины.

Развитие теории на этом *гидродинамическом* этапе оказывается аналогичным использованию метода Чепмена — Энскога. В этом случае все величины представляются снова

в виде разложения в ряды по степеням параметра μ^* , который является мерой однородности макроскопических величин. Фактически порядок величины μ определяется относительным изменением этих величин на протяжении средней длины свободного пробега.

4. Цель предлагаемой работы. Цель настоящей работы состоит в возможно наиболее полном изложении теории Боголюбова (вплоть до исследования гидродинамического приближения, которое Боголюбов только наметил) и получении формальных выражений для коэффициентов вязкости и теплопроводности плотного газа. При этом мы встречаемся с двумя основными задачами. Первая из них — решение уравнений движения для трех или более взаимодействующих частиц. Вторая задача состоит в получении функции распределения в предположении, что первая задача уже решена. Мы будем рассматривать *только* вторую задачу. Оказывается, что эти две задачи могут быть формально разделены и что возможно найти отклонения функций распределения от их локально равновесных форм, исходя из формального решения задачи первого типа.

5. Полученные результаты.

1. Выяснена связь между теорией Боголюбова и теорией Кирквуда.

2. В кинетической теории определены эффекты, обусловленные тройными столкновениями частиц.

3. Разработана теория гидродинамического приближения до второго порядка по параметру однородности μ .

а. В первом порядке по параметру однородности мы приходим к уравнениям идеальной жидкости, или гидродинамическим уравнениям Эйлера, в которых давление как функция плотности имеет ту же форму, что и в равновесном состоянии согласно теории Майера [11, 12]. Кроме того, выводится уравнение сохранения энергии, которое в этом приближении соответствует адиабатическим процессам; в этом приближении плотность энергии оказывается снова такой же, как и в теории равновесного состояния.

* Уленбек и Форд этот параметр обозначают буквой θ . —
Прим. ред.

б. Во втором порядке по параметру однородности получается уравнение Навье — Стокса, содержащее два коэффициента вязкости, для которых получены разложения по степеням плотности:

$$\eta_1 = \eta_1^{(0)} + n\eta_1^{(1)} + n^2\eta_1^{(2)} + \dots, \quad (1.1a)$$

$$\eta_2 = n\eta_2^{(1)} + n^2\eta_2^{(2)} + \dots, \quad (1.1б)$$

где $\eta_1^{(0)}$ — значение Чепмена — Энскога для коэффициента вязкого трения, а η_2 представляет так называемый коэффициент объемной вязкости. В уравнении энергии появляется определенный член, соответствующий учету теплопроводности, а для коэффициента теплопроводности выводится аналогичное (1.1) разложение в ряд

$$\tau = \tau^{(0)} + n\tau^{(1)} + n^2\tau^{(2)} + \dots, \quad (1.2)$$

где $\tau^{(0)}$ — значение Чепмена — Энскога для коэффициента теплопроводности.

4. В тех случаях, когда молекулы газа можно считать твердыми сферами, те части коэффициентов $\eta_i^{(j)}$ и $\tau^{(j)}$, которые зависят от двухчастичных столкновений, можно выделить; эти части согласуются в первом порядке по n с результатами теории Энскога для плотных газов. Даже для этой простой модели члены первого порядка не были найдены полностью вследствие трудностей механики трехчастичных столкновений.

II. Общее описание системы

1. Уравнение Лиувилля. В дальнейшем мы будем рассматривать поведение системы из N одинаковых молекул в сосуде (объем V), которые подчиняются законам классической механики. Чтобы упростить задачу, мы ограничимся рассмотрением точечных молекул, взаимодействие каждой пары (i, j) из которых описывается известным монотонным центральным потенциалом Φ , имеющим характер *отталкивания*. Этот потенциал является функцией только расстояния между частицами и имеет конечный и очень маленький радиус действия r_0 , так что $\Phi(0) \rightarrow \infty$ и $\Phi(r_0) = 0$. Более того, предполагается, что на систему *не действуют* никакие внешние силы, за исключением сил, обусловленных потенциалом стенок сосуда.

Пусть $x_i \equiv (q_i, p_i)$ будет обозначать пространственные и импульсные координаты i -й частицы. Состояние системы в момент времени t полностью определяется совокупностью величин x_1, x_2, \dots, x_N . Обычно удобно ввести для описания системы в целом $6N$ -мерное фазовое пространство, так называемое Γ -пространство [28]. В этом пространстве состояние системы изображается точкой, а эволюция системы во времени полностью описывается траекторией этой точки.

Для системы, состоящей из большого числа частиц, физически не имеет смысла говорить о точной фиксации начального состояния, так как известны только некоторые средние значения, соответствующие результатам макроскопических измерений. В связи с этим нужно рассматривать, следуя Гиббсу [10], ансамбли из одинаковых систем, различающихся их начальными состояниями, и следить за течением „ансамбляжидкости“ во времени. Другими словами, следует рассматривать функцию распределения вероятности $D_N(x_1, \dots, x_N; t)$ в Γ -пространстве и следить за ее изменением во времени.

Согласно определению функции распределения вероятности, пользуясь обозначением $dx_i \equiv dq_i dp_i$, имеем

$$\int \dots \int D_N(x_1, \dots, x_N; t) dx_1 \dots dx_N = 1. \quad (2.1)$$

Изменение функции распределения вероятности во времени определяется уравнением Лиувилля

$$\frac{\partial D_N}{\partial t} = \{H_N, D_N\}, \quad (2.2)$$

где H_N — функция Гамильтона. Для рассматриваемой системы гамильтониан имеет вид

$$H_N = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m} + \Phi_{\text{ст}}(q_i) \right] + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi_{ij}, \quad (2.3)$$

где m — масса каждой молекулы, $\Phi_{ij} = \Phi(|q_i - q_j|)$ представляет потенциал взаимодействия, а $\Phi_{\text{ст}}(q_i)$ — потенциал, создаваемый стенками сосуда:

$$\Phi_{\text{ст}}(q_i) = \begin{cases} 0, & \text{если } q_i \text{ лежит внутри сосуда,} \\ +\infty, & \text{если } q_i \text{ лежит на стенках и вне сосуда.} \end{cases}$$

Скобки Пуассона $\{H_N, D_N\}$ можно записать в виде

$$\{H_N, D_N\} \equiv \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial H_N}{\partial q_i} \frac{\partial D_N}{\partial p_i} - \frac{\partial H_N}{\partial p_i} \frac{\partial D_N}{\partial q_i} \right), \quad (2.4)$$

где для любого вектора ξ мы ввели обозначение $\partial/\partial \xi \equiv \text{grad}_\xi$. Вводя „оператор“ Гамильтона

$$\mathcal{H}_s(x_1, \dots, x_s) \equiv \sum_{i=1}^s \frac{p_i}{m} \frac{\partial}{\partial q_i} - \sum_{1 \leq i < j \leq s} \Theta_{ij}, \quad (2.5)$$

где

$$\Theta_{ij} \equiv \frac{\partial \Phi_{ij}}{\partial q_i} \frac{\partial}{\partial p_i} + \frac{\partial \Phi_{ij}}{\partial q_j} \frac{\partial}{\partial p_j}, \quad (2.6)$$

уравнение Лиувилля (2.2), если частицы находятся внутри сосуда, можно записать в форме

$$\frac{\partial D_N}{\partial t} = - \mathcal{H}_N D_N. \quad (2.7)$$

Уравнение Лиувилля является непосредственным следствием уравнений движения и в принципе позволяет найти функцию $D_N(x_1, \dots, x_N; t)$, если задано начальное распределение $D_N(x_1, \dots, x_N; 0)$. Поскольку все частицы неразличимы, функцию $D_N(x_1, \dots, x_N; 0)$ можно считать симметричной функцией относительно переменных x_1, \dots, x_N . Для такого начального распределения функция $D_N(x_1, \dots, x_N; t)$ остается с течением времени симметричной, потому что гамильтониан H_N или оператор $\mathcal{H}_N(x_1, \dots, x_N)$ симметричен по отношению к перестановкам любых частиц.

2. Цепочка уравнений Боголюбова. Для системы с очень большим числом частиц N практически невозможно получить явное выражение для функции $D_N(x_1, \dots, x_N; t)$ потому, что для этого необходимо точно проинтегрировать уравнения движения. К тому же такое точное определение D_N и не требуется, так как обычно мы интересуемся только изменением со временем некоторых макроскопических величин.

Примерами макроскопических величин, которые имеют наиболее простой физический смысл для малого объема вокруг некоторой точки в пространстве, являются число частиц, средняя скорость группы частиц, средняя кинетическая энергия группы частиц, средняя полная энергия группы частиц. К счастью, эти величины зависят не от полной функции распределения $D_N(x_1, \dots, x_N; t)$ в Γ -пространстве, а от вероятности нахождения отдельной частицы в определенной области значений $dq dp$ в окрестности фазовой точки (q, p) или от вероятности нахождения двух произвольно взятых частиц в определенных областях значений $dq_1 dp_1$ и $dq_2 dp_2$ в окрестности двух фазовых точек (q_1, p_1) и (q_2, p_2) независимо от расположения в пространстве всех других частиц. Эти функции вероятности получаются с помощью интегрирования $D_N(x_1, \dots, x_N; t)$ по всем x_i , кроме одного или двух. Так как $D_N(x_1, \dots, x_N; t)$ симметрична по x_1, \dots, x_N , то получающиеся функции не зависят от того, какая именно частица или какие две частицы оказались выбранными.

Путем интегрирования уравнения Лиувилля можно получить цепочку зацепляющихся уравнений, выведенных независимо и одновременно Боголюбовым [24, 25], Борном и Грином [13], Кирквудом с сотр. [17—22] и Ивоном [29]. Следуя

Боголюбову, введем s -частичные функции распределения F_s :

$$\begin{aligned} \frac{1}{V^s} F_s(x_1, \dots, x_s; t) &= \\ &= \int \dots \int D_N(x_1, \dots, x_N; t) dx_{s+1} \dots dx_N. \end{aligned} \quad (2.8)$$

В пределе $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$ при фиксированном значении величины отношения $\nu \equiv V/N$, рассматривая только те молекулы, которые находятся внутри сосуда, эффектами стенок можно пренебречь. Поэтому, интегрируя уравнение Лиувилля (2.7) по x_{s+1}, \dots, x_N и умножая его на V^s , тотчас же получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_s}{\partial t} + \mathcal{H}_s F_s &= V^s \int \dots \int dx_{s+1} \dots dx_N \times \\ &\times \left\{ - \sum_{i=s+1}^N \frac{p_i}{m} \frac{\partial}{\partial q_i} + \sum_{\substack{i \leq s \\ s+1 \leq j \leq N}} \Theta_{ij} + \sum_{s+1 \leq k < l \leq N} \Theta_{kl} \right\} \times \\ &\times D_N(x_1, \dots, x_N; t). \end{aligned}$$

Так как мы предполагаем, что $D_N(x_1, \dots, x_N; t)$ стремится к нулю для больших $|p_i|$ и $|q_i|$, то

$$\begin{aligned} \int \dots \int dx_{s+1} \dots dx_N \frac{p_i}{m} \frac{\partial}{\partial q_i} D_N(x_1, \dots, x_N; t) &= 0, \\ & l \geq s+1, \\ \int \dots \int dx_{s+1} \dots dx_N \Theta_{kl} D_N(x_1, \dots, x_N; t) &= 0, \\ & k > l \geq s+1. \end{aligned}$$

В сумме

$$V^s \sum_{\substack{i \leq s \\ s+1 \leq j \leq N}} \int \dots \int dx_{s+1} \dots dx_N \Theta_{ij} D_N(x_1, \dots, x_N; t)$$

все вклады от различных значений j одинаковы вследствие симметрии функции $D_N(x_1, \dots, x_N; t)$. Поэтому, используя определение (2.8), получаем выражение

$$\begin{aligned} V^s (N-s) \sum_{i \leq s} \int dx_{s+1} \Theta_{i, s+1} \int dx_{s+2} \dots \\ \dots dx_N D_N(x_1, \dots, x_N; t) &= \\ &= \frac{N-s}{V} \sum_{i \leq s} \int dx_{s+1} \Theta_{i, s+1} F_{s+1}(x_1, \dots, x_{s+1}; t), \end{aligned}$$

которое в указанном выше пределе для фиксированного s приобретает вид

$$\frac{1}{v} \sum_{i \leq s} \int dx_{s+1} \Theta_{i, s+1} F_{s+1}(x_1, \dots, x_{s+1}; t).$$

Отсюда

$$\frac{\partial F_s}{\partial t} + \mathcal{H}_s F_s = \frac{1}{v} \int dx_{s+1} \sum_{i \leq s} \Theta_{i, s+1} F_{s+1}, \quad s=1, 2, \dots \quad (2.9)$$

Далее нас будут особенно интересовать случаи $s=1$ и $s=2$, для которых, используя явные выражения для \mathcal{H}_1 и \mathcal{H}_2 , получаем

$$\frac{\partial F_1(x_1; t)}{\partial t} + \frac{p_1}{m} \frac{\partial}{\partial q_1} F_1(x_1; t) = \frac{1}{v} \int dx_2 \Theta_{12} F_2(x_1, x_2; t), \quad (2.10)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_2(x_1, x_2; t)}{\partial t} + \left(\frac{p_1}{m} \frac{\partial}{\partial q_1} + \frac{p_2}{m} \frac{\partial}{\partial q_2} - \Theta_{12} \right) F_2(x_1, x_2; t) = \\ = \frac{1}{v} \int dx_3 (\Theta_{13} + \Theta_{23}) F_3(x_1, x_2, x_3; t). \quad (2.11) \end{aligned}$$

III. Кинетическая теория Боголюбова

1. Основные уравнения. Как было указано во введении, мы будем предполагать, что на первой грубо выбранной шкале времени (кинетическое время) функции распределения высших порядков зависят от времени только через зависимость от первой функции распределения F_1 ; таким образом,

$$F_s(x_1, \dots, x_s; t) \rightarrow F_s(x_1, \dots, x_s | F_1), \quad (3.1)$$

где вертикальная черта означает, что функция F_s зависит функционально от F_1 . Вся временная зависимость включена в функцию F_1 , и формула (3.1) предполагается справедливой для любого начального распределения $D_N(x_1, \dots, x_N; 0)$ после некоторого начального периода порядка τ_0 . Кроме того, считается, что первая функция распределения F_1 изменяется плавно относительно шкалы кинетического времени и удовлетворяет основному кинетическому уравнению, которое имеет вид

$$\frac{\partial F_1}{\partial t} = A(x_1 | F_1). \quad (3.2)$$

Неизвестные функционалы $F_s(x_1, \dots, x_s | F_1)$ и $A(x_1 | F_1)$ должны быть определены с помощью цепочки уравнений (2.9). Для определения их методом последовательных приближений разложим оба функционала в ряд по степеням $1/\nu$ (вириальное разложение):

$$A(x_1 | F_1) = A_0(x_1 | F_1) + \frac{1}{\nu} A_1(x_1 | F_1) + \\ + \frac{1}{\nu^2} A_2(x_1 | F_1) + \dots, \quad (3.3)$$

$$F_s(x_1, \dots, x_s | F_1) = F_s^{(0)}(x_1, \dots, x_s | F_1) + \\ + \frac{1}{\nu} F_s^{(1)}(x_1, \dots, x_s | F_1) + \dots. \quad (3.4)$$

Подставляя разложение для F_2 в первое уравнение цепочки (2.10), получаем

$$\frac{\partial F_1}{\partial t} + \frac{p_1}{m} \frac{\partial}{\partial q_1} F_1 = \frac{1}{v} \int dx_2 \Theta_{12} F_2^{(0)}(x_1, x_2 | F_1) + \\ + \frac{1}{v^2} \int dx_2 \Theta_{12} F_2^{(1)}(x_1, x_2 | F_1) + \dots$$

Сравнивая это уравнение с кинетическим уравнением (3.2) тотчас же имеем

$$A_0(x_1 | F_1) = - \frac{p_1}{m} \frac{\partial F_1}{\partial q_1}, \quad (3.5a)$$

$$A_1(x_1 | F_1) = - \int dx_2 \Theta_{12} F_2^{(0)}(x_1, x_2 | F_1) \quad (3.5b)$$

и в общем случае

$$A_l(x_1 | F_1) = \int dx_2 \Theta_{12} F_2^{(l-1)}(x_1, x_2 | F_1). \quad (3.5в)$$

Так как функционал $F_s(x_1, \dots, x_s | F_1)$ зависит от времени только через F_1 , то его изменение во времени определяется кинетическим уравнением (3.2). Пусть первая вариация функционала $F_s(x_1, \dots, x_s | F_1)$ при изменении величины F_1 на $F_1 + \epsilon \delta F_1$ будет равна $\epsilon \mathcal{F}_s(x_1, \dots, x_s | F_1, \delta F_1)$, причем очевидно, что функционал $\mathcal{F}_s(x_1, \dots, x_s | F_1, \delta F_1)$ линеен относительно функций δF_1 , имеющих различные аргументы. Аргумент X вариации $\delta F_1(X; t)$ определяется через функциональную зависимость $F_s(x_1, \dots, x_s | F_1)$. Заменяя $\delta F_1(X; t)$ на $A(X | F_1; t)$, можно определить изменение во времени функционала $F_s(x_1, \dots, x_s | F_1)$. Запишем

$$\mathcal{F}_s(x_1, \dots, x_s | F_1, \delta F_1) = \left[\frac{\delta F_s}{\delta F_1}, \delta F_1 \right].$$

Отсюда имеем

$$\frac{\partial F_s(x_1, \dots, x_s | F_1)}{\partial t} = \left[\frac{\delta F_s}{\delta F_1}, \frac{\partial F_1}{\partial t} \right] = \left[\frac{\delta F_s}{\delta F_1}, A(|F_1) \right]. \quad (3.6a)$$

Подставляя разложения в ряды по $1/v$ для функционалов $F_s(x_1, \dots, x_s | F_1)$ и $A(|F_1)$, получаем

$$\frac{\partial F_s(x_1, \dots, x_s | F_1)}{\partial t} = D_0 F_s^{(0)} + \frac{1}{v} (D_0 F_s^{(1)} + D_1 F_s^{(0)}) + \\ + \frac{1}{v^2} (D_0 F_s^{(2)} + D_1 F_s^{(1)} + D_2 F_s^{(0)}) + \dots, \quad (3.6b)$$

где операторы, действующие на любой функционал $\Psi(x_1, \dots | F_1)$ от F_1 , определяются соотношением

$$D_k \Psi(x_1, \dots | F_1) \equiv \left[\frac{\delta \Psi}{\delta F_1}, A_k(|F_1) \right]. \quad (3.7)$$

Сравнивая (3.6б) с уравнениями Боголюбова для случая $s \geq 2$, используя разложение в ряд для функционала F_{s+1} и приравнявая коэффициенты при одинаковых степенях параметра разложения $1/\nu$, находим

$$D_0 F_s^{(0)} + \mathcal{H}_s F_s^{(0)} = 0, \quad (3.8a)$$

$$D_0 F_s^{(1)} + \mathcal{H}_s F_s^{(1)} = -D_1 F_s^{(0)} + \int dx_{s+1} \sum_{i \leq s} \theta_{i, s+1} F_{s+1}^{(0)}, \quad (3.8б)$$

$$D_0 F_s^{(l)} + \mathcal{H}_s F_s^{(l)} = -\sum_{j=1}^l D_j F_s^{(l-j)} + \int dx_{s+1} \sum_{i \leq s} \theta_{i, s+1} F_{s+1}^{(l-1)}. \quad (3.8в)$$

Эти уравнения являются функциональными уравнениями относительно F_1 и должны быть справедливы для любой функции F_1 .

2. Определение функционалов $F_s^{(l)}(x_1, \dots, x_s | F_1)$. Программа решения основных уравнений (3.5а) — (3.5в) и (3.8а) — (3.8в) состоит в следующем. Из первого уравнения (3.8а) следует определить $F_s^{(0)}$; это в свою очередь определит функционал A_1 согласно (3.5б); таким образом, величина $D_1 F_s^{(0)}$ также станет известной. Следовательно, в уравнении (3.8б) правая часть известна, и из этого уравнения нужно определить функционал $F_s^{(1)}$, который в свою очередь определит A_2 и т. д. Поэтому здесь мы будем предполагать, что правые части уравнений (3.8а) — (3.8в) известны, и поставим вопрос, как можно найти неизвестные функционалы $F_s^{(i)}$.

Следует подчеркнуть, что уравнения (3.8а) — (3.8в) содержат функциональные производные. Поэтому, чтобы найти решения этих уравнений полностью, необходим некоторый класс начальных или граничных условий (так же как для решения дифференциальных уравнений первого порядка).

Чтобы сформулировать эти условия, введем *оператор эволюции* $S_\tau^{(k)}(x_1, \dots, x_k)$

$$S_\tau^{(k)}(x_1, \dots, x_k) = \exp \{ \tau \mathcal{H}_k(x_1, \dots, x_k) \}. \quad (3.9)$$

Он представляет собой оператор сдвига во времени (на величину τ) в соответствии с эволюцией в фазовом пространстве системы из k частиц, обусловленной их взаимодействием. Легко видеть, что если величина (q_i, p_i) представляет координаты i -й частицы, то тогда при движении системы k частиц координаты этой частицы спустя время τ примут значения $[S_\tau^{(k)} q_i, S_\tau^{(k)} p_i]$. Аналогично, если величина $\chi(x_1, \dots, x_k)$ является произвольной функцией координат k частиц, то тогда

$$S_\tau^{(k)} \chi(x_1, \dots, x_k) = \chi(S_\tau^{(k)} x_1, S_\tau^{(k)} x_2, \dots, S_\tau^{(k)} x_k). \quad (3.10)$$

Очевидно, что $S_\tau^{(k)}$ образует аддитивный абелеан, или однопараметрическую группу операторов с параметром τ , причем

$$S_{\tau_1}^{(k)} S_{\tau_2}^{(k)} = S_{\tau_1 + \tau_2}^{(k)},$$

$S_{-\tau}^{(k)}$ — оператор, обратный оператору $S_\tau^{(k)}$, а $S_0^{(k)} = 1$.

Далее, следуя Боголюбову, мы будем *предполагать*, что для любого из функционалов F_s

$$\begin{aligned} \lim_{\tau \rightarrow \infty} S_{-\tau}^{(s)} F_s(x_1, \dots, x_s | S_\tau^{(1)} F_1(\cdot; t)) = \\ = \lim_{\tau \rightarrow \infty} S_{-\tau}^{(s)} \prod_{i=1}^s S_\tau^{(1)} F_1(x_i; t), \quad s = 2, 3, \dots \end{aligned} \quad (3.11)$$

Необходимо подчеркнуть, что это предположение является существенным во всей теории. Оно заменяет и обобщает гипотезу Больцмана и допущение Кирквуда. Оно в некотором смысле выражает требование, чтобы вне некоторой сферы действия корреляция между частицами исчезала. Это требование становится особенно понятным, когда система пространственно однородна. Так как в общем случае

$$S_\tau^{(1)} F_1(x; t) = F_1\left(q + \frac{p}{m} \tau, p; t\right),$$

то в пространственно однородном случае очевидно, что

$$S_\tau^{(1)} F_1(x; t) = F_1(x; t).$$

Поскольку между частицами системы существует сильное отталкивание, то относительные расстояния между s частицами, описываемыми переменными $S_{-\tau}^{(s)}x_1, \dots, S_{-\tau}^{(s)}x_s$, должны быть велики, если, будучи в точках x_1, \dots, x_s , они находились в сферах действия друг друга. Можно также сказать, что два основных предположения (3.1) и (3.11) относительно s -частичной функции распределения отражают два свойства равновесной функции распределения, которые в кинетическом приближении, по предположению, уже имеет функция F_s . Действительно, как мы покажем в конце этого раздела в п. 6, условие (3.11) удовлетворяется в случае равновесия.

При использовании вириального разложения для функционала F_s допущение (3.11) означает, что

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} S_{-\tau}^{(s)} F_s^{(0)}(x_1, \dots, x_s | S_{\tau}^{(1)} F_1) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} S_{-\tau}^{(s)} \prod_{i=1}^s S_{\tau}^{(1)} F_1(x_i; t) \quad (3.12)$$

и

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} S_{-\tau}^{(s)} F_s^{(l)}(x_1, \dots, x_s | S_{\tau}^{(1)} F_1) = 0, \quad l \neq 0. \quad (3.13)$$

Чтобы найти функцию $F_s^{(0)}$, подчиняющуюся условию (3.12), заменим в уравнении (3.8а) функциональную производную обычной производной следующим образом. Подставим в выражение $D_0 F_s^{(0)}(x_1, \dots, x_s | F_1)$ вместо функционального аргумента F_1 функцию $S_{\tau}^{(1)} F_1$, тогда, по определению (3.7) оператора D_k , будем иметь

$$\begin{aligned} [D_0 F_s^{(0)}(x_1, \dots, x_s | F_1)]_{S_{\tau}^{(1)} F_1 \leftarrow F_1} &= \\ &= \left[\frac{\delta F_s^{(0)}(| S_{\tau}^{(1)} F_1)}{\delta (S_{\tau}^{(1)} F_1)}, A_0(| S_{\tau}^{(1)} F_1) \right]. \end{aligned}$$

Предположим, что $X \equiv (Q, P)$ является аргументом одного из функционалов $A_0(| S_{\tau}^{(1)} F_1)$, стоящего в скобках, тогда вследствие (3.5а) и (3.9) получаем

$$\begin{aligned} A_0(X | S_{\tau}^{(1)} F_1) &= -\frac{P}{m} \frac{\partial}{\partial Q} S_{\tau}^{(1)}(X) F_1(X; t) = \\ &= -\frac{\partial S_{\tau}^{(1)}(X)}{\partial \tau} F_1(X; t) = \\ &= -\frac{\partial S_{\tau}^{(1)} F_1}{\partial \tau}, \end{aligned}$$

так как $F_1(X; t)$ не зависит от τ . Из (3.6а) следует

$$\left[\frac{\delta F_s^{(0)}(x_1, \dots, x_s | S_\tau^{(1)} F_1)}{\delta(S_\tau^{(1)} F_1)}, \frac{\partial S_\tau^{(1)} F_1}{\partial \tau} \right] = \frac{\partial F_s^{(0)}(x_1, \dots, x_s | S_\tau^{(1)} F_1)}{\partial \tau}.$$

Отсюда, учитывая линейный характер функциональной производной, имеем

$$[D_0 F_s^{(0)}(x_1, \dots, x_s | F_1)]_{S_\tau^{(1)} F_1 \leftarrow F_1} = - \frac{\partial F_s^{(0)}(x_1, \dots, x_s | S_\tau^{(1)} F_1)}{\partial \tau}.$$

При замене функции F_1 , появляющейся в (3.8а), на $S_\tau^{(1)} F_1$ получаем

$$\frac{\partial F_s^{(0)}(x_1, \dots, x_s | S_\tau^{(1)} F_1)}{\partial \tau} - \mathcal{H}_s(x_1, \dots, x_s) F_s^{(0)}(x_1, \dots, x_s | S_\tau^{(1)} F_1) = 0. \quad (3.14)$$

Тогда с учетом формулы (3.9) „решение“ этого уравнения приобретает вид

$$F_s^{(0)}(x_1, \dots, x_s | S_\tau^{(1)} F_1) = S_\tau^{(s)}(x_1, \dots, x_s) F_s^{(0)}(x_1, \dots, x_s | F_1). \quad (3.15)$$

Действуя слева на обе части равенства оператором $S_{-\tau}^{(s)}$, получаем

$$F_s^{(0)}(x_1, \dots, x_s | F_1) = S_{-\tau}^{(s)}(x_1, \dots, x_s) F_s^{(0)}(x_1, \dots, x_s | S_\tau^{(1)} F_1).$$

Это как раз то условие, которому должна удовлетворять структура функционала $F_s^{(0)}(x_1, \dots, x_s | F_1)$. В вышенанписанном уравнении левая часть не зависит от τ , поэтому оно должно быть справедливо для произвольного τ . Следовательно, согласно свойству (3.12), при $\tau \rightarrow \infty$ получаем

$$\begin{aligned} F_s^{(0)}(x_1, \dots, x_s | F_1) &= \\ &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} S_{-\tau}^{(s)}(x_1, \dots, x_s) F_s^{(0)}(x_1, \dots, x_s | S_\tau^{(1)} F_1) = \\ &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} S_{-\tau}^{(s)} \prod_{i=1}^s S_\tau^{(1)} F_1(x_i; t). \end{aligned} \quad (3.16)$$

Чтобы найти следующий функционал $F_s^{(1)}(x_1, \dots, x_s | F_1)$, положим

$$\Psi_s^{(1)}(x_1, \dots, x_s | F_1) = -D_1 F_s^{(0)}(x_1, \dots, x_s | F_1) + \\ + \int dx_{s+1} \sum_{i=1}^s \Theta_{i, s+1} F_{s+1}^{(0)}(x_1, \dots, x_s | F_1), \quad (3.17)$$

тогда уравнение (3.8б) примет вид

$$D_0 F_s^{(1)}(x_1, \dots, x_s | F_1) + \mathcal{H}_s F_s^{(1)}(x_1, \dots, x_s | F_1) = \\ = \Psi_s^{(1)}(x_1, \dots, x_s | F_1). \quad (3.18)$$

Выполняя операции, аналогичные предыдущим, получаем

$$[D_0 F_s^{(1)}(x_1, \dots, x_s | F_1)]_{S_\tau^{(1)} F_1 \leftarrow F_1} = - \frac{\partial F_s^{(1)}(x_1, \dots, x_s | S_\tau^{(1)} F_1)}{\partial \tau}.$$

Учтем, что из функционального уравнения (3.18) для F_1 (при замене F_1 на $S_\tau^{(1)} F_1$) следует

$$\frac{\partial F_s^{(1)}(x_1, \dots, x_s | S_\tau^{(1)} F_1)}{\partial \tau} - \mathcal{H}_s F_s^{(1)}(x_1, \dots, x_s | S_\tau^{(1)} F_1) = \\ = - \Psi_s^{(1)}(x_1, \dots, x_s | S_\tau^{(1)} F_1). \quad (3.19)$$

Положим

$$F_s^{(1)}(x_1, \dots, x_s | S_\tau^{(1)} F_1) = S_\tau^{(s)} \varphi(x_1, \dots, x_s; \tau | F_1), \quad (3.20a)$$

$$\varphi(x_1, \dots, x_s; \tau | F_1) = S_{-\tau}^{(s)} F_s^{(1)}(x_1, \dots, x_s | S_\tau^{(1)} F_1), \quad (3.20б)$$

тогда ясно, что

$$\varphi(x_1, \dots, x_s; 0 | F_1) = F_s^{(1)}(x_1, \dots, x_s | F_1), \quad (3.21)$$

откуда находим

$$\frac{\partial \varphi(x_1, \dots, x_s; \tau | F_1)}{\partial \tau} = - S_{-\tau}^{(s)} \Psi_s^{(1)}(x_1, \dots, x_s | S_\tau^{(1)} F_1).$$

Это уравнение можно непосредственно проинтегрировать:

$$\varphi(x_1, \dots, x_s; \tau | F_1) = \varphi(x_1, \dots, x_s; 0 | F_1) - \\ - \int_0^\tau d\tau S_{-\tau}^{(s)} \Psi_s^{(1)}(x_1, \dots, x_s | S_\tau^{(1)} F_1). \quad (3.22)$$

Отсюда следует

$$F_s^{(1)}(x_1, \dots, x_s | F_1) = S_{-\tau}^{(s)} F_s^{(1)}(x_1, \dots, x_s | S_{\tau}^{(1)} F_1) + \\ + \int_0^{\tau} d\tau S_{-\tau}^{(s)} \Psi_s^{(1)}(x_1, \dots, x_s | S_{\tau}^{(1)} F_1).$$

Так как здесь вновь левая часть написанного соотношения не зависит от τ , то в пределе при $\tau \rightarrow \infty$, согласно (3.13), получаем

$$F_s^{(1)}(x_1, \dots, x_s | F_1) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} S_{-\tau}^{(s)} F_s^{(1)}(x_1, \dots, x_s | S_{\tau}^{(1)} F_1) + \\ + \int_0^{\infty} d\tau S_{-\tau}^{(s)} \Psi_s^{(1)}(x_1, \dots, x_s | S_{\tau}^{(1)} F_1) = \\ = \int_0^{\infty} d\tau S_{-\tau}^{(s)} \Psi_s^{(1)}(x_1, \dots, x_s | S_{\tau}^{(1)} F_1). \quad (3.23)$$

Более высокие приближения $F_s^{(l)}$ находятся аналогичным образом. Для них будем иметь

$$F_s^{(l)}(x_1, \dots, x_s | F_1) = \int_0^{\infty} d\tau S_{-\tau}^{(s)} \Psi_s^{(l)}(x_1, \dots, x_s | S_{\tau}^{(1)} F_1), \quad (3.24)$$

где

$$\Psi_s^{(l)}(x_1, \dots, x_s | F_1) = - \sum_{j=1}^l D_j F_s^{(l-j)}(x_1, \dots, x_s | F_1) + \\ + \int dx_{s+1} \sum_{l=1}^s \Theta_{i, s+1} F_{s+1}^{l-1}(x_1, \dots, x_s | F_1). \quad (3.25)$$

3. Определение функционалов $A_i(x | F_1)$. Согласно формуле (3.5б), функционал $A_1(x_1 | F_1)$ можно найти, если функционал $F_2^{(0)}(x_1, x_2 | F_1)$ известен. Запишем последний в следующем виде:

$$F_2^{(0)}(x_1, x_2 | F_1) = S_{-\infty}^{(2)}(x_1, x_2) S_{+\infty}^{(1,1)}(x_1, x_2) F_1(x_1; t) F_1(x_2; t), \quad (3.26)$$

где индексы $-\infty$, $+\infty$ означают пределы τ , указанные в (3.16), и где для сокращения записи положено

$$S_{\tau}^{(1, \dots, 1)}(x_1, \dots, x_k) \equiv S_{\tau}^{(1)}(x_1) \dots S_{\tau}^{(1)}(x_k). \quad (3.27)$$

Чтобы отделить задачу теоретической механики от проблемы нахождения функций распределения, часто удобно записывать (3.26) в следующем виде:

$$F_2^{(0)}(x_1, x_2 | F_1) = \int \int d\zeta_1 d\zeta_2 F_1(\zeta_1; t) F_1(\zeta_2; t) \times \\ \times S_{-\infty}^{(2)}(x_1, x_2) S_{+\infty}^{(1, 1)}(x_1, x_2) \delta(x_1 - \zeta_1) \delta(x_2 - \zeta_2), \quad (3.28)$$

где соответственно $x_i \equiv (q_i, p_i)$, $\zeta_i \equiv (\xi_i, \eta_i)$, а δ есть δ -функция Дирака. Тогда, согласно формуле (3.5б), можно записать

$$A_1(x_1 | F_1) = \int dx_2 \Theta_{12} S_{-\infty}^{(2)} S_{+\infty}^{(1, 1)} F_1(x_1; t) F_1(x_2; t) = \\ = \int \int d\zeta_1 d\zeta_2 F_1(\zeta_1; t) F_1(\zeta_2; t) \Omega_2(x_1 | \zeta_1, \zeta_2), \quad (3.29)$$

где

$$\Omega_2(x_1 | \zeta_1, \zeta_2) = \int dx_2 \Theta_{12} S_{-\infty}^{(2)}(x_1, x_2) S_{+\infty}^{(1, 1)}(x_1, x_2) \prod_{i=1}^2 \delta(x_i - \zeta_i). \quad (3.30)$$

Переходя теперь к определению функционала $A_2(x_1 | F_1)$, мы должны сначала найти функционал $F_2^{(1)}(x_1, x_2 | F_1)$. Согласно определению оператора D_1 ,

$$D_1 F_2^{(0)}(x_1, x_2 | F_1) = S_{-\infty}^{(2)} S_{+\infty}^{(1, 1)} \{F_1(x_1; t) A_1(x_2 | F_1) + \\ + A_1(x_1 | F_1) F_1(x_2; t)\} = \\ = S_{-\infty}^{(2)}(1, 2) S_{+\infty}^{(1, 1)}(1, 2) \int dx_3 \{ \Theta_{13} S_{-\infty}^{(2)}(1, 3) S_{+\infty}^{(1, 1)}(1, 3) + \\ + \Theta_{23} S_{-\infty}^{(2)}(2, 3) S_{+\infty}^{(1, 1)}(2, 3) \} \prod_{i=1}^3 F_1(x_i; t),$$

где для сокращения записи мы опустили аргументы x у операторов $S_{\pm\infty}^{(\dots)}$. Так как, согласно (3.16),

$$F_3^{(0)}(x_1, x_2, x_3 | F_1) = S_{-\infty}^{(3)}(x_1, x_2, x_3) \prod_{i=1}^3 S_{+\infty}^{(1)}(x_i) F_1(x_i; t) = \\ = S_{-\infty}^{(3)}(1, 2, 3) S_{+\infty}^{(1, 1, 1)}(1, 2, 3) \prod_{i=1}^3 F_1(x_i; t),$$

находим

$$\begin{aligned} \Psi_2^{(1)}(x_1, x_2 | F_1) = & \\ = \int dx_3 [& (\Theta_{13} + \Theta_{23}) S_{-\infty}^{(3)}(1, 2, 3) S_{+\infty}^{(1, 1, 1)}(1, 2, 3) - \\ - S_{-\infty}^{(2)}(1, 2) S_{+\infty}^{(1, 1)}(1, 2) \{ & \Theta_{13} S_{-\infty}^{(2)}(1, 3) S_{+\infty}^{(1, 1)}(1, 3) + \\ + \Theta_{23} S_{-\infty}^{(2)}(2, 3) S_{+\infty}^{(1, 1)}(2, 3) \}] & \prod_{i=1}^3 F_1(x_i; t). \quad (3.31) \end{aligned}$$

Далее, используя выражение (3.23), можно записать функционал $F_2^{(1)}(x_1, x_2 | F_1)$ в форме, аналогичной (3.28):

$$\begin{aligned} F_2^{(1)}(x_1, x_2 | F_1) = \int \int \int d\zeta_1 d\zeta_2 d\zeta_3 \prod_{i=1}^3 F_1(\zeta_i; t) \times \\ \times \int_0^{\infty} d\tau S_{-\tau}^{(2)}(1, 2) \int dx_3 [\dots] S_{\tau}^{(1, 1, 1)}(1, 2, 3) \prod_{i=1}^3 \delta(x_i - \zeta_i), \quad (3.32) \end{aligned}$$

где скобками [...] обозначен оператор, стоящий в квадратных скобках в правой части выражения (3.31). Отметим, что он симметричен относительно x_1 и x_2 . Окончательно из (3.5в) имеем

$$A_2(x_1 | F_1) = \int \int \int d\zeta_1 d\zeta_2 d\zeta_3 \prod_{i=1}^3 F_1(\zeta_i; t) \Omega_3(x_1 | \zeta_1, \zeta_2, \zeta_3), \quad (3.33)$$

где

$$\begin{aligned} \Omega_3(x_1 | \zeta_1, \zeta_2, \zeta_3) = \int dx_2 \Theta_{12} \int_0^{\infty} d\tau S_{-\tau}^{(2)}(1, 2) \times \\ \times \int dx_3 [\dots] S_{\tau}^{(1, 1, 1)}(1, 2, 3) \prod_{i=1}^3 \delta(x_i - \zeta_i). \quad (3.34) \end{aligned}$$

4. Оценка величины $A_2(x_1 | F_1)$. Отношение величины A_2 к A_1 должно по порядку равняться r_0^3 , если r_0 — радиус, характеризующий область отличного от нуля взаимодействия. Таким образом, параметр разложения в кинетическом урав-

нении фактически будет равен r_0^3/v . Это утверждение следует из соображений размерности при условии, что интегралы в выражении для A_2 сходятся и распространены фактически только на область действия трех частиц x_1, x_2, x_3 .

Рассмотрим величину $\Omega_3(x_1 | \zeta_1, \zeta_2, \zeta_3)$, чтобы убедиться в этом. Выражение, стоящее под знаком интеграла по x_2 , вследствие наличия в нем оператора Θ_{12} будет стремиться к нулю в области $|q_2 - q_1| > r_0$. Следовательно, можно ограничиться рассмотрением только тех x_2 , для которых $|q_2 - q_1| \leq r_0$. Если координаты частиц (x_1, x_2) удовлетворяют этому условию, то оператор $S_{-\tau}^{(2)}(x_1, x_2)$ разводит их друг от друга на расстояние r_0 за время $\tau \approx \tau_0$, а после этого расстояние между частицами будет все время возрастать. Положим

$$\tilde{x}_i \equiv (\tilde{q}_i, \tilde{p}_i) = S_{-\tau}^{(2)}(x_1, x_2) x_i, \quad i = 1, 2.$$

Обозначим символом τ' время, для которого $|\tilde{q}_2 - \tilde{q}_1| \geq 2r_0$. Тогда оператор, стоящий под знаком интеграла по τ , можно записать в виде

$$\begin{aligned} & \int dx_3 [(\Theta_{13}(\tilde{x}_1, x_3) + \Theta_{23}(\tilde{x}_2, x_3)) \times \\ & \quad \times S_{-\infty}^{(3)}(\tilde{x}_1, \tilde{x}_2, x_3) S_{+\infty}^{(1,1,1)}(\tilde{x}_1, \tilde{x}_2, x_3) - \\ & \quad - S_{-\infty}^{(2)}(\tilde{x}_1, \tilde{x}_2) S_{+\infty}^{(1,1)}(\tilde{x}_1, \tilde{x}_2) \times \\ & \quad \times (\Theta_{13}(\tilde{x}_1, x_3) S_{-\infty}^{(2)}(\tilde{x}_1, x_3) S_{+\infty}^{(1,1)}(\tilde{x}_1, x_3) + \\ & \quad + \Theta_{23}(\tilde{x}_2, x_3) S_{-\infty}^{(2)}(\tilde{x}_2, x_3) S_{+\infty}^{(1,1)}(\tilde{x}_2, x_3))]. \quad (3.35) \end{aligned}$$

Для $\tau > \tau'$ имеем: $\Theta_{12}(\tilde{x}_1, \tilde{x}_2) = 0$, а для фиксированного x_3 по крайней мере один из операторов $\Theta_{13}(\tilde{x}_1, x_3)$ или $\Theta_{23}(\tilde{x}_2, x_3)$ должен равняться нулю, так как точки x_1 и x_2 разделены расстоянием, большим чем $2r_0$. Предположим, что $\Theta_{13}(\tilde{x}_1, x_3) = 0$, а $\Theta_{23}(\tilde{x}_1, x_3) \neq 0$. Тогда из определения оператора $S_{-\tau}^{(3)}(\tilde{x}_1, \tilde{x}_2, x_3)$ имеем

$$S_{-\tau}^{(3)}(\tilde{x}_1, \tilde{x}_2, x_3) \rightarrow S_{-\tau}^{(2)}(\tilde{x}_2, x_3) S_{-\tau}^{(1)}(\tilde{x}_1),$$

и так как в этом случае $S_{-\tau}^{(2)}(\tilde{x}_1, \tilde{x}_2) S_{\tau}^{(1,1)}(\tilde{x}_1, \tilde{x}_2) = 1$, мы видим, что оператор (3.35) обращается в нуль. Аналогичная ситуация имеет место и в случае, когда $\Theta_{23}(\tilde{x}_2, x_3) = 0$,

а $\Theta_{13}(\tilde{x}_1, x_3) \neq 0$. Таким образом мы приходим к выводу, что интеграл по τ должен сходиться и что подынтегральное выражение будет отлично от нуля только для интервалов времени порядка времени столкновения.

5. Пространственно однородные системы. В случае, когда $F_1(x_1; t)$ не зависит от q_1 , т. е. когда система пространственно однородна, выражения для функционалов $A_1(x_1 | F_1)$ и $A_2(x_1 | F_1)$ можно упростить. Покажем, что в этом случае функционал A_1 можно свести к интегралу столкновений Больцмана.

Поскольку F_1 не зависит от пространственных координат, то $F_1(\zeta_1; t) = F_1(\eta_1; t)$, $F_1(\zeta_2; t) = F_1(\eta_2; t)$. Тогда в правой части (3.29) можно провести интегрирование по ξ . Так как оператор $S^{(1)}$ не изменяет импульса, то мы получаем

$$A_1(x_1 | F_1) = \int \int d\eta_1 d\eta_2 F_1(\eta_1; t) F_1(\eta_2; t) \Omega_2(x_1 | \eta_1, \eta_2), \quad (3.36)$$

где

$$\Omega_2(x_1 | \eta_1, \eta_2) = \int dx_2 \Theta_{12} S_{-\infty}^{(2)}(x_1, x_2) \delta(p_1 - \eta_1) \delta(p_2 - \eta_2). \quad (3.37)$$

Положим

$$S_{-\infty}^{(2)}(x_1, x_2) p_i = P_i^{(2)}, \quad i = 1, 2,$$

тогда можно легко доказать, что $P_i^{(2)}$ являются функциями от p_1 , p_2 и относительной координаты $r_{21} = q_2 - q_1$. Так как Θ_{12} также зависит только от относительных координат, то мы убеждаемся, выбирая в качестве начала интегрирования по q_2 (в общем интеграле по x_2) точку q_1 , что величина Ω_2 , а следовательно, и A_1 будут зависеть только от p_1 , как это и следовало ожидать. Вместо (3.37) запишем

$$\begin{aligned} \Omega_2(p_1 | \eta_1, \eta_2) &= \\ &= \int dr_{21} \int dp_2 \Theta_{12} S_{-\infty}^{(2)}(x_1, x_2) \delta(p_1 - \eta_1) \delta(p_2 - \eta_2) = \\ &= \int dr_{21} \int dp_2 \Theta_{12} \delta(P_1^{(2)} - \eta_1) \delta(P_2^{(2)} - \eta_2). \end{aligned} \quad (3.38)$$

Здесь $P_i^{(2)}$ — постоянные начальные импульсы частиц в задаче о двухчастичном столкновении, которые можно определить, так как известен гамильтониан H_2 и известны значения коор-

динат этих частиц x_1, x_2 в момент времени, равный нулю. Поэтому

$$H_2 = \frac{1}{2m} (\mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2) + \Phi_{12} = \frac{1}{2m} \{(\mathbf{P}_1^{(2)})^2 + (\mathbf{P}_2^{(2)})^2\}.$$

Отсюда, согласно определению скобок Пуассона,

$$\{H_2, \delta(\mathbf{P}_1^{(2)} - \boldsymbol{\eta}_1) \delta(\mathbf{P}_2^{(2)} - \boldsymbol{\eta}_2)\} = 0,$$

или

$$\begin{aligned} \Theta_{12} \delta(\mathbf{P}_1^{(2)} - \boldsymbol{\eta}_1) \delta(\mathbf{P}_2^{(2)} - \boldsymbol{\eta}_2) &= \\ &= \left(\frac{\mathbf{p}_1}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_1} + \frac{\mathbf{p}_2}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_2} \right) \{ \delta(\mathbf{P}_1^{(2)} - \boldsymbol{\eta}_1) \delta(\mathbf{P}_2^{(2)} - \boldsymbol{\eta}_2) \} = \\ &= \frac{(\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1)}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{21}} \{ \delta(\mathbf{P}_1^{(2)} - \boldsymbol{\eta}_1) \delta(\mathbf{P}_2^{(2)} - \boldsymbol{\eta}_2) \}. \end{aligned}$$

Воспользуемся в выражении (3.38) при интегрировании по \mathbf{r}_{21} цилиндрическими координатами с осью в направлении относительной скорости $\mathbf{g} \equiv (\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1)/m$. Обозначим координату вдоль этой оси буквой l , а полярные координаты, перпендикулярные к этой оси, — буквами b, φ . Тогда

$$\begin{aligned} \Omega_2(\mathbf{p}_1 | \boldsymbol{\eta}_1, \boldsymbol{\eta}_2) &= \\ &= \int d\mathbf{p}_2 g \int b db d\varphi \int dl \frac{\partial}{\partial l} \{ \delta(\mathbf{P}_1^{(2)} - \boldsymbol{\eta}_1) \delta(\mathbf{P}_2^{(2)} - \boldsymbol{\eta}_2) \}, \quad (3.39) \end{aligned}$$

где $g = |\mathbf{g}|$. Интегрирование по l можно выполнить непосредственно

$$\begin{aligned} \int dl \frac{\partial}{\partial l} \{ \delta(\mathbf{P}_1^{(2)} - \boldsymbol{\eta}_1) \delta(\mathbf{P}_2^{(2)} - \boldsymbol{\eta}_2) \} &= \\ &= \left|_{l=-\infty}^{l=+\infty} \delta(\mathbf{P}_1^{(2)} - \boldsymbol{\eta}_1) \delta(\mathbf{P}_2^{(2)} - \boldsymbol{\eta}_2) \right. \end{aligned}$$

При значении $l = -\infty$ обе частицы находятся вне области их взаимодействия, а так как действие оператора $S_{-\tau}^{(2)}(x_1, x_2)$ никогда не приведет к их столкновению, то

$$\lim_{l \rightarrow -\infty} \mathbf{P}_i^{(2)} = \mathbf{p}_i, \quad i = 1, 2.$$

С другой стороны, при значении $l = +\infty$, хотя частицы также находятся вне области их взаимодействия, действие оператора $S_{-\infty}^{(2)}(x_1, x_2)$ будет приводить частицы к столкновению. Поэтому

$$\lim_{l \rightarrow +\infty} \mathbf{P}_i^{(2)} = \mathbf{p}_i^*, \quad i = 1, 2,$$

где p_i^* — импульсы, предшествующие столкновению

$$(p_1^*, p_2^*) \rightarrow (p_1, p_2).$$

Эффективное дифференциальное сечение рассеяния $I(g, \vartheta)$ обычно определяется выражением

$$b db d\varphi = I(g, \vartheta) d\Omega,$$

где ϑ — угол рассеяния, а $d\Omega$ — дифференциальный телесный угол. Тогда находим

$$\Omega_2(p_1 | \eta_1, \eta_2) = \int dp_2 \int d\Omega g I(g, \vartheta) [\delta(p_1^* - \eta_1) \delta(p_2^* - \eta_2) - \delta(p_1 - \eta_1) \delta(p_2 - \eta_2)]. \quad (3.40)$$

Подставляя выражение для $\Omega_2(p_1 | \eta_1, \eta_2)$ в правую часть (3.36) [вместо $\Omega_2(x_1 | \eta_1, \eta_2)$] и интегрируя по η_1 и η_2 , получаем для A_1 формулу

$$A_1(p_1 | F_1) = \int dp_2 \int d\Omega g I(g, \vartheta) [F_1(p_1^*; t) F_1(p_2^*; t) - F_1(p_1; t) F_1(p_2; t)]. \quad (3.41)$$

Эта формула в точности совпадает с интегралом столкновений в уравнении Больцмана.

Возвращаясь теперь к определению $A_2(x_1 | F_1)$, в пространственно однородном случае можем записать

$$A_2(x_1 | F_1) = \int d\eta_1 d\eta_2 d\eta_3 \prod_{k=1}^3 F_1(\eta_k, t) \Omega_3(x_1 | \eta_1, \eta_2, \eta_3), \quad (3.42)$$

где

$$\begin{aligned} \Omega_3(x_1 | \eta_1, \eta_2, \eta_3) &= \\ &= \int dx_2 \Theta_{12} \int_0^\infty d\tau S_{-\tau}^{(2)}(1, 2) \int dx_3 [(\Theta_{13} + \Theta_{23}) S_{-\infty}^{(3)}(1, 2, 3) - \\ &- S_{-\infty}^{(2)}(1, 2) (\Theta_{13} S_{-\infty}^{(2)}(1, 3) + \Theta_{23} S_{-\infty}^{(2)}(2, 3))] \prod_{l=1}^3 \delta(p_l - \eta_l), \end{aligned} \quad (3.43)$$

а все операторы $S^{(1)}$ опущены вследствие их тривиальности. Обозначим интеграл по x_3 в правой части формулы (3.43) символом $O(x_1, x_2)$, тогда с помощью рассуждений, анало-

гичных используемым в п. 4 настоящего раздела, убедимся в том, что $O(x_1, x_2) \rightarrow 0$ при $|r_{21}| \equiv |q_2 - q_1| \geq 2r_0$. Более того, нетрудно показать, вводя координаты центра масс и относительные координаты, что функция $O(x_1, x_2)$ зависит только от p_1, p_2 и r_{21} . Поэтому функция $S_{-\tau}^{(2)}(x_1, x_2) O(x_1, x_2)$ также будет зависеть только от этих переменных, и для $\tau \rightarrow \infty$ результат действия оператора $S_{-\tau}^{(2)}$ на $O(x_1, x_2)$ будет равен нулю, поскольку оператор $S_{-\infty}^{(2)}$ будет полностью разводить друг от друга частицы 1 и 2. Далее, согласно определению оператора $S_{-\tau}^{(2)}(x_1, x_2)$, имеем

$$\left(\frac{p_1}{m} \frac{\partial}{\partial q_1} + \frac{p_2}{m} \frac{\partial}{\partial q_2} - \Theta_{12} \right) S_{-\tau}^{(2)}(x_1, x_2) = - \frac{dS_{-\tau}^{(2)}(x_1, x_2)}{d\tau},$$

поэтому

$$\Theta_{12} S_{-\tau}^{(2)}(x_1, x_2) = \left(\frac{p_1}{m} \frac{\partial}{\partial q_1} + \frac{p_2}{m} \frac{\partial}{\partial q_2} \right) S_{-\tau}^{(2)}(x_1, x_2) + \frac{dS_{-\tau}^{(2)}(x_1, x_2)}{d\tau}.$$

Обозначая на время $S_{-\tau}^{(2)}(x_1, x_2) O(x_1, x_2) = \tilde{O}(x_1, x_2)$, запишем выражение (3.43) в виде

$$\begin{aligned} \Omega_3 = & \frac{p_1}{m} \frac{\partial}{\partial q_1} \int dx_2 \tilde{O}(x_1, x_2) + \\ & + \int dx_2 \frac{p_2}{m} \frac{\partial}{\partial q_2} \tilde{O}(x_1, x_2) + \int dx_2 \int_0^{\infty} d\tau \frac{dS_{-\tau}^{(2)}}{d\tau} O(x_1, x_2). \end{aligned}$$

В третьем слагаемом можно выполнить интегрирование по τ , и, поскольку верхний предел не дает вклада, мы получаем выражение

$$\begin{aligned} \Omega_3(p_1 | \eta_1, \eta_2, \eta_3) = & - \int dx_2 O(x_1, x_2) = \\ = & - \int \int dx_2 dx_3 [(\Theta_{13} + \Theta_{23}) S_{-\infty}^{(3)}(1, 2, 3) - \\ - & S_{-\infty}^{(2)}(1, 2)(\Theta_{13} S_{-\infty}^{(2)}(1, 3) + \Theta_{23} S_{-\infty}^{(2)}(2, 3))] \prod_{l=1}^3 \delta(p_l - \eta_l), \end{aligned} \quad (3.44)$$

которое свидетельствует о том, что Ω_3 зависит только от p_1 . Поэтому A_2 будет также зависеть только от p_1 , как это и должно быть в пространственно однородном случае.

6. Равновесное состояние. Мы предполагаем, что основное кинетическое уравнение (3.2) приводит к состоянию термодинамического равновесия и что функция F_1 , а также все функции распределения более высокого порядка будут совпадать с выражениями, получаемыми при рассмотрении микроканонического ансамбля, или, что эквивалентно для больших систем, канонического ансамбля Гиббса:

$$D_N^{(\text{равн})}(x_1, \dots, x_N) = A \exp \left\{ -\frac{H_N(x_1, \dots, x_N)}{\theta} \right\}, \quad (3.45)$$

где $\theta = kT$ и A — нормирующий множитель. Исходя из распределения (3.45), можно, как и раньше, получить одно-, двух- и т. д. частичные функции распределения, в частности для F_1 мы получаем распределение Максвелла

$$F_1^{(\text{равн})}(x_1) = \frac{1}{(2\pi m\theta)^{3/2}} e^{-p_1^2/(2m\theta)}. \quad (3.46)$$

Мы покажем, что при замене в кинетическом уравнении функции $F_1(x_1; t)$ на функцию $F_1^{(\text{равн})}(x_1)$ все функционалы $A_i(x_1|F_1)$ становятся тождественно равными нулю, а для высших функций распределения получаются вириальные разложения, которые совпадают с результатами, полученными де Буром [30] и Майером и Монтроллом [31].

а. Нулевой порядок. Поскольку функция $F_1^{(\text{равн})}$ пространственно однородна, то из (3.16) получаем

$$\begin{aligned} F_s^{(0)}(x_1, \dots, x_s | F_1^{(\text{равн})}) &= \\ &= \int \dots \int d\eta_1 \dots d\eta_s \frac{1}{(2\pi m\theta)^{3s/2}} \times \\ &\times \exp \left(-\frac{\eta_1^2 + \dots + \eta_s^2}{2m\theta} \right) S_{-\infty}^{(s)} \prod_{i=1}^s \delta(p_i - \eta_i). \end{aligned} \quad (3.47)$$

Так как выражения $S_{-\infty}^{(s)} p_i = P_i^{(s)}$ представляют собой импульсы s частиц до s -частичного столкновения, то гамиль-

тониан системы из s частиц можно записать в виде

$$H_s = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^s p_i^2 + \sum_{i < j}^s \Phi_{ij} = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^s (P_i^{(s)})^2.$$

Поэтому из (3.47) следует естественный результат

$$F_s^{(0)} = \frac{1}{(2\pi m \theta)^{3s/2}} e^{-H_s/\theta}. \quad (3.48)$$

Из (3.5) тогда получим

$$A_1(x_1 | F_1^{(\text{равн})}) = \int dx_2 \Theta_{12} \frac{1}{(2\pi m \theta)^3} \left\{ \exp \left(-\frac{p_1^2 + p_2^2}{2m\theta} - \frac{\Phi_{12}}{\theta} \right) \right\}. \quad (3.49)$$

Вводя относительные координаты $r = q_2 - q_1$, можно записать пространственную часть интеграла по x_2 в виде

$$\int dr \frac{r}{r} \frac{d\Phi_{12}}{dr} e^{-\Phi_{12}/\theta}.$$

Это выражение, очевидно, равно нулю. Следовательно, $A_1(x_1 | F_1) = 0$, что вытекает также непосредственно из выражения (3.41) для A_1 .

б. Первый порядок. Так как $A_1 = 0$, $D_1 F_s^{(0)} = 0$ и функция F_1 пространственно однородна, из формул (3.23) и (3.48) немедленно следует

$$\begin{aligned} F_2^{(1)}(x_1, x_2 | F_1^{(\text{равн})}) &= \\ &= \frac{1}{(2\pi m \theta)^{9/2}} \int_0^\infty d\tau S_{-\tau}^{(2)}(1, 2) \int dx_3 (\Theta_{13} + \Theta_{23}) e^{-H_3/\theta}. \end{aligned} \quad (3.50)$$

Так как скобки Пуассона $\{H_3, \exp(-H_3/\theta)\} = 0$, то

$$\begin{aligned} (\Theta_{13} + \Theta_{23}) e^{-H_3/\theta} &= \\ &= \left(\frac{p_1}{m} \frac{\partial}{\partial q_1} + \frac{p_2}{m} \frac{\partial}{\partial q_2} - \Theta_{12} \right) e^{-H_3/\theta} + \frac{p_3}{m} \frac{\partial}{\partial q_3} e^{-H_3/\theta}. \end{aligned} \quad (3.51a)$$

При подстановке этого выражения в правую часть (3.50) мы убеждаемся, что последнее слагаемое в (3.51a) после инте-

грирования обращается в нуль. Поскольку, как мы видели в п. 5 настоящего раздела,

$$S_{-\tau}^{(2)}(x_1, x_2) \left(\frac{p_1}{m} \frac{\partial}{\partial q_1} + \frac{p_2}{m} \frac{\partial}{\partial q_2} - \Theta_{12} \right) = - \frac{dS_{-\tau}^{(2)}}{d\tau}, \quad (3.516)$$

интегрирование по τ в (4.50) даст

$$\left[1 - S_{-\infty}^{(2)}(x_1, x_2) \right] e^{-H_3/\theta}.$$

Записывая тройной гамильтониан в виде

$$H_3 = H_2 + \frac{1}{2m} p_3^2 + \Phi_{13} + \Phi_{23},$$

и интегрируя по p_3 , получаем

$$\begin{aligned} F_2^{(1)}(x_1, x_2 | F_1^{(\text{равн})}) &= \\ &= \frac{1}{(2\pi m \theta)^3} \left[1 - S_{-\infty}^{(2)}(x_1, x_2) \right] e^{-H_2/\theta} \int dq_3 \exp \left(- \frac{\Phi_{13} + \Phi_{23}}{\theta} \right). \end{aligned} \quad (3.52)$$

Следуя Майеру, введем функцию

$$f_{ij} = e^{-\Phi_{ij}/\theta} - 1, \quad (3.53)$$

тогда

$$\int dq_3 \exp \left(- \frac{\Phi_{13} + \Phi_{23}}{\theta} \right) = \int dq_3 (f_{13} f_{23} + f_{13} + f_{23} + 1).$$

Так как $f_{ij} \rightarrow 0$ при $r_{ij} > r_0$, то последние три члена в этом выражении будут константами, тогда как первое слагаемое является функцией модуля $|q_2 - q_1|$, причем оно обращается в нуль при $|q_2 - q_1| > 2r_0$. Таким образом,

$$S_{-\infty}^{(2)}(x_1, x_2) \int dq_3 f_{13} f_{23} = 0.$$

Отсюда получаем выражение для $F_2^{(1)}$

$$\begin{aligned} F_2^{(1)}(x_1, x_2 | F_1^{(\text{равн})}) &= \frac{1}{(2\pi m \theta)^3} e^{-H_2/\theta} \int dq_3 f_{13} f_{23} = \\ &= F_2^{(0)}(x_1, x_2 | F_1^{(\text{равн})}) \int dq_3 f_{13} f_{23}, \end{aligned} \quad (3.54)$$

из которого следует

$$A_2(x_1 | F_1^{(\text{равн})}) = \int dx_2 \Theta_{12} F_2^{(1)}(x_1, x_2 | F_1^{(\text{равн})}). \quad (3.55)$$

Поскольку, согласно (3.54), функция $F_2^{(1)}$ зависит от координат только через $r = |q_2 - q_1|$, то и в этом случае, вводя относительные координаты, мы убеждаемся, что пространственная часть интеграла по x_2 в (3.55) обращается в нуль. Поэтому

$$A_2(x_1 | F_1^{(\text{равн})}) = 0.$$

в. Второй порядок. Чтобы найти $F_2^{(2)}(x_1, x_2 | F_1^{(\text{равн})})$, нужно знать функционал $F_3^{(1)}(x_1, x_2, x_3 | F_1^{(\text{равн})})$, для которого по аналогии с (3.52) имеем

$$\begin{aligned} F_3^{(1)}(x_1, x_2, x_3 | F_1^{(\text{равн})}) &= \\ &= \frac{1}{(2\pi m \theta)^{3/2}} [1 - S_{-\infty}^{(3)}] e^{-H_3/\theta} \int dq_4 \exp\left(-\frac{\Phi_{14} + \Phi_{24} + \Phi_{34}}{\theta}\right). \end{aligned} \quad (3.56)$$

Поскольку $A_1 = A_2 = 0$, $D_2 F_2^{(0)} = D_1 F_2^{(1)} = 0$ и функция $F_1^{(\text{равн})}$ пространственно однородна, то из (3.24) непосредственно находим

$$\begin{aligned} F_2^{(2)}(x_1, x_2 | F_1^{(\text{равн})}) &= \\ &= \int_0^\infty d\tau S_{-\infty}^{(2)}(x_1, x_2) \int dx_3 (\Theta_{13} + \Theta_{23}) F_3^{(1)}(x_1, x_2, x_3 | F_1^{(\text{равн})}). \end{aligned} \quad (3.57)$$

Чтобы получить явное выражение для $F_2^{(2)}$, удобно рассмотреть дифференциальное уравнение для этой функции. Подействуем на обе части равенства (3.57) слева оператором

$$\frac{p_1}{m} \frac{\partial}{\partial q_1} + \frac{p_2}{m} \frac{\partial}{\partial q_2} - \Theta_{12}.$$

Используя операторное тождество (3.51б) и интегрируя в полученном выражении по τ , получаем

$$\begin{aligned} \left(\frac{p_1}{m} \frac{\partial}{\partial q_1} + \frac{p_2}{m} \frac{\partial}{\partial q_2} - \Theta_{12} \right) F_2^{(2)} &= \\ &= \int dx_3 (\Theta_{13} + \Theta_{23}) F_3^{(1)}(x_1, x_2, x_3 | F_1^{(\text{равн})}). \end{aligned} \quad (3.58)$$

Легко показать, что при таком интегрировании верхний предел $\tau = \infty$ не дает вклада. Следуя Глауберману [32], мы попытаемся решить уравнение (3.58) с помощью подстановки

$$F_2^{(2)} = F_2^{(0)}(x_1, x_2 | F_1^{(\text{равн})}) \chi_2(q_1, q_2). \quad (3.59)$$

Тогда левая часть уравнения (3.58) приобретает вид

$$F_2^{(0)} \left(\frac{p_1}{m} \frac{\partial \chi_2}{\partial q_1} + \frac{p_2}{m} \frac{\partial \chi_2}{\partial q_2} \right),$$

используя же (3.56), правую часть можно представить в виде

$$F_2^{(0)} \left(\frac{p_1}{2m} \frac{\partial}{\partial q_1} + \frac{p_2}{2m} \frac{\partial}{\partial q_2} \right) \times \\ \times \left[\int \int dq_3 dq_4 \exp \left(- \frac{\Phi_{13} + \Phi_{14} + \Phi_{23} + \Phi_{24} + \Phi_{34}}{\theta} \right) - \right. \\ \left. - 2\alpha \int dq_3 \exp \left(- \frac{\Phi_{13} + \Phi_{23}}{\theta} \right) \right],$$

где α — постоянная, определяемая соотношением

$$\alpha = S_{-\infty}^{(3)}(x_1, x_2, x_3) \int dq_4 \exp \left(- \frac{\Phi_{14} + \Phi_{24} + \Phi_{34}}{\theta} \right) = \\ = \int dq_4 \left(\sum_{i=1}^3 f_{i4} + 1 \right).$$

Из уравнения (3.58) непосредственно следует частное решение

$$\chi_2(q_1, q_2) = \frac{1}{2} \left[\int \int dq_3 dq_4 \exp \left(- \frac{\Phi_{13} + \Phi_{14} + \Phi_{23} + \Phi_{24} + \Phi_{34}}{\theta} \right) - \right. \\ \left. - 2\alpha \int dq_3 \exp \left(- \frac{\Phi_{13} + \Phi_{23}}{\theta} \right) \right] = \\ = \frac{1}{2!} \int \int dq_3 dq_4 [f_{13}f_{23}f_{14}f_{24}f_{34} + f_{13}f_{23}f_{14}f_{24} + \\ + f_{13}f_{23}f_{14}f_{34} + f_{13}f_{23}f_{24}f_{34} + f_{14}f_{13}f_{24}f_{34} + \\ + f_{23}f_{14}f_{24}f_{34} + f_{13}f_{24}f_{34} + f_{23}f_{14}f_{34}]. \quad (3.60)$$

Из этой формулы видно, что функция $\chi_2(q_1, q_2)$ зависит только от $r = |q_2 - q_1|$ и стремится к нулю при $r \rightarrow \infty$. Поскольку, согласно общему граничному условию (3.13), выражение $S_{-\infty}^{(2)}(x_1, x_2) F_2^{(2)}$ должно быть равно нулю, то выражение (3.60) является требуемым решением уравне-

ния (3.58). Подставляя (3.60) в (3.59), получаем явное выражение для функции $F_2^{(2)}(x_1, x_2 | F_1^{(\text{равн})})$, которое находится в согласии с результатом де Бура, Майера и Монролла. Так как $F_2^{(2)}$ зависит от координат только через модуль относительного расстояния $r = |\mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_1|$, можно, как и раньше, показать, что $A_3(x_1 | F_1^{(\text{равн})}) = 0$.

Совершенно ясно, что, продолжая таким же образом, мы для любого порядка получаем

$$F_2^{(i)}(x_1, x_2 | F_1^{(\text{равн})}) = F_2^{(0)}(x_1, x_2 | F_1^{(\text{равн})}) \chi_i(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2),$$

где функции $\chi_i(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)$ будут зависеть только от $r = |\mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_1|$ и их можно представить в виде интегралов от различных произведений функций Майера f_{ij} . Поэтому для любого порядка мы будем иметь $A_i(x_1 | F_1^{(\text{равн})}) = 0$.

IV. Макроскопические уравнения движения

1. Макроскопические величины. Обычные макроскопические величины, описывающие состояние газа, можно найти с помощью одно- и двухчастичной функций распределения путем дальнейшего усреднения по импульсным переменным. Эти величины определяются следующим образом.

а. Плотность числа частиц $n(\mathbf{q}, t)$ определяется как среднее число молекул в элементе объема $d\mathbf{q}$ или как произведение полного числа молекул в системе на вероятность найти отдельную молекулу в элементе $d\mathbf{q}$. Именно

$$n(\mathbf{q}, t) = N \frac{1}{V} \int dp F_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}; t) = \frac{1}{v} \int dp F_1. \quad (4.1)$$

В дальнейшем иногда будет удобно ввести безразмерную функцию $\nu(\mathbf{q}, t)$, определяемую с помощью соотношения

$$\nu(\mathbf{q}, t) = vn(\mathbf{q}, t) = \int dp F_1. \quad (4.2)$$

Для пространственно однородной системы очевидно, что $\nu = 1$.

б. Макроскопическая скорость течения $\mathbf{u}(\mathbf{q}, t)$ определяется, исходя из тех соображений, что произведение $m\mathbf{u} \cdot n d\mathbf{q}$ представляет собой средний импульс молекул, находящихся в объеме $d\mathbf{q}$. Следовательно,

$$n(\mathbf{q}, t) m\mathbf{u}(\mathbf{q}, t) = N \frac{1}{v} \int dp p F_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}; t).$$

Таким образом,

$$\nu(\mathbf{q}, t) \mathbf{u}(\mathbf{q}, t) = \int dp \frac{\mathbf{p}}{m} F_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}; t). \quad (4.3)$$

в. Кинетическая температура $\theta(\mathbf{q}, t)$ определяется через среднюю кинетическую энергию молекул, находящихся

в объеме dq ; последняя дается выражением

$$N \frac{1}{V} \int dp \frac{p^2}{2m} F_1(q, p; t) dq,$$

которое можно разделить на две части

$$n(q, t) \frac{mu^2}{2} dq + \left\{ \frac{1}{v} \int dp \frac{(p - mu)^2}{2m} F_1(q, p; t) \right\} dq.$$

Первая часть представляет собой кинетическую энергию движения частиц как целого, а вторая — энергию их беспорядочного хаотического движения. Далее, определим кинетическую температуру $\theta(q, t)$ с помощью соотношения

$$\frac{3}{2} n(q, t) \theta(q, t) = \frac{1}{v} \int dp \frac{(p - mu)^2}{2m} F_1(q, p; t). \quad (4.4a)$$

Естественно, что в случае равновесия отношение θ/k (где k — постоянная Больцмана) будет являться абсолютной термодинамической температурой.

г. *Плотность внутренней энергии* $n(q, t)\varepsilon(q, t)$ определяется как сумма кинетической энергии, соответствующей хаотическому движению $3n(q, t)\theta(q, t)/2$, и средней энергии взаимодействия частиц друг с другом $n(q, t)\varepsilon^\Phi(q, t)$; последняя записывается в виде

$$n(q, t)\varepsilon^\Phi(q, t) = \frac{1}{2v^2} \int dp \int dp_2 dq_2 \Phi(|q - q_2|) F_2(x_1, x_2; t). \quad (4.4б)$$

Отсюда

$$n(q, t)\varepsilon(q, t) = n(q, t) \left\{ \frac{3}{2} \theta(q, t) + \varepsilon^\Phi(q, t) \right\}. \quad (4.5)$$

2. Общие макроскопические уравнения. Уравнения, которым удовлетворяют макроскопические величины, выводятся из двух первых уравнений цепочки Боголюбова (2.10) и (2.11) с помощью усреднения по импульсным переменным. В этих уравнениях вместо (q_1, p_1) мы будем писать (q, p) и пользоваться тензорным обозначением с обычным правилом суммирования по дважды встречающемуся индексу. Для немых индексов будем использовать греческие буквы.

а. *Уравнение непрерывности.* Интегрируя уравнение (2.10) по p , получаем

$$\frac{\partial v(q, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial q_\alpha} \{v(q, t) u_\alpha(q, t)\} = 0. \quad (4.6)$$

При делении на v это уравнение принимает форму известного уравнения непрерывности

$$\frac{\partial n(\mathbf{q}, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial q_\alpha} \{n(\mathbf{q}, t) u_\alpha(\mathbf{q}, t)\} = 0. \quad (4.7)$$

Вводя символ полной производной по времени

$$\frac{D}{Dt} \equiv \frac{\partial}{\partial t} + u_\alpha \frac{\partial}{\partial q_\alpha},$$

мы можем записать это уравнение также в виде

$$\frac{Dn}{Dt} + n \frac{\partial u_\alpha}{\partial q_\alpha} = 0. \quad (4.8)$$

б. Основное гидродинамическое уравнение. Умножая уравнение (2.10) на p_i/m и интегрируя по \mathbf{p} , получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial v u_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial q_\alpha} (v u_i u_\alpha) + \frac{\partial}{\partial q_\alpha} \left(\frac{v}{m} P_{i\alpha}^K \right) = \\ = - \frac{1}{mv} \int d\mathbf{p} dp_2 dq_2 \frac{\partial \Phi}{\partial q_i} F_2(x_1, x_2; t), \end{aligned} \quad (4.9)$$

где

$$\begin{aligned} P_{ij}^K(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{v} \int d\mathbf{p} \frac{(p_i - m u_i)(p_j - m u_j)}{m} F_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}; t) = \\ = \frac{1}{v} \int d\mathbf{p} \frac{\hat{p}_i \hat{p}_j}{m} F_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}; t). \end{aligned} \quad (4.10)$$

Здесь для импульса хаотического теплового движения мы ввели обозначение

$$\hat{p}_i = p_i - m u_i,$$

а $P_{ij}^K(\mathbf{q}, t)$ — известное выражение для тензора давления, обусловленного тепловым движением молекул. Используя уравнение (4.6), мы можем записать уравнение (4.9) в виде

$$\begin{aligned} nm \frac{D u_i}{Dt} = - \frac{\partial P_{i\alpha}^K}{\partial q_\alpha} - \\ - \frac{1}{v^2} \int d\mathbf{p} dp_2 dq_2 \frac{\partial \Phi(|\mathbf{q} - \mathbf{q}_2|)}{\partial q_i} F_2(x_1, x_2; t). \end{aligned} \quad (4.11)$$

Далее, можно показать, что

$$\frac{1}{v^2} \int d\mathbf{p} dp_2 dq_2 \frac{\partial \Phi(|\mathbf{q} - \mathbf{q}_i|)}{\partial q_i} F_2(x_1, x_2; t) = \frac{\partial P_{i\alpha}^\Phi}{\partial q_\alpha}, \quad (4.12)$$

где $P_{ij}^\Phi(\mathbf{q}, t)$ определяется соотношением

$$P_{ij}^\Phi(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{2v^2} \int_0^\infty dr r^2 \int \int d\mathbf{k} \int_0^r d\lambda k_i k_j \Phi'(r) \times \\ \times \int \int d\mathbf{p} d\mathbf{p}_2 F_2(\mathbf{q} + \mathbf{k}(\lambda - r), \mathbf{p}, \mathbf{q} + \mathbf{k}\lambda, \mathbf{p}_2; t). \quad (4.13)$$

Поэтому уравнение (4.11) принимает вид

$$nm \frac{Du_i}{Dt} = - \frac{\partial P_{i\alpha}}{\partial q_\alpha}, \quad (4.14)$$

где

$$P_{ij}(\mathbf{q}, t) = P_{ij}^K(\mathbf{q}, t) + P_{ij}^\Phi(\mathbf{q}, t) \quad (4.15)$$

— полный тензор напряжений.

Из соотношений (4.10) и (4.13) видно, что тензор $P_{ij}(\mathbf{q}, t)$ является симметричным.

Приведем вывод уравнения (4.12) (см. также работу Энского [33]). Определим распределение плотности пар частиц:

$$n_2(\mathbf{q}, \mathbf{q}_2, t) = \frac{1}{v^2} \int d\mathbf{p} d\mathbf{p}_2 F_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; t).$$

Распределение $n_2(\mathbf{q}, \mathbf{q}_2, t)$ будет симметричной функцией двух переменных \mathbf{q} и \mathbf{q}_2 , кроме того,

$$\frac{1}{v^2} \int d\mathbf{p} d\mathbf{p}_2 d\mathbf{q}_2 \frac{\partial \Phi(|\mathbf{q} - \mathbf{q}_2|)}{\partial q_i} F_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; t) = \\ = \int d\mathbf{q}_2 k_i \Phi'(|\mathbf{q} - \mathbf{q}_2|) n_2(\mathbf{q}, \mathbf{q}_2),$$

где $k_i \equiv (q_i - q_{2i})/|\mathbf{q} - \mathbf{q}_2|$. Далее,

$$\frac{\partial P_{i\alpha}^\Phi}{\partial q_\alpha} = \frac{1}{2} \int_0^\infty dr r^2 \int \int d\mathbf{k} \int_0^r d\lambda k_i k_\alpha \Phi'(r) \times \\ \times \frac{\partial}{\partial q_\alpha} n_2(\mathbf{q} + \mathbf{k}(\lambda - r), \mathbf{q} + \mathbf{k}\lambda).$$

Поскольку n_2 является функцией величин $\mathbf{q} + \mathbf{k}\lambda$ и $\mathbf{k}r$, то

$$\frac{\partial n_2}{\partial \lambda} = k_\alpha \frac{\partial n_2}{\partial q_\alpha}.$$

Следовательно, используя свойство симметрии $n_2(\mathbf{q}, \mathbf{q}_2)$, получаем

$$\frac{\partial P_{i\alpha}^\Phi}{\partial q_\alpha} = \frac{1}{2} \int_0^\infty dr r^2 \int \int dk k_i \Phi'(r) \times \\ \times \{n_2(\mathbf{q}, \mathbf{q} + \mathbf{k}r) - n_2(\mathbf{q} - \mathbf{k}r, \mathbf{q})\} = \int d\mathbf{q}_2 k_i \Phi' n_2(\mathbf{q}, \mathbf{q}_2).$$

в. Уравнения переноса энергии. Умножая уравнение (2.10) на $(1/v)(\hat{\mathbf{p}}^2/2m)$, интегрируя по \mathbf{p} и группируя члены, получаем уравнение переноса кинетической энергии

$$n \frac{D\left(\frac{3}{2}\theta\right)}{Dt} + n m u_\alpha \frac{D u_\alpha}{Dt} + \frac{\partial J_\alpha^K}{\partial q_\alpha} + \frac{\partial}{\partial q_\alpha} (u_\beta P_{\alpha\beta}^K) = \\ = - \frac{1}{m v^2} \int d\mathbf{p} d\mathbf{p}_2 d\mathbf{q}_2 \frac{\partial \Phi}{\partial q_\alpha} p_\alpha F_2(x_1, x_2; t),$$

где часть плотности теплового потока $J_i^K(\mathbf{q}, t)$, соответствующая переносу кинетической энергии, определяется выражением

$$J_i^K(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{v} \int d\mathbf{p} \frac{\hat{p}_i}{m} \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} F_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}; t). \quad (4.16)$$

Используя соотношения (4.14) и (4.15), можно также записать

$$n \frac{D\left(\frac{3}{2}\theta\right)}{Dt} + \frac{\partial J_\alpha^K}{\partial q_\alpha} = - P_{\alpha\beta} D_{\alpha\beta} + \frac{\partial}{\partial q_\alpha} (P_{\alpha\beta}^\Phi u_\beta) - \\ - \frac{1}{m v^2} \int d\mathbf{p} d\mathbf{p}_2 d\mathbf{q}_2 \frac{\partial \Phi}{\partial q_\alpha} p_\alpha F_2. \quad (4.17)$$

где величина тензора деформации D_{ij} определяется выражением

$$D_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial q_j} + \frac{\partial u_j}{\partial q_i} \right). \quad (4.18)$$

Чтобы получить уравнение переноса той части плотности теплового потока, которая соответствует переносу средней энергии взаимодействия, следует воспользоваться вторым уравнением (2.11) цепочки Боголюбова. Умножая его на

$\Phi(|\mathbf{q} - \mathbf{q}_2|)/2v^2$, интегрируя по \mathbf{p} , \mathbf{p}_2 , \mathbf{q}_2 и группируя члены, получаем

$$n \frac{D\varepsilon^\Phi}{Dt} + \frac{\partial J_\alpha^{\Phi 2}}{\partial q_\alpha} = \frac{1}{2v^2} \int d\mathbf{p} d\mathbf{p}_2 d\mathbf{q}_2 \frac{\partial \Phi}{\partial q_\alpha} \left(\frac{p_\alpha}{m} - \frac{p_{2\alpha}}{m} \right) F_2(x_1, x_2; t), \quad (4.19)$$

где

$$J_i^{\Phi 2}(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{2v^2} \int d\mathbf{p} d\mathbf{p}_2 d\mathbf{q}_2 \Phi \frac{\hat{p}_i}{m} F_2(x_1, x_2; t). \quad (4.20)$$

Уравнение переноса внутренней энергии получается путем сложения уравнений (4.17) и (4.19). Это дает

$$n \frac{D\varepsilon}{Dt} + \frac{\partial}{\partial q_\alpha} (J_\alpha^K + J_\alpha^{\Phi 2}) = -P_{\alpha\beta} D_{\alpha\beta} + \frac{\partial}{\partial q_\alpha} (P_{\alpha\beta}^\Phi u_\beta) - \frac{1}{2v^2} \int d\mathbf{p} d\mathbf{p}_2 d\mathbf{q}_2 \frac{\partial \Phi}{\partial q_\alpha} \left(\frac{p_\alpha}{m} + \frac{p_{2\alpha}}{m} \right) F_2(x_1, x_2; t). \quad (4.21)$$

По аналогии с соотношением (4.12) можно показать, что если определить величину

$$\mathcal{J}_i = \frac{1}{4v^2} \int_0^\infty dr r^2 \int \int d\mathbf{k} \int_0^r d\lambda k_i k_\beta \Phi'(r) \int \int d\mathbf{p} d\mathbf{p}_2 \left(\frac{p_\beta}{m} + \frac{p_{2\beta}}{m} \right) \times \\ \times F_2(\mathbf{q} + \mathbf{k}(\lambda - r), \mathbf{p}, \mathbf{q} + \mathbf{k}\lambda, \mathbf{p}_2; t), \quad (4.22)$$

то тогда

$$\frac{1}{2v^2} \int d\mathbf{p} d\mathbf{p}_2 d\mathbf{q}_2 \frac{\partial \Phi}{\partial q_\alpha} \left(\frac{p_\alpha}{m} + \frac{p_{2\alpha}}{m} \right) F_2(x_1, x_2; t) = \frac{\partial \mathcal{J}_\alpha}{\partial q_\alpha} \quad (4.23)$$

и вследствие соотношения (4.12)

$$\mathcal{J}_i(\mathbf{q}, t) = J_i^{\Phi 1}(\mathbf{q}, t) + u_\beta P_{i\beta}^\Phi(\mathbf{q}, t),$$

где

$$J_i^{\Phi 1}(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{4v^2} \int_0^\infty dr r^2 \int \int d\mathbf{k} \int_0^r d\lambda k_i k_\alpha \Phi'(r) \int \int d\mathbf{p} d\mathbf{p}_2 \times \\ \times \left(\frac{\hat{p}_\alpha}{m} + \frac{\hat{p}_{2\alpha}}{m} \right) F_2(\mathbf{q} + \mathbf{k}(\lambda - r), \mathbf{p}, \mathbf{q} + \mathbf{k}\lambda, \mathbf{p}_2; t). \quad (4.24)$$

Таким образом, уравнение (4.21) принимает форму

$$n \frac{D\varepsilon}{Dt} + \frac{\partial J_\alpha}{\partial q_\alpha} = -P_{\alpha\beta} D_{\alpha\beta}, \quad (4.25)$$

где

$$J_i(\mathbf{q}, t) = J_i^K(\mathbf{q}, t) + J_i^{\Phi^1}(\mathbf{q}, t) + J_i^{\Phi^2}(\mathbf{q}, t). \quad (4.26)$$

Отметим, что та часть плотности теплового потока, которая соответствует переносу средней энергии взаимодействия и определяется как $J_i^{\Phi^1} + J_i^{\Phi^2}$, обусловлена импульсами только хаотического теплового движения частиц.

Тензор давления $P_{ij}(\mathbf{q}, t)$ и вектор теплового потока $J_i(\mathbf{q}, t)$ идентичны полученным Ирвингом и Кирквудом [20].

3. Разложения для функционалов $F_2^{(0)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 | F_1)$ и $A_1(\mathbf{x}_1 | F_1)$. Согласно выражению (3.29) для $A_1(\mathbf{x}_1 | F_1)$ и формулам, полученным в п. 2 настоящего раздела, мы должны ограничиться рассмотрением только двухчастичной функции распределения для таких фазовых точек $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2$, пространственное расстояние между которыми $|\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2| \leq r_0$. Мы увидим, что на следующем (гидродинамическом) этапе рассмотрения процессов приближения к равновесию все функции распределения будут зависеть от координат через зависимость их от макроскопических величин, которые являются очень медленно меняющимися функциями пространственных координат. Поэтому в качестве предварительного этапа уже в этом разделе мы разложим двухчастичные функции распределения в ряд по степеням $r_0 \text{grad} \mathbf{q}$ и сохраним члены до второго порядка включительно. Поскольку, согласно (3.28),

$$\begin{aligned} F_2^{(0)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 | F_1) &= \\ &= \int \int d\zeta_1 d\zeta_2 F_1(\zeta_1; t) F_1(\zeta_2; t) K_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 | \zeta_1, \zeta_2), \end{aligned} \quad (4.27)$$

где

$$\begin{aligned} K_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 | \zeta_1, \zeta_2) &= S_{-\infty}^{(2)} S_{+\infty}^{(1,1)} \delta(\mathbf{x}_1 - \zeta_1) \delta(\mathbf{x}_2 - \zeta_2) = \\ &= \{S_{-\infty}^{(2)} S_{+\infty}^{(1,1)} \delta(\mathbf{q}_1 - \xi_1) \delta(\mathbf{q}_2 - \xi_2)\} \times \\ &\quad \times \{S_{-\infty}^{(2)} S_{+\infty}^{(1,1)} \delta(\mathbf{p}_1 - \eta_1) \delta(\mathbf{p}_2 - \eta_2)\}, \end{aligned} \quad (4.28)$$

мы сначала произведем разложение ядра K_2 . Вводя координаты центра масс и относительные координаты

$$q_1 + q_2 = R_2, \quad q_1 - q_2 = r_{12} = -r_{21}, \quad (4.29a)$$

а также соответствующие импульсы

$$p_1 + p_2 = P_2, \quad p_1 - p_2 = 2p_{12} = -2p_{21}, \quad (4.29б)$$

легко показать, что

$$\frac{p_1}{m} \frac{\partial}{\partial q_1} + \frac{p_2}{m} \frac{\partial}{\partial q_2} = \frac{P_2}{2m} \frac{\partial}{\partial R_2} + \frac{p_{12}}{m/2} \frac{\partial}{\partial r_{12}}, \quad (4.30a)$$

$$\Theta_{12} = \frac{\partial \Phi(|r_{12}|)}{\partial r_{12}} \frac{\partial}{\partial p_{12}}. \quad (4.30б)$$

Таким образом, произведение операторов сдвига во времени

$$\begin{aligned} & S_{-\tau}^{(2)}(x_1, x_2) S_{\tau}^{(1,1)}(x_1, x_2) = \\ & = \exp \left\{ -\tau \left(\frac{p_{12}}{m/2} \frac{\partial}{\partial r_{12}} - \Theta_{12} \right) \right\} \exp \left(\tau \frac{p_{12}}{m/2} \frac{\partial}{\partial r_{12}} \right) \equiv \mathfrak{S}_{\tau}, \end{aligned} \quad (4.31)$$

зависит *только* от относительных координат и импульсов и инвариантно по отношению к общему ортогональному преобразованию переменных r_{12} и p_{12} .

Положим

$$\mathfrak{S}_{\tau} \delta(p_1 - \eta_1) \delta(p_2 - \eta_2) = \pi_0(r_{12}, p_1, p_2 | \eta_1, \eta_2). \quad (4.32)$$

Очевидно, что эта величина зависит от пространственных координат только через r_{12} . Далее имеем

$$\begin{aligned} & S_{-\infty}^{(2)} S_{+\infty}^{(1,1)} \delta(q_1 - \xi_1) \delta(q_2 - \xi_2) = \\ & = \mathfrak{S}_{\infty} \delta \left(R_2 + \frac{r_{12}}{2} - \xi_1 \right) \delta \left(R_2 - \frac{r_{12}}{2} - \xi_2 \right) = \\ & = \delta \left(R_2 + \frac{1}{2} \mathfrak{S}_{\infty} r_{12} - \xi_1 \right) \delta \left(R_2 - \frac{1}{2} \mathfrak{S}_{\infty} r_{12} - \xi_2 \right) = \\ & = \delta \left(q_1 - \frac{r_{12}}{2} + \frac{1}{2} \mathfrak{S}_{\infty} r_{12} - \xi_1 \right) \delta \left(q_1 - \frac{r_{12}}{2} - \frac{1}{2} \mathfrak{S}_{\infty} r_{12} - \xi_2 \right). \end{aligned} \quad (4.33)$$

Поскольку нас интересуют только те значения r_{12} , порядок которых не превышает r_0 , и так как для таких r_{12} , как легко показать, величина $|\mathfrak{S}_{\infty} r_{12}|$ также является величиной

порядка r_0 , то мы разложим выражение (4.33) в ряд Тейлора в окрестности точки q_1 . Тогда получим

$$\begin{aligned}
K_2(x_1, x_2 | \zeta_1, \zeta_2) = & \delta(q_1 - \xi_1) \delta(q_1 - \xi_2) \pi_0 + \\
& + \frac{\partial}{\partial q_{1\alpha}} \{ \delta(q_1 - \xi_1) \delta(q_1 - \xi_2) \} \tilde{\pi}_{1,\alpha} + \\
& + \left\{ \frac{\partial \delta(q_1 - \xi_1)}{\partial q_{1\alpha}} \delta(q_1 - \xi_2) - \delta(q_1 - \xi_1) \frac{\partial \delta(q_1 - \xi_2)}{\partial q_{1\alpha}} \right\} \pi_{1,\alpha} + \\
& + \frac{\partial}{\partial q_{1\alpha}} \left\{ \frac{\partial \delta(q_1 - \xi_1)}{\partial q_{1\beta}} \delta(q_1 - \xi_2) - \delta(q_1 - \xi_1) \frac{\partial \delta(q_1 - \xi_2)}{\partial q_{1\beta}} \right\} \tilde{\pi}_{2,\alpha\beta} + \\
& + \frac{\partial^2}{\partial q_{1\alpha} \partial q_{1\beta}} \{ \delta(q_1 - \xi_1) \delta(q_1 - \xi_2) \} \pi_{2,\alpha\beta} + \\
& + \left\{ \frac{\partial^2 \delta(q_1 - \xi_1)}{\partial q_{1\alpha} \partial q_{1\beta}} \delta(q_1 - \xi_2) - 2 \frac{\partial \delta(q_1 - \xi_1)}{\partial q_{1\alpha}} \frac{\partial \delta(q_1 - \xi_2)}{\partial q_{1\beta}} - \right. \\
& \quad \left. - \delta(q_1 - \xi_1) \frac{\partial^2 \delta(q_1 - \xi_2)}{\partial q_{1\alpha} \partial q_{1\beta}} \right\} \hat{\pi}_{2,\alpha\beta} + \dots, \quad (4.34)
\end{aligned}$$

где

$$\tilde{\pi}_{1,i}(r_{12}, p_1, p_2 | \eta_1, \eta_2) = -\frac{r_{12,i}}{2} \pi_0, \quad (4.35a)$$

$$\pi_{1,i}(r_{12}, p_1, p_2 | \eta_1, \eta_2) = \frac{\mathcal{S}_\infty r_{12,i}}{2} \pi_0, \quad (4.35b)$$

$$\tilde{\pi}_{2,ij}(r_{12}, p_1, p_2 | \eta_1, \eta_2) = -\frac{1}{4} r_{12,i} (\mathcal{S}_\infty r_{12,j}) \pi_0, \quad (4.35в)$$

$$\pi_{2,ij}(r_{12}, p_1, p_2 | \eta_1, \eta_2) = \frac{1}{8} r_{12,i} r_{12,j} \pi_0, \quad (4.35г)$$

$$\hat{\pi}_{2,ij}(r_{12}, p_1, p_2 | \eta_1, \eta_2) = \frac{1}{8} (\mathcal{S}_\infty r_{12,i}) (\mathcal{S}_\infty r_{12,j}) \pi_0. \quad (4.35д)$$

Все величины π являются функциями переменных r_{12} , $p_1 - \eta_1$, $p_2 - \eta_2$ и p_{12} и обладают, в чем можно непосредственно убедиться, следующими свойствами:

а) при добавлении постоянного вектора ко всем импульсам функции π не изменяются (инвариантность относительно преобразований Галилея);

б) при произвольном (собственном или несобственном) ортогональном преобразовании r_{12} и всех импульсов функции π преобразуются как изотропные тензоры [35];

в) при перестановке местами двух частиц, соответствующей преобразованию $(r_{12}, p_1, p_2, \eta_1, \eta_2) \rightarrow (-r_{12}, p_2, p_1, \eta_2, \eta_1)$.

величины π_0 и π_2 не меняются, в то время как величины π_1 меняют знак на обратный.

Подставляя разложение (4.34) под знак интеграла (4.27) и интегрируя по переменным ξ_1 и ξ_2 , приходим к разложению вида

$$F_2^{(0)}(x_1, x_2 | F_1) = \mathcal{F}_{2,0}^{(0)S} + \mathcal{F}_{2,1}^{(0)A} + \mathcal{F}_{2,1}^{(0)S} + \\ + \mathcal{F}_{2,2}^{(0)A} + \mathcal{F}_{2,2}^{(0)S} + \dots, \quad (4.36)$$

где

$$\mathcal{F}_{2,0}^{(0)S}(|F_1) = \int \int d\eta_1 d\eta_2 F_1(q_1, \eta_1) F_1(q_1, \eta_2) \times \\ \times \pi_0(r_{12}, p_1, p_2 | \eta_1, \eta_2), \quad (4.37a)$$

$$\mathcal{F}_{2,1}^{(0)A}(|F_1) = \int \int d\eta_1 d\eta_2 \frac{\partial}{\partial q_{1\alpha}} \{F_1(q_1, \eta_1) F_1(q_1, \eta_2)\} \times \\ \times \tilde{\pi}_{1,\alpha}(r_{12}, p_1, p_2 | \eta_1, \eta_2), \quad (4.37b)$$

$$\mathcal{F}_{2,1}^{(0)S}(|F_1) = \int \int d\eta_1 d\eta_2 \left\{ \frac{\partial F_1(q_1, \eta_1)}{\partial q_{1\alpha}} F_1(q_1, \eta_2) - \right. \\ \left. - F_1(q_1, \eta_1) \frac{\partial F_1(q_1, \eta_2)}{\partial q_{1\alpha}} \right\} \pi_{1,\alpha}(r_{12}, p_1, p_2 | \eta_1, \eta_2), \quad (4.37b)$$

$$\mathcal{F}_{2,2}^{(0)A}(|F_1) = \int \int d\eta_1 d\eta_2 \frac{\partial}{\partial q_{1\alpha}} \left\{ \frac{\partial F_1(q_1, \eta_1)}{\partial q_{1\beta}} F_1(q_1, \eta_2) - \right. \\ \left. - F_1(q_1, \eta_1) \frac{\partial F_1(q_1, \eta_2)}{\partial q_{1\beta}} \right\} \tilde{\pi}_{2,\alpha\beta}(r_{12}, p_1, p_2 | \eta_1, \eta_2), \quad (4.37\Gamma)$$

$$\mathcal{F}_{2,2}^{(0)S}(|F_1) = \int \int d\eta_1 d\eta_2 \left[\frac{\partial^2}{\partial q_{1\alpha} \partial q_{1\beta}} \times \right. \\ \times \{F_1(q_1, \eta_1) F_1(q_1, \eta_2)\} \pi_{2,\alpha\beta}(r_{12}, p_1, p_2 | \eta_1, \eta_2) + \\ + \left\{ \frac{\partial^2 F_1(q_1, \eta_1)}{\partial q_{1\alpha} \partial q_{1\beta}} F_1(q_1, \eta_2) - 2 \frac{\partial F_1(q_1, \eta_1)}{\partial q_{1\alpha}} \frac{\partial F_1(q_1, \eta_2)}{\partial q_{1\beta}} + \right. \\ \left. + F_1(q_1, \eta_1) \frac{\partial^2 F_1(q_1, \eta_2)}{\partial q_{1\alpha} \partial q_{1\beta}} \right\} \hat{\pi}_{2,\alpha\beta}(r_{12}, p_1, p_2 | \eta_1, \eta_2) \left. \right]. \quad (4.37\Delta)$$

Все функции \mathcal{F} рассматриваются как зависящие от переменных q_1, r_{12}, p_1 и p_2 . В силу свойства „в“ функций π функции \mathcal{F} с верхним индексом А антисимметричны по отношению к перестановке двух частиц, а функции \mathcal{F} с верхним индексом S симметричны. Отметим также, что

в силу соотношений (4.35) антисимметричные функции \mathcal{F} можно записать в виде дивергенций:

$$\mathcal{F}_{2,1}^{(0)A} = \frac{\partial}{\partial q_{1\alpha}} \left\{ -\frac{r_{12,\alpha}}{2} \mathcal{F}_{2,0}^{(0)S} \right\}, \quad (4.38a)$$

$$\mathcal{F}_{2,2}^{(0)A} = \frac{\partial}{\partial q_{1\alpha}} \left\{ -\frac{r_{12,\alpha}}{2} \mathcal{F}_{2,1}^{(0)S} \right\}. \quad (4.38b)$$

Наконец, согласно формуле (3.24),

$$A_1(x_1 | F_1) = \int \int d\zeta_1 d\zeta_2 F_1(\zeta_1; t) F_1(\zeta_2; t) \Omega_2(x_1 | \zeta_1, \zeta_2), \quad (4.39)$$

где

$$\Omega_2(x_1 | \zeta_1, \zeta_2) = \int dx_2 \Theta_{12} K_2(x_1, x_2 | \zeta_1, \zeta_2). \quad (4.40)$$

Подставляя в эту формулу разложение (4.34) для ядра K_2 , получаем разложение в ряд для оператора парных столкновений

$$A_1(x_1 | F_1) = \mathcal{A}_1^{(0)S} + \mathcal{A}_1^{(1)A} + \mathcal{A}_1^{(1)S} + \mathcal{A}_1^{(2)A} + \mathcal{A}_1^{(2)S} + \dots \quad (4.41)$$

Мы не выписываем явных выражений для коэффициентов этого разложения, поскольку они аналогичны выражениям (4.37) для величин \mathcal{F} и фактически получаются из них после выполнения операции Θ_{12} и интегрирования по p_2, r_{12} . Отметим только, что

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_1^{(0)S}(|F_1) &= \\ &= \int \int d\eta_1 d\eta_2 F_1(q_1, \eta_1) F_1(q_1, \eta_2) \Omega_{2,0}^S(p_1 | \eta_1, \eta_2), \end{aligned} \quad (4.42a)$$

где

$$\begin{aligned} \Omega_{2,0}^S &= \int \int dp_2 dr_{12} \Theta_{12} \pi_0(r_{12}, p_1, p_2 | \eta_1, \eta_2) = \\ &= \int \int dx_2 \Theta_{12} S_{-\infty}^{(2)} \delta(p_1 - \eta_1) \delta(p_2 - \eta_2). \end{aligned} \quad (4.42b)$$

Это выражение имеет в точности ту же структуру, как и в пространственно однородном случае, который был рассмотрен в п. 5 раздела III. Следовательно, выражение для $\mathcal{A}_1^{(0)S}$ можно привести к обычному виду интеграла столк-

новений Больцмана

$$\mathcal{A}_1^{(0)S} = \int dp_2 \int d\Omega g l(g, \vartheta) [F_1(q_1, p_1^*) F_1(q_1, p_2^*) - F_1(q_1, p_1) F_1(q_1, p_2)]. \quad (4.43)$$

4. Разложения для функционалов $F_2^{(1)}(x_1, x_2 | F_1)$ и $A_2(x_1 | F_1)$. Используя тот же прием, что и в п. 3 настоящего раздела, представим в виде разложения функционалы $F_2(x_1, x_2 | F_1)$ и $A_2(x_1 | F_1)$. Рассмотрение этих функционалов связано с учетом эффектов трехчастичных столкновений, в результате чего соответствующие формулы для них довольно сложны. Поэтому мы только укажем метод разложения и покажем, что характерные свойства предыдущих разложений появляются здесь снова.

Согласно формуле (3.32), можно записать

$$F_2^{(1)}(x_1, x_2 | F_1) = \int d\zeta_1 d\zeta_2 d\zeta_3 \prod_{k=1}^3 F_1(\zeta_k; t) K_3(x_1, x_2 | \zeta_1, \zeta_2, \zeta_3), \quad (4.44)$$

где

$$K_3 = \int_0^\infty d\tau S_{-\tau}^{(2)}(1, 2) \int dx_3 \{ (\Theta_{13} + \Theta_{23}) S_{-\infty}^{(3)}(1, 2, 3) \times \\ \times S_{+\infty}^{(1,1,1)}(1, 2, 3) - S_{-\infty}^{(2)}(1, 2) S_{+\infty}^{(1,1)}(1, 2) \times \\ \times (\Theta_{13} S_{-\infty}^{(2)}(1, 3) S_{+\infty}^{(1,1)}(1, 3) + \Theta_{23} S_{-\infty}^{(2)}(2, 3) S_{+\infty}^{(1,1)}(2, 3)) \} \times \\ \times S_{\tau}^{(1,1,1)}(1, 2, 3) \prod_{l=1}^3 \delta(x_l - \zeta_l). \quad (4.45)$$

Мы начнем опять с разложения ядра подынтегрального выражения. Нас интересуют только такие фазовые точки x_1, x_2 , для которых $|q_1 - q_2| \leq r_0$. В п. 4 раздела III мы видели, что для таких точек интегрирование по τ дает существенный вклад только за интервал порядка времени столкновения τ_0 . Кроме того, в подынтегральном выражении для K_3 существенны только такие значения переменных x_3 , для которых расстояния $|q_1 - q_3|$ и $|q_2 - q_3|$ не превышают r_0 . В связи с этим удобно ввести координаты центра масс и относительные пространственные координаты

$$R_3 = \frac{1}{3}(q_1 + q_2 + q_3), \quad r_{13} = q_1 - q_3, \quad r_{23} = q_2 - q_3, \quad (4.46a)$$

а также соответствующие импульсы

$$P_3 = p_1 + p_2 + p_3, \quad p_{13} = \frac{1}{2}(p_1 - p_3), \quad p_{23} = \frac{1}{2}(p_2 - p_3). \quad (4.466)$$

Тогда

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^3 \frac{p_i}{m} \frac{\partial}{\partial q_i} &= \frac{P_3}{3m} \frac{\partial}{\partial R_3} + \frac{p_{13}}{m/2} \frac{\partial}{\partial r_{13}} + \frac{p_{23}}{m/2} \frac{\partial}{\partial r_{23}}, \\ \Theta_{12} &= \frac{1}{2} \frac{\partial \Phi(|r_{13} - r_{23}|)}{\partial r_{13}} \left(\frac{\partial}{\partial p_{13}} - \frac{\partial}{\partial p_{23}} \right), \\ \Theta_{13} &= \frac{\partial \Phi(|r_{13}|)}{\partial r_{13}} \left(\frac{\partial}{\partial p_{13}} + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial p_{23}} \right), \\ \Theta_{23} &= \frac{\partial \Phi(|r_{23}|)}{\partial r_{23}} \left(\frac{\partial}{\partial p_{23}} + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial p_{13}} \right), \end{aligned} \quad (4.47)$$

откуда находим

$$\begin{aligned} S_{-\tau}^{(2)}(2, 3) S_{+\tau}^{(1,1)}(2, 3) &= \\ &= \exp \left[-\tau \left\{ \frac{p_{13}}{m/2} \frac{\partial}{\partial r_{13}} + \frac{p_{23}}{m/2} \frac{\partial}{\partial r_{23}} - \Theta_{23} \right\} \right] \times \\ &\times \exp \left[+\tau \left\{ \frac{p_{13}}{m/2} \frac{\partial}{\partial r_{13}} + \frac{p_{23}}{m/2} \frac{\partial}{\partial r_{23}} \right\} \right] \equiv \mathfrak{S}_{\tau}^{(1)}. \end{aligned} \quad (4.48a)$$

$$\begin{aligned} S_{-\tau}^{(2)}(1, 3) S_{+\tau}^{(1,1)}(1, 3) &= \\ &= \exp \left[-\tau \left\{ \frac{p_{13}}{m/2} \frac{\partial}{\partial r_{13}} + \frac{p_{23}}{m/2} \frac{\partial}{\partial r_{23}} - \Theta_{13} \right\} \right] \times \\ &\times \exp \left[+\tau \left\{ \frac{p_{13}}{m/2} \frac{\partial}{\partial r_{13}} + \frac{p_{23}}{m/2} \frac{\partial}{\partial r_{23}} \right\} \right] \equiv \mathfrak{S}_{\tau}^{(2)}. \end{aligned} \quad (4.486)$$

$$\begin{aligned} S_{-\tau}^{(3)}(1, 2, 3) S_{+\tau}^{(1,1,1)}(1, 2, 3) &= \\ &= \exp \left[-\tau \left\{ \frac{p_{13}}{m/2} \frac{\partial}{\partial r_{13}} + \frac{p_{23}}{m/2} \frac{\partial}{\partial r_{23}} - \Theta_{12} - \Theta_{13} - \Theta_{23} \right\} \right] \times \\ &\times \exp \left[+\tau \left\{ \frac{p_{13}}{m/2} \frac{\partial}{\partial r_{13}} + \frac{p_{23}}{m/2} \frac{\partial}{\partial r_{23}} \right\} \right] \equiv \mathfrak{S}_{\tau}^{(3)}. \end{aligned} \quad (4.48B)$$

Ясно, что операторы $\mathfrak{S}_{\tau}^{(k)}$ зависят только от относительных величин. Представляя в формуле для ядра K_3 произведение δ -функций в виде произведения координатной и импульсной частей и используя соотношения (4.48), мы можем написать

для части подынтегрального выражения в K_3 , стоящей после Θ -операторов (для $k = 1, 2, 3$), формулу

$$\begin{aligned} \mathfrak{S}_\infty^{(k)} \mathfrak{S}_\tau^{(1, 1, 1)} \prod_{l=1}^3 \delta(x_l - \zeta_l) = \\ = \left\{ \prod_{l=1}^3 \delta \left(R_2 + \frac{P_3}{3m} \tau + \lambda_l^{(k)}(1, 2, 3) - \xi_l \right) \right\} \times \\ \times \left\{ \mathfrak{S}_\infty^{(k)} \prod_{m=1}^3 \delta(p_m - \eta_m) \right\}, \quad (4.49) \end{aligned}$$

где мы вновь обозначили $R_2 = (q_1 + q_2)/2$, кроме того,

$$\begin{aligned} \lambda_1^{(k)}(1, 2, 3) &= \frac{r_{12}}{2} - \left(\frac{2}{3} r_{13} - \frac{1}{3} r_{23} \right) + \\ &\quad + \mathfrak{S}_\infty^{(k)} \left(\frac{2}{3} r_{13} - \frac{1}{3} r_{23} \right) + \frac{2\tau}{3m} \mathfrak{S}_\infty^{(k)} (2p_{13} - p_{23}), \\ \lambda_2^{(k)}(1, 2, 3) &= -\frac{r_{12}}{2} - \left(\frac{2}{3} r_{23} - \frac{1}{3} r_{13} \right) + \\ &\quad + \mathfrak{S}_\infty^{(k)} \left(\frac{2}{3} r_{23} - \frac{1}{3} r_{13} \right) + \frac{2\tau}{3m} \mathfrak{S}_\infty^{(k)} (2p_{23} - p_{13}), \quad (4.50) \\ \lambda_3^{(k)}(1, 2, 3) &= -\frac{1}{6} (r_{13} + r_{23}) - \frac{1}{3} \mathfrak{S}_\infty^{(k)} (r_{13} + r_{23}) - \\ &\quad - \frac{2\tau}{3m} \mathfrak{S}_\infty^{(k)} (p_{13} + p_{23}). \end{aligned}$$

Легко видеть, что для всех фазовых точек, для которых все три расстояния $|q_1 - q_2|$, $|q_1 - q_3|$ и $|q_2 - q_3|$ порядка r_0 , все $\lambda_i^{(k)}$ также порядка r_0 . Кроме того, легко проверить, что при перестановке частиц 1 и 2 величины $\lambda_i^{(k)}$ изменяются согласно формулам

$$\begin{aligned} \lambda_2^{(3)}(1, 2, 3) &= \lambda_1^{(3)}(2, 1, 3), \quad \lambda_1^{(1)}(2, 1, 3) = \lambda_2^{(2)}(1, 2, 3), \\ \lambda_3^{(3)}(1, 2, 3) &= \lambda_3^{(3)}(2, 1, 3), \quad \lambda_2^{(1)}(2, 1, 3) = \lambda_1^{(2)}(1, 2, 3), \quad (4.51) \\ \lambda_3^{(1)}(2, 1, 3) &= \lambda_3^{(2)}(1, 2, 3). \end{aligned}$$

Теперь можно приступить к разложению. Так же как и в п. 3 настоящего раздела, мы в выражении (4.49) оставим

в неприкосновенности импульсную часть $S_\infty^{(k)} \prod \delta(p_l - \eta_l)$, которая зависит только от относительных величин, и разложим только ту часть, которая зависит от пространственных координат. Поскольку все $\lambda_l^{(k)}$ являются величинами порядка r_0 , запишем

$$\prod_{l=1}^3 \delta\left(R_2 + \frac{P_3}{3m} \tau - \lambda_l^{(k)} - \xi_l\right) = \prod_{l=1}^3 \delta\left(R_2 + \frac{P_3}{3m} \tau - \xi_l\right) - \lambda_{l,\alpha}^{(k)} \frac{\partial}{\partial \xi_{l,\alpha}} \prod_{l=1}^3 \delta\left(R_2 + \frac{P_3}{3m} \tau - \xi_l\right) + \dots, \quad (4.52)$$

где суммирование ведется как по дважды встречающимся латинским индексам l , так и по греческим индексам α , которые обозначают компоненты вектора. Подставим это разложение (взятое до второго порядка по $\lambda_l^{(k)}$) в ядро K_3 . Так как произведение $\prod \delta(R_2 + P_3\tau/3m - \xi_l)$ коммутирует с оператором Θ_{ij} , то мы придем к разложению, в котором оставшиеся еще в K_3 S -операторы действуют на это произведение. Ясно, что можно записать их в виде

$$\begin{aligned} S_{-\tau}^{(2)}(1, 2) \prod_{l=1}^3 \delta\left(R_2 + \frac{P_3}{3m} \tau - \xi_l\right) &= \\ &= S_{-\tau}^{(2)}(1, 2) S_{-\infty}^{(2)}(1, 2) S_{+\infty}^{(1,1)}(1, 2) \prod_{l=1}^3 \delta\left(R_2 + \frac{P_3}{3m} \tau - \xi_l\right) = \\ &= \prod_{l=1}^3 \delta\left(q_1 - \frac{r_{12}}{2} + \nu(1, 2, 3) - \xi_l\right), \quad (4.53) \end{aligned}$$

где

$$\nu(1, 2, 3) = \frac{p_{13} + p_{23}}{3m} \tau. \quad (4.54)$$

Поскольку τ — порядка τ_0 , ν — порядка r_0 , то можно, наконец, провести разложение рассматриваемых выражений по степеням $(-r_{12}/2 + \nu)$ в окрестности q_1 . Полученное таким образом разложение для K_3 в ряд до второго порядка

имеет окончательный вид

$$\begin{aligned}
 K_3(x_1, x_2 | \zeta_1, \zeta_2, \zeta_3) &= \prod_{l=1}^3 \delta(q_1 - \xi_l) \omega_0 + \\
 &+ \frac{\partial}{\partial q_{1\alpha}} \left\{ \prod_{l=1}^3 \delta(q_1 - \xi_l) \right\} \bar{\omega}_{1,\alpha} + \nabla_\alpha^k \left\{ \prod_{l=1}^3 \delta(q_1 - \xi_l) \right\} \omega_{1,k,\alpha} + \\
 &+ \frac{\partial}{\partial q_{1\alpha}} \left\{ \nabla_\beta^k \prod_{l=1}^3 \delta(q_1 - \xi_l) \right\} \bar{\omega}_{2,k,\alpha\beta} + \\
 &+ \nabla_\alpha^k \left\{ \nabla_\beta^j \prod_{l=1}^3 \delta(q_1 - \xi_l) \right\} \omega_{2,kj,\alpha\beta} + \dots, \quad (4.55)
 \end{aligned}$$

где для сокращения записи мы ввели дифференциальный оператор ∇_α^k , действие которого на произведение функций от q_1 определяется соотношением

$$\begin{aligned}
 \nabla_\alpha^k \{ \varphi_1(q_1) \dots \varphi_k(q_1) \dots \} &= \\
 &= \varphi_1(q_1) \dots \varphi_{k-1}(q_1) \frac{\partial \varphi_k(q_1)}{\partial q_{1\alpha}} \varphi_{k+1}(q_1) \dots
 \end{aligned}$$

Структура разложения (4.55) совершенно аналогична структуре разложения (4.34) для K_2 , причем функции ω аналогичны функциям π . Функции ω определяются следующим образом:

$$\begin{aligned}
 \omega_0(r_{12}, p_1, p_2 | \eta_1, \eta_2, \eta_3) &= \int_0^\infty d\tau S_{-\tau}^{(2)} \int dp_3 dr_{32} \times \\
 &\times \{ (\Theta_{13} + \Theta_{23}) S_\infty^{(3)} - S_\infty (\Theta_{13} S_\infty^{(2)} + \Theta_{23} S_\infty^{(1)}) \} \prod_{l=1}^3 \delta(p_l - \eta_l) = \\
 &= \int_0^\infty d\tau S_{-\tau}^{(2)}(1, 2) \int dx_3 \{ (\Theta_{13} + \Theta_{23}) S_\infty^{(3)}(1, 2, 3) - \\
 &- S_\infty^{(2)}(1, 2) (\Theta_{13} S_\infty^{(2)}(1, 3) + \Theta_{23} S_\infty^{(2)}(2, 3)) \} \prod_{l=1}^3 \delta(p_l - \eta_l), \quad (4.56a)
 \end{aligned}$$

$$\tilde{\omega}_{1, \alpha}(r_{12}, p_1, p_2 | \eta_1, \eta_2, \eta_3) = -\frac{r_{12\alpha}}{2} \omega_0, \quad (4.56б)$$

$$\begin{aligned} \omega_{1, k, \alpha}(r_{12}, p_1, p_2 | \eta_1, \eta_2, \eta_3) = \\ = \int_0^\infty d\tau \sigma_{-\tau}^{(2)} \int dp_3 dr_{32} \{ [(\Theta_{13} + \Theta_{23}) \lambda_{k, \alpha}^{(3)}(1, 2, 3) \mathfrak{S}_\infty^{(3)} - \\ - \mathfrak{S}_\infty (\Theta_{13} \lambda_{k, \alpha}^{(2)}(1, 2, 3) \mathfrak{S}_\infty^{(2)} + \Theta_{23} \lambda_{k, \alpha}^{(1)}(1, 2, 3) \mathfrak{S}_\infty^{(1)})] + \\ + v_\alpha(1, 2, 3) [(\Theta_{13} + \Theta_{23}) \mathfrak{S}_\infty^{(3)} - \\ - \mathfrak{S}_\infty (\Theta_{13} \mathfrak{S}_\infty^{(2)} + \Theta_{23} \mathfrak{S}_\infty^{(1)})] \} \prod_{l=1}^3 \delta(p_l - \eta_l), \quad (4.56в) \end{aligned}$$

$$\tilde{\omega}_{2, k, \alpha\beta}(r_{12}, p_1, p_2 | \eta_1, \eta_2, \eta_3) = -\frac{r_{12\alpha}}{2} \omega_{1, k, \beta}, \quad (4.56г)$$

$$\begin{aligned} \omega_{2, k, j, \alpha\beta}(r_{12}, p_1, p_2 | \eta_1, \eta_2, \eta_3) = \frac{1}{2} \int_0^\infty d\tau \sigma_{-\tau}^{(2)} \int dp_3 dr_{32} \times \\ \times \{ [(\Theta_{13} + \Theta_{23}) \lambda_{k, \alpha}^{(3)}(1, 2, 3) \lambda_{j, \beta}^{(3)}(1, 2, 3) \mathfrak{S}_\infty^{(3)} - \\ - \mathfrak{S}_\infty (\Theta_{13} \lambda_{k, \alpha}^{(2)}(1, 2, 3) \lambda_{j, \beta}^{(2)}(1, 2, 3) \mathfrak{S}_\infty^{(2)} + \\ + \Theta_{23} \lambda_{k, \alpha}^{(1)}(1, 2, 3) \lambda_{j, \beta}^{(1)}(1, 2, 3) \mathfrak{S}_\infty^{(1)})] + \\ + v_\alpha(1, 2, 3) v_\beta(1, 2, 3) [(\Theta_{13} + \Theta_{23}) \mathfrak{S}_\infty^{(3)} - \mathfrak{S}_\infty (\Theta_{13} \mathfrak{S}_\infty^{(2)} + \Theta_{23} \mathfrak{S}_\infty^{(1)})] - \\ - 2v_\alpha(1, 2, 3) [(\Theta_{13} + \Theta_{23}) \lambda_{j, \beta}^{(3)}(1, 2, 3) \mathfrak{S}_\infty^{(3)} - \\ - \mathfrak{S}_\infty (\Theta_{13} \lambda_{j, \beta}^{(2)}(1, 2, 3) \mathfrak{S}_\infty^{(2)} + \Theta_{23} \lambda_{j, \beta}^{(1)}(1, 2, 3) \mathfrak{S}_\infty^{(1)})] + \\ + \left(\frac{\sigma_\tau^{(2)}}{4} r_{12\alpha} r_{12\beta} \right) [(\Theta_{13} + \Theta_{23}) \mathfrak{S}_\infty^{(3)} - \\ - \mathfrak{S}_\infty (\Theta_{13} \mathfrak{S}_\infty^{(2)} + \Theta_{23} \mathfrak{S}_\infty^{(1)})] \} \prod_{l=1}^3 \delta(p_l - \eta_l). \quad (4.56д) \end{aligned}$$

Здесь символом $\sigma_{-\tau}^{(2)}$ обозначена часть двухчастичного оператора $S_{-\tau}^{(2)}(1, 2)$, выраженного в системе координат центра масс двух частиц и с помощью относительных координат, а именно:

$$\begin{aligned} S_{-\tau}^{(2)}(1, 2) = \exp \left\{ -\tau \frac{p_2}{2m} \frac{\partial}{\partial R_2} \right\} \sigma_{-\tau}^{(2)}, \\ \sigma_{-\tau}^{(2)} = \exp \left\{ -\tau \left(\frac{p_{12}}{m/2} \frac{\partial}{\partial r_{12}} - \Theta_{12} \right) \right\}. \quad (4.57) \end{aligned}$$

Легко показать, что функции ω обладают теми же самыми свойствами „а“, „б“ и „в“, как и функции π , о свойствах которых мы упоминали в п. 3 настоящего раздела. Поэтому, подставляя разложение величины K_3 в правую часть (4.44), мы получаем разложение в ряд для функционала $F_2^{(1)}(x_1, x_2 | F_1)$, которое имеет ту же структуру, что и разложение для функционала $F_2^{(0)}$. По аналогии с (4.36) запишем

$$F_2^{(1)}(x_1, x_2 | F_1) = \mathcal{F}_{2,0}^{(1)S} + \mathcal{F}_{2,1}^{(1)A} + \mathcal{F}_{2,1}^{(1)S} + \mathcal{F}_{2,2}^{(1)A} + \mathcal{F}_{2,2}^{(1)S} + \dots, \quad (4.58)$$

где

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{2,0}^{(1)S}(|F_1) &= \\ &= \int \int \int d\eta_1 d\eta_2 d\eta_3 \prod_{l=1}^3 F_1(q_l, \eta_l) \omega_0(r_{12}, p_1, p_2 | \eta_1, \eta_2, \eta_3), \end{aligned} \quad (4.59a)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{2,1}^{(1)A}(|F_1) &= \int \int \int d\eta_1 d\eta_2 d\eta_3 \frac{\partial}{\partial q_{1\alpha}} \times \\ &\times \left\{ \prod_{l=1}^3 F_1(q_l, \eta_l) \right\} \tilde{\omega}_{1,\alpha}(r_{12}, p_1, p_2 | \eta_1, \eta_2, \eta_3), \end{aligned} \quad (4.59б)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{2,1}^{(1)S}(|F_1) &= \int \int \int d\eta_1 d\eta_2 d\eta_3 \nabla_{\alpha}^k \times \\ &\times \left\{ \prod_{l=1}^3 F_1(q_l, \eta_l) \right\} \omega_{1,k,\alpha}(r_{12}, p_1, p_2 | \eta_1, \eta_2, \eta_3), \end{aligned} \quad (4.59в)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{2,2}^{(1)A}(|F_1) &= \int \int \int d\eta_1 d\eta_2 d\eta_3 \frac{\partial}{\partial q_{1\alpha}} \times \\ &\times \left\{ \nabla_{\beta}^k \prod_{l=1}^3 F_1(q_l, \eta_l) \right\} \tilde{\omega}_{2,k,\alpha\beta}(r_{12}, p_1, p_2 | \eta_1, \eta_2, \eta_3), \end{aligned} \quad (4.59г)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{2,2}^{(1)S}(|F_1) &= \int \int \int d\eta_1 d\eta_2 d\eta_3 \nabla_{\alpha}^k \times \\ &\times \left\{ \nabla_{\beta}^j \prod_{l=1}^3 F_1(q_l, \eta_l) \right\} \omega_{2,kj,\alpha\beta}(r_{12}, p_1, p_2 | \eta_1, \eta_2, \eta_3). \end{aligned} \quad (4.59д)$$

Верхние индексы S и A обозначают опять свойство симметрии и антисимметрии по отношению к перестановке частиц 1

и 2. Рассматривая q_1 и r_{12} как независимые переменные, мы можем написать еще дополнительные соотношения:

$$\mathcal{F}_{2,1}^{(1)A} = \frac{\partial}{\partial q_{1\alpha}} \left\{ -\frac{r_{12\alpha}}{2} \mathcal{F}_{2,0}^{(1)S} \right\}, \quad (4.60a)$$

$$\mathcal{F}_{2,2}^{(1)A} = \frac{\partial}{\partial q_{1\alpha}} \left\{ -\frac{r_{12\alpha}}{2} \mathcal{F}_{2,1}^{(1)S} \right\}. \quad (4.60b)$$

И наконец, поскольку функционал трехчастичных столкновений определяется соотношением

$$A_2(x_1|F_1) = \int d\zeta_1 d\zeta_2 d\zeta_3 \prod_{l=1}^3 F_1(\zeta_l; t) \Omega_3(x_1|\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3), \quad (4.61)$$

где

$$\Omega_3(x_1|\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3) = \int dx_2 \Theta_{12} K_3(x_1, x_2|\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3), \quad (4.62)$$

то подстановка разложения в ряд (4.55) для ядра K_3 приводит к разложению

$$A_2(x_1|F_1) = \mathcal{A}_2^{(0)S} + \mathcal{A}_2^{(1)A} + \mathcal{A}_2^{(1)S} + \mathcal{A}_2^{(2)A} + \mathcal{A}_2^{(2)S} + \dots, \quad (4.63)$$

аналогичному разложению для функционала A_1 . Мы опять не приводим здесь явных выражений для величин \mathcal{A} , так как они получаются непосредственно из разложения в ряд (4.58) для функционала $F_2^{(1)}$.

Б. Разложения для макроскопических уравнений. В п. 2 настоящего раздела мы вывели основные макроскопические уравнения из цепочки уравнений Боголюбова. Хотя эти уравнения и являются точными, они дают только общую схему, которой должна соответствовать любая замкнутая и притом приближенная система уравнений для пяти макроскопических величин. Здесь мы выведем более конкретные макроскопические уравнения, исходя из общего кинетического уравнения (3.2), для которого мы используем уже полученные разложения (4.41) и (4.63) для операторов двух- и трех-

частичных столкновений. Следовательно, основное уравнение имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}; t)}{\partial t} + \frac{p_\alpha}{m} \frac{\partial F_1}{\partial q_\alpha} = \\ = \frac{1}{v} \left\{ \mathcal{A}_1^{(0)S}(\mathbf{q}, \mathbf{p} | F_1) + \sum_i (\mathcal{A}_1^{(i)A} + \mathcal{A}_1^{(i)S}) \right\} + \\ + \frac{1}{v^2} \left\{ \mathcal{A}_2^{(0)S} + \sum_i (\mathcal{A}_2^{(i)A} + \mathcal{A}_2^{(i)S}) \right\} + \dots \quad (4.64) \end{aligned}$$

Заметим, что это уравнение, так же как и уравнение Больцмана, является дифференциальным уравнением по отношению к переменным \mathbf{q} и интегральным уравнением по отношению к переменным \mathbf{p} .

Методика получения макроскопических уравнений остается той же самой, что и использовавшаяся в п. 2 настоящего раздела. Проинтегрировав уравнение (4.64) по \mathbf{p} и разделив каждое слагаемое на v , мы снова придем к уравнению непрерывности

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial q_\alpha} (n u_\alpha) = 0,$$

поскольку правая часть (4.64) после интегрирования обратится в нуль. Затем, умножая на \mathbf{p} и интегрируя каждое слагаемое по \mathbf{p} , мы получаем уравнение движения в виде

$$\begin{aligned} nm \frac{D u_i}{D t} = - \frac{\partial P_{i\alpha}^K}{\partial q_\alpha} + \\ + \frac{1}{v^2} \int d\mathbf{p} p_i \{ \mathcal{A}_1^{(0)S} + \mathcal{A}_1^{(1)A} + \mathcal{A}_1^{(1)S} + \mathcal{A}_1^{(2)A} + \mathcal{A}_1^{(2)S} + \dots \} + \\ + \frac{1}{v^3} \int d\mathbf{p} p_i \{ \mathcal{A}_2^{(0)S} + \mathcal{A}_2^{(1)A} + \mathcal{A}_2^{(1)S} + \\ + \mathcal{A}_2^{(2)A} + \mathcal{A}_2^{(2)S} + \dots \} + \dots, \quad (4.65) \end{aligned}$$

где тензор P_{ij}^K тот же самый, что и в п. 2 настоящего раздела. Подставляя в выражения для величин \mathcal{A} соответствующие разложения в ряд (4.36) и (4.58), для двухчастичной функции распределения находим

$$\int d\mathbf{p} p_i \mathcal{A}(\mathbf{q}, \mathbf{p} | F_1) = - \int d\mathbf{p} d\mathbf{p}_1 d\mathbf{r} \frac{\partial \Phi}{\partial r_i} \mathcal{F}(\mathbf{q}, \mathbf{r}, \mathbf{p}, \mathbf{p}_1 | F_1). \quad (4.66)$$

Так как производная $\partial\Phi/\partial r_i$ является нечетной функцией r , то вклад от симметричных функций \mathcal{F} равен нулю. Далее, поскольку, согласно формулам (4.38а), (4.38б) и (4.60а), (4.60б), антисимметричные функции \mathcal{F} можно записать в виде соответствующих дивергенций, уравнение движения (4.65) с помощью соотношений (4.66) можно представить в нужной нам форме:

$$nm \frac{Du_i}{Dt} = - \frac{\partial P_{i\alpha}}{\partial q_\alpha}, \quad (4.67)$$

где

$$P_{ij} = P_{ij}^K + P_{ij}^\Phi, \quad (4.68)$$

$$\begin{aligned} P_{ij}^\Phi(q|F_1) = & \\ = - \frac{1}{v^2} \int \int \int dp dp_1 dr \frac{r_i}{2} \frac{\partial\Phi}{\partial r_j} \{ \mathcal{F}_{2,0}^{(0)S} + \mathcal{F}_{2,1}^{(0)S} + \dots \} - & \\ - \frac{1}{v^3} \int \int \int dp dp_1 dr \frac{r_i}{2} \frac{\partial\Phi}{\partial r_j} \{ \mathcal{F}_{2,0}^{(1)S} + \mathcal{F}_{2,1}^{(1)S} + \dots \} + \dots & \end{aligned} \quad (4.69)$$

Наконец, умножая уравнение (4.64) на $p^2/2m$ и интегрируя по p , получаем уравнение для кинетической энергии в виде

$$\begin{aligned} n \frac{D}{Dt} \left(\frac{3}{2} \theta \right) + \frac{\partial J_\alpha^K}{\partial q_\alpha} = - P_{\alpha\beta} D_{\alpha\beta} + \frac{\partial}{\partial q_\alpha} (u_\beta P_{\alpha\beta}^\Phi) + & \\ + \frac{1}{v^2} \int dp \frac{p^2}{2m} \{ \mathcal{A}_1^{(0)S} + \mathcal{A}_1^{(1)A} + \mathcal{A}_1^{(1)S} + \dots \} + & \\ + \frac{1}{v^3} \int dp \frac{p^2}{2m} \{ \mathcal{A}_2^{(0)S} + \dots \} + \dots & \end{aligned} \quad (4.70)$$

Поскольку, как указывалось в конце п. 3 настоящего раздела, функционал $\mathcal{A}_1^{(0)S}(q, p|F_1)$ можно преобразовать к обычной форме интеграла столкновений Больцмана, его вклад в (4.70), согласно известным соображениям [см. книгу Чепмена и Каулинга [8] (стр. 91 русского издания. — *Ред.*)], должен быть равен нулю. Так как мы имеем

$$\int dp \frac{p^2}{2m} \mathcal{A}_j^{(i)S,A} = - \frac{1}{m} \int \int \int dp dp_1 dr p_\alpha \frac{\partial\Phi}{\partial r_\alpha} \mathcal{F}_{2,i}^{(j-1)S,A}, \quad (4.71)$$

то, следовательно, в общем случае как симметричные, так и антисимметричные функции \mathcal{F} будут давать исчезающие вклады. Представим переменные p_i в виде

$$p_i = \frac{p_i - p_{1i}}{2} + \frac{p_i + p_{1i}}{2}, \quad (4.72)$$

тогда вторую часть, которая симметрична по отношению к перестановке двух частиц, вместе с антисимметричными функциями \mathcal{F} можно записать в форме дивергенций, а именно в виде

$$-\frac{\partial}{\partial q_\alpha} (u_\beta P_{\alpha\beta}^\Phi) - \frac{\partial J_\alpha^{\Phi 1}}{\partial q_\alpha},$$

где

$$\begin{aligned} J_i^{\Phi 1}(q|F_1) = & -\frac{1}{v^2} \int \int \int dp dp_1 dr \frac{r_\alpha}{2} \frac{\partial \Phi}{\partial r_i} \frac{(\hat{p}_\alpha + \hat{p}_{1\alpha})}{2m} \times \\ & \times \{ \mathcal{F}_{2,0}^{(0)S} + \mathcal{F}_{2,1}^{(0)S} + \dots \} - \\ & -\frac{1}{v^3} \int \int \int dp dp_1 dr \frac{r_\alpha}{2} \frac{\partial \Phi}{\partial r_i} \frac{(\hat{p}_\alpha + \hat{p}_{1\alpha})}{2m} \times \\ & \times \{ \mathcal{F}_{2,0}^{(1)S} + \mathcal{F}_{2,1}^{(1)S} + \dots \} + \dots \quad (4.73) \end{aligned}$$

Первую часть выражения (4.72) можно объединить с симметричными функциями \mathcal{F} , и окончательно уравнение для средней кинетической энергии примет вид

$$n \frac{D}{Dt} \left(\frac{3}{2} \theta \right) + P_{\alpha\beta} D_{\alpha\beta} = -\frac{\partial}{\partial q_\alpha} (J_\alpha^k + J_\alpha^{\Phi 1}) + R(q|F_1); \quad (4.74)$$

здесь

$$\begin{aligned} R(q|F_1) = & -\frac{1}{v^2} \int \int \int dp dp_1 dr \frac{\partial \Phi}{\partial r_\alpha} \frac{(p_\alpha - p_{1\alpha})}{2m} \times \\ & \times \{ \mathcal{F}_{2,1}^{(0)S} + \mathcal{F}_{2,2}^{(0)S} + \dots \} - \\ & -\frac{1}{v^3} \int \int \int dp dp_1 dr \frac{\partial \Phi}{\partial r_\alpha} \frac{(p_\alpha - p_{1\alpha})}{2m} \times \\ & \times \{ \mathcal{F}_{2,0}^{(1)S} + \mathcal{F}_{2,1}^{(1)S} + \mathcal{F}_{2,2}^{(1)S} + \dots \} - \dots \quad (4.75) \end{aligned}$$

Поскольку в кинетическом приближении уравнение для $F_2(x_1, x_2|F_1)$ имеет ту же форму, что и второе уравнение цепочки Боголюбова, то уравнения для средней энергии взаимодействия будут такими же, как и уравнения (4.19), а именно:

$$\begin{aligned} n \frac{D}{Dt} \varepsilon^\Phi + \frac{\partial J_\alpha^{\Phi 2}}{\partial q_\alpha} = \\ = \frac{1}{2v^2} \int \int \int dp dp_1 dq_1 \frac{\partial \Phi}{\partial q_\alpha} \frac{(p_\alpha - p_{1\alpha})}{m} F_2(x, x_1|F_1), \quad (4.76) \end{aligned}$$

где

$$n\varepsilon^\Phi(\mathbf{q}|F_1) = \frac{1}{2v^2} \int \int \int d\mathbf{p} d\mathbf{p}_1 d\mathbf{q}_1 \Phi(|\mathbf{q} - \mathbf{q}_1|) F_2(x, x_1|F_1), \quad (4.77)$$

$$J_i^{\Phi^2}(\mathbf{q}|F_1) = \frac{1}{2v^2} \int \int \int d\mathbf{p} d\mathbf{p}_1 d\mathbf{q}_1 \Phi(|\mathbf{q} - \mathbf{q}_1|) \frac{\hat{p}_i}{m} F_2(x, x_1|F_1). \quad (4.78)$$

Пользуясь для $F_2^{(0)}$ и $F_2^{(1)}$ разложениями (4.36) и (4.58), мы убеждаемся, что правая часть (4.76) равна $-R(\mathbf{q}|F_1)$. Для величины ε^Φ будут существенны только симметричные функции \mathcal{F} , тогда как в $J_i^{\Phi^2}$ вследствие наличия множителя \hat{p}_i/m будут давать вклад как симметричные, так и антисимметричные функции \mathcal{F} . Складывая уравнения (4.74) и (4.76), мы получаем уравнение для полной внутренней энергии в такой же форме, как и в п. 2 настоящего раздела.

Таким образом, основное достижение данного раздела состоит в том, что мы выразили тензор напряжения P_{ij} и вектор полного потока тепла J_i только через *первую* функцию распределения. Эти выражения будут исходной формой макроскопических уравнений на следующем, гидродинамическом этапе приближения.

V. Гидродинамическое приближение

1. Основные уравнения. Как уже говорилось во введении, мы предполагаем, что, по мере того как газ приближается к состоянию своего равновесия, для описания этого медленного изменения во времени макроскопических величин необходим переход к еще более грубой шкале, к еще более крупному масштабу времени, превышающему время свободного пробега t_0 . Мы будем считать, что по этой „гидродинамической“ шкале времени одночастичная функция распределения F_1 зависит от времени только через зависимость от макроскопических величин n , u , θ , иными словами:

$$F_1(x; t) \rightarrow F_1(q, p | n, u, \theta), \quad (5.1)$$

где, как и раньше, вертикальная черта означает, что F_1 зависит функционально от величин n , u и θ , в которые включена вся временная зависимость. Предполагается, что приближение (5.1) справедливо для *любого* начального распределения $F_1(x; 0)$ спустя некоторый начальный период времени порядка t_0 . Считается, что макроскопические величины изменяются относительно гидродинамической шкалы времени плавно и удовлетворяют основным гидродинамическим уравнениям:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} &= N(q | n, u, \theta), \\ \frac{\partial u}{\partial t} &= U(q | n, u, \theta), \\ \frac{\partial \theta}{\partial t} &= \Theta(q | n, u, \theta). \end{aligned} \quad (5.2)$$

Неизвестные функционалы $F_1(q, p | n, u, \theta)$, $N(q | n, u, \theta)$, $U(q | n, u, \theta)$ и $\Theta(q | n, u, \theta)$ необходимо получить из кинетического уравнения (4.64) и соответствующих макроскопических уравнений (см. раздел IV, п. 5). Их также можно определить методом построения последовательных приближе-

ний. Поскольку в рассматриваемом приближении отклонение от состояния равновесия вызывается неоднородностью макроскопических величин, параметр разложения (обозначаемый μ) будет характеризовать степень пространственных изменений макроскопических величин. С физической точки зрения порядок величины μ определяется относительным изменением макроскопических величин на протяжении средней длины свободного пробега. Однако с математической точки зрения более удобно использовать μ как формальный *параметр однородности*, причем значение $\mu = 0$ соответствует полностью однородному состоянию системы. Тогда разложение в ряд основных гидродинамических уравнений (1.2) будет иметь вид

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \mu N^{(1)} + \mu^2 N^{(2)} + \dots, \quad (5.3a)$$

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} = \mu U_i^{(1)} + \mu^2 U_i^{(2)} + \dots, \quad (5.3b)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \mu \Theta^{(1)} + \mu^2 \Theta^{(2)} + \dots, \quad (5.3в)$$

а разложение для F_1 в этом случае запишется следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{1}{v} F_1(q, p | n, u, \theta) = \\ = f_0(q, p | n, u, \theta) + \mu f_1(q, p | n, u, \theta) + \dots \end{aligned} \quad (5.4)$$

Отметим, что соотношения (5.3) определяют производные по времени от величин n, u, θ ; однако сами эти величины выражаются с помощью функции F_1 обычным способом для *всех* значений параметра μ . Поэтому потребуем, чтобы

$$n(q, t) = \int dp f_0, \quad (5.5a)$$

$$n(q, t) u(q, t) = \int dp \frac{p}{m} f_0, \quad (5.5b)$$

$$\frac{3}{2} n(q, t) \theta(q, t) = \int dp \frac{\hat{p}^2}{2m} f_0, \quad (5.5в)$$

а для значений индекса $i = 1, 2, \dots$

$$\int dp f_i = \int dp \frac{\hat{p}}{m} f_i = \int dp \frac{\hat{p}^2}{2m} f_i = 0. \quad (5.6)$$

2. Сравнение с макроскопическими уравнениями.

Теперь сравним гидродинамические уравнения (5.3) с макроскопическими уравнениями, полученными в п. 5 раздела IV и содержащими только одночастичную функцию распределения. Подставляя в макроскопические уравнения разложение (5.4), мы приходим к соответствующему разложению этих уравнений по параметру μ , если, *кроме того*, каждый результат дифференцирования по координате q умножим на параметр однородности μ . Последнее необходимо для согласованности получаемого разложения, поскольку дифференцирование по q является операцией, производимой по отношению только к макроскопическим величинам, и как раз поэтому такая производная будет мерой неоднородности газа.

Для сокращения записи формул мы используем следующие обозначения. В макроскопические уравнения, полученные в разделе IV, входят функционалы \mathcal{F} , которые содержат функции F_1 , в виде произведений типа $\prod_{i=1} F_1(q, \eta_i)$. Следовательно, подставляя в них разложения (5.4), мы получаем в нулевом порядке только функциональную зависимость от f_0 , в первом порядке — от функций f_0 и f_1 , во втором — от трех функций, f_0 , f_1 и f_2 , и т. д. Поэтому мы запишем разложение по μ для функционала такого типа $Z(|F_1)$ в виде

$$Z\left(\left|\frac{1}{v} F_1\right.\right) = Z(|f_0) + \mu Z(|f_0, f_1) + \\ + \mu^2 \{Z(|f_0, f_1^2) + Z(|f_0, f_2)\} + \dots$$

В этих обозначениях с помощью формул (4.68) и (4.69) для тензора напряжения получим

$$P_{ij} = P_{ij,0} + \mu P_{ij,1} + \mu^2 P_{ij,2} + \dots \quad (5.7)$$

где

$$P_{ij,l} = P_{ij,l}^K + P_{ij,l}^\Phi, \quad l = 0, 1, 2, \dots, \quad (5.8)$$

$$P_{ij,l}^K(q|n, u, \theta) = \int dp \frac{\hat{p}_i \hat{p}_j}{m} f_l, \quad l = 0, 1, 2, \dots, \quad (5.9a)$$

$$P_{ij,0}^\Phi(q|n, u, \theta) = - \int dr \frac{\partial \Phi}{\partial r_j} \frac{r_i}{2} \int \int dp dp_1 \{ \mathcal{F}_{2,0}^{(0)S}(|f_0) + \\ + \mathcal{F}_{2,0}^{(1)S}(|f_0) + \dots \}, \quad (5.9b)$$

$$P_{ij,1}^{\Phi}(q|n, u, \theta) = - \int dr \frac{\partial \Phi}{\partial r_j} \frac{r_i}{2} \int \int dp dp_1 [\{ \mathcal{F}_{2,0}^{(0)S}(|f_0, f_1) + \mathcal{F}_{2,0}^{(1)S}(|f_0, f_1) + \dots \} + \{ \mathcal{F}_{2,1}^{(0)S}(|f_0) + \mathcal{F}_{2,1}^{(1)S}(|f_0) + \dots \}] \quad (5.9B)$$

и т. д.

Аналогично для вектора потока тепла, согласно (4.73) и (4.78), имеем

$$J_l = J_{l,0} + \mu J_{l,1} + \mu^2 J_{l,2} + \dots, \quad (5.10)$$

где

$$J_{l,l} = J_{l,l}^K + J_{l,l}^{\Phi 1} + J_{l,l}^{\Phi 2}, \quad l = 0, 1, 2, \dots, \quad (5.11)$$

$$J_{l,l}^K(q|n, u, \theta) = \int dp \frac{\hat{p}_i \hat{p}^2}{2m^2} f_l, \quad l = 0, 1, 2, \dots, \quad (5.12)$$

$$J_{i,0}^{\Phi 1}(q|n, u, \theta) = - \int dr \frac{\partial \Phi}{\partial r_\alpha} \frac{r_i}{2} \int \int dp dp_1 \frac{(\hat{p}_\alpha + \hat{p}_{1\alpha})}{2m} \times \{ \mathcal{F}_{2,0}^{(0)S}(|f_0) + \mathcal{F}_{2,0}^{(1)S}(|f_0) + \dots \}, \quad (5.13a)$$

$$J_{i,1}^{\Phi 1}(q|n, u, \theta) = - \int dr \frac{\partial \Phi}{\partial r_\alpha} \frac{r_i}{2} \int \int dp dp_1 \frac{(\hat{p}_\alpha + \hat{p}_{1\alpha})}{2m} \times \{ \mathcal{F}_{2,0}^{(0)S}(|f_0, f_1) + \mathcal{F}_{2,0}^{(1)S}(|f_0, f_1) + \dots \} + \{ \mathcal{F}_{2,1}^{(0)S}(|f_0) + \mathcal{F}_{2,1}^{(1)S}(|f_0) + \dots \}, \quad (5.13b)$$

$$J_{i,0}^{\Phi 2}(q|n, u, \theta) = \frac{1}{2} \int dr \Phi \int \int dp dp_1 \frac{(\hat{p}_i + \hat{p}_{1i})}{2m} \times \{ \mathcal{F}_{2,0}^{(0)S}(|f_0) + \mathcal{F}_{2,0}^{(1)S}(|f_0) + \dots \}, \quad (5.14a)$$

$$J_{i,1}^{\Phi 2}(q|n, u, \theta) = \frac{1}{2} \int dr \Phi \int \int dp dp_1 \frac{(\hat{p}_i + \hat{p}_{1i})}{2m} \times \{ \mathcal{F}_{2,0}^{(0)S}(|f_0, f_1) + \mathcal{F}_{2,0}^{(1)S}(|f_0, f_1) + \dots \} + \{ \mathcal{F}_{2,1}^{(0)S}(|f_0) + \mathcal{F}_{2,1}^{(1)S}(|f_0) + \dots \} - \frac{r_\alpha}{2} \frac{\partial}{\partial q_\alpha} \{ \mathcal{F}_{2,0}^{(0)S}(|f_0) + \mathcal{F}_{2,0}^{(1)S}(|f_0) + \dots \} \} \quad (5.14b)$$

и т. д.

Наконец, функционал R , определяемый соотношением (4.75), также можно представить в виде ряда

$$R = \mu R_1 + \mu^2 R_2 + \dots, \quad (5.15)$$

причем

$$R_1(\mathbf{q} | n, \mathbf{u}, \theta) = - \int dr \frac{\partial \Phi}{\partial r_\alpha} \int \int dp dp_1 \frac{(\hat{p}_\alpha - \hat{p}_{1\alpha})}{2m} \times \\ \times [\{\mathcal{F}_{2,0}^{(1)S}(|f_0, f_1) + \dots\} + \\ + \{\mathcal{F}_{2,1}^{(0)S}(|f_0) + \mathcal{F}_{2,1}^{(1)S}(|f_0) + \dots\}], \quad (5.16a)$$

$$R_2(\mathbf{q} | n, \mathbf{u}, \theta) = - \int dr \frac{\partial \Phi}{\partial r_\alpha} \int \int dp dp_1 \frac{(\hat{p}_\alpha - \hat{p}_{1\alpha})}{2m} \times \\ \times [\{\mathcal{F}_{2,0}^{(1)S}(|f_0, f_1^2) + \mathcal{F}_{2,0}^{(1)S}(|f_0, f_2) + \dots\} + \\ + \{\mathcal{F}_{2,1}^{(0)S}(|f_0, f_1) + \mathcal{F}_{2,1}^{(1)S}(|f_0, f_1) + \dots\} + \\ + \{\mathcal{F}_{2,2}^{(0)S}(|f_0) + \mathcal{F}_{2,2}^{(1)S}(|f_0) + \dots\}] \quad (5.16b)$$

и т. д.

Ряд (5.15) начинается с первой степени μ , поскольку выражение

$$R_0(\mathbf{q} | n, \mathbf{u}, \theta) = - \int dr \frac{\partial \Phi}{\partial r_\alpha} \int \int dp dp_1 \times \\ \times \frac{(\hat{p}_\alpha - \hat{p}_{1\alpha})}{2m} \{\mathcal{F}_{2,0}^{(1)S}(|f_0) + \dots\}$$

равно нулю, если f_0 представляет собой максвелловское распределение по импульсам \mathbf{p} (ср. также с п. 4 настоящего раздела).

Подставляя в макроскопические уравнения (4.67) и (4.74) разложение для величин P_{ij} , J_i и R , можно сопоставить уравнение непрерывности и упомянутые уравнения с гидродинамическими уравнениями (5.3). Приравнявая коэффициенты при одинаковых степенях μ , получаем

$$N^{(1)}(\mathbf{q} | n, \mathbf{u}, \theta) = - \frac{\partial n u_\alpha}{\partial q_\alpha}, \quad (5.17a)$$

$$N^{(i)}(\mathbf{q} | n, \mathbf{u}, \theta) = 0, \quad i = 2, 3, \dots, \quad (5.17b)$$

$$U_i^{(1)}(\mathbf{q} | n, \mathbf{u}, \theta) = - \left(u_\alpha \frac{\partial u_i}{\partial q_\alpha} + \frac{1}{nm} \frac{\partial P_{i\alpha, 0}}{\partial q_\alpha} \right), \quad (5.18a)$$

$$U_i^{(2)}(\mathbf{q} | n, \mathbf{u}, \theta) = - \frac{1}{nm} \frac{\partial P_{i\alpha, 1}}{\partial q_\alpha} \quad (5.18b)$$

и т. д.,

$$\Theta^{(1)}(q|n, u, \theta) = - \left\{ u_\alpha \frac{\partial \theta}{\partial q_\alpha} + \frac{2}{3n} D_{\alpha\beta} P_{\alpha\beta, 0} + \frac{2}{3n} \frac{\partial}{\partial q_\alpha} (J_{\alpha, 0}^K + J_{\alpha, 1}^{\Phi 1}) - \frac{2}{3n} R_1 \right\}, \quad (5.19a)$$

$$\Theta^{(2)}(q|n, u, \theta) = - \left\{ \frac{2}{3n} D_{\alpha\beta} P_{\alpha\beta, 1} + \frac{2}{3n} \frac{\partial}{\partial q_\alpha} (J_{\alpha, 1}^K + J_{\alpha, 1}^{\Phi 1}) - \frac{2}{3n} R_2 \right\} \quad (5.19b)$$

и т. д.

Уравнение для внутренней энергии, получаемое из формул (4.74) и (4.76), не играет существенной роли при построении уравнений гидродинамики, но, поскольку оно нам потребуется позднее, мы также представим его в виде разложения по степеням μ по аналогии с (5.3)

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial t} = \mu E^{(1)} + \mu^2 E^{(2)} + \dots, \quad (5.20)$$

где

$$E^{(1)}(q|n, u, \theta) = - \left\{ u_\alpha \frac{\partial \epsilon_0}{\partial q_\alpha} + \frac{1}{n} D_{\alpha\beta} P_{\alpha\beta, 0} \right\} - \frac{1}{n} \frac{\partial J_{\alpha, 0}}{\partial q_\alpha} \quad (5.21a)$$

$$E^{(2)}(q|n, u, \theta) = - \left\{ u_\alpha \frac{\partial \epsilon_1}{\partial q_\alpha} + \frac{1}{n} D_{\alpha\beta} P_{\alpha\beta, 1} \right\} - \frac{1}{n} \frac{\partial J_{\alpha, 1}}{\partial q_\alpha} \quad (5.21b)$$

и т. д., а ϵ_0, ϵ_1 представляют собой коэффициенты разложения внутренней энергии ϵ по параметру μ .

3. Разложение в ряд кинетического уравнения. Рассмотренная до сих пор методика носит чисто формальный характер. Функционалы $U^{(i)}$ и $\Theta^{(i)}$ в гидродинамических уравнениях, записанных в форме (5.18) и (5.19), все еще зависят от неизвестных функционалов от f_0, f_1 и т. д. Эти функционалы должны определяться с помощью кинетического уравнения (4.64) совершенно так же, как в кинетическом приближении неизвестные функционалы F_s должны были определяться с помощью решения цепочки уравнений Боголюбова.

Для этого сначала разложим в ряд по степеням μ кинетическое уравнение. Запишем его в виде

$$\frac{\partial F_1}{\partial t} = \Gamma^{(0)} + \mu \Gamma^{(1)} + \mu^2 \Gamma^{(2)} + \dots, \quad (5.22)$$

где величины $\Gamma^{(i)}$ в общем случае зависят от q, p и функционально от n, u и θ . Сравнивая (5.22) с разложением по μ для величин \mathcal{A} [см. формулы (4.41) и (4.63), в кото-

рых надо учесть еще разложение (5.4) и умножить опять все производные по q на параметр однородности μ , получаем

$$\Gamma^{(0)}(q, p | n, u, \theta) = \mathcal{A}_1^{(0)S}(|f_0) + \mathcal{A}_2^{(0)S}(|f_0) + \dots, \quad (5.23a)$$

$$\begin{aligned} \Gamma^{(1)}(q, p | n, u, \theta) = & -\frac{p_\alpha}{m} \frac{\partial f_0}{\partial q_\alpha} + \{ \mathcal{A}_1^{(1)A}(|f_0) + \mathcal{A}_1^{(1)S}(|f_0) + \\ & + \mathcal{A}_2^{(1)A}(|f_0) + \mathcal{A}_2^{(1)S}(|f_0) + \dots \} + \\ & + \{ \mathcal{A}_1^{(0)S}(|f_0, f_1) + \mathcal{A}_2^{(0)S}(|f_0, f_1) + \dots \}, \quad (5.23b) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Gamma^{(2)}(q, p | n, u, \theta) = & -\frac{p_\alpha}{m} \frac{\partial f_1}{\partial q_\alpha} + \{ \mathcal{A}_1^{(2)A}(|f_0) + \mathcal{A}_1^{(2)S}(|f_0) + \\ & + \mathcal{A}_2^{(2)A}(|f_0) + \mathcal{A}_2^{(2)S}(|f_0) + \dots \} + \\ & + \{ \mathcal{A}_1^{(1)A}(|f_0, f_1) + \mathcal{A}_1^{(1)S}(|f_0, f_1) + \mathcal{A}_2^{(1)A}(|f_0, f_1) + \\ & + \mathcal{A}_2^{(1)S}(|f_0, f_1) + \dots \} + \\ & + \mathcal{A}_1^{(0)S}(|f_0, f_1^2) + \mathcal{A}_2^{(0)S}(|f_0, f_1^2) + \dots \} + \\ & + \{ \mathcal{A}_1^{(0)S}(|f_0, f_2) + \mathcal{A}_2^{(0)S}(|f_0, f_2) + \dots \} \quad (5.23b) \end{aligned}$$

и т. д.

Поскольку функция F_1 зависит от времени только через зависимость ее от n, u и θ , имеем [по аналогии с (3.6a)]

$$\frac{\partial F_1}{\partial t} = \left[\frac{\delta F_1}{\delta n}, \frac{\partial n}{\partial t} \right] + \left[\frac{\delta F_1}{\delta u_\alpha}, \frac{\partial u_\alpha}{\partial t} \right] + \left[\frac{\delta F_1}{\delta \theta}, \frac{\partial \theta}{\partial t} \right].$$

Здесь символ δ обозначает взятие функциональных производных, а производные $\partial n/\partial t$, $\partial u/\partial t$, $\partial \theta/\partial t$ определяются с помощью гидродинамических уравнений (5.3). Введем теперь по аналогии с операторами D_i в кинетической теории [см. (3.7)] такие операторы $\tilde{D}^{(i)}$, что для произвольного функционала $\Psi(|n, u, \theta)$ будем иметь

$$\tilde{D}^{(i)}\Psi(|n, u, \theta) = \left[\frac{\delta \Psi}{\delta n}, N^{(i)} \right] + \left[\frac{\delta \Psi}{\delta u_\alpha}, U_\alpha^{(i)} \right] + \left[\frac{\delta \Psi}{\delta \theta}, \Theta^{(i)} \right]. \quad (5.24)$$

Пользуясь этими операторами, разложим в ряд левую часть (5.22), тогда, приравняв коэффициенты при одинаковых степенях μ , получим:

$$0 = \Gamma^{(0)}, \quad (5.25a)$$

$$\tilde{D}^{(1)}f_0 = \Gamma^{(1)}, \quad (5.25b)$$

$$\tilde{D}^{(2)}f_0 + \tilde{D}^{(1)}f_1 = \Gamma^{(2)} \quad (5.25b)$$

и т. д.,

Это и есть основные интегральные уравнения, которые необходимо решить с учетом дополнительных условий (5.5а)—(5.5в) и (5.6). Отметим, что первое уравнение (5.25а) содержит только функцию f_0 и поэтому должно полностью определять ее. Если мы знаем f_0 , то это позволяет нам получить гидродинамические уравнения в первом приближении. Следовательно, второе уравнение (5.25б) становится интегральным уравнением для функции f_1 . Зная f_1 , можно построить гидродинамические уравнения в следующем приближении и т. д.; итак, мы имеем способ построения последовательных приближений. Мы рассмотрим только два первых приближения, которые соответствуют уравнениям Эйлера и Навье — Стокса.

4. Уравнения идеальной жидкости (уравнения Эйлера). По-видимому, следует ожидать, что решение уравнения (5.25а) для f_0 представляет собой локально равновесную функцию распределения

$$f_0(q, p | n, u, \theta) = n(q, t) \varphi_0(q, p | u, \theta), \quad (5.26a)$$

где

$$\begin{aligned} \varphi_0 &= \frac{1}{(2\pi m \theta)^{3/2}} \exp \left[-\frac{(p - mu)^2}{2m\theta} \right] \equiv \\ &\equiv \frac{1}{(2\pi m \theta)^{3/2}} \exp \left[-\frac{\hat{p}^2}{2m\theta} \right] \equiv \varphi_0(\hat{p}). \end{aligned} \quad (5.26b)$$

Это решение непосредственно удовлетворяет дополнительным условиям (5.5а)—(5.5в). Таким образом, нам достаточно показать, что функционал (5.26) удовлетворяет уравнению $\Gamma^{(0)} = 0$. В силу свойств функционалов π_0 [см. (4.32)] и ω_0 [см. (4.56а)] и особенно вследствие их инвариантности относительно преобразований Галилея из соотношений (4.37а) и (4.59а) для случая, когда функция F_1 определяется выражением (5.26), непосредственно получаем

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{2,0}^{(0)S}(q, r, p, p_1 | f_0) &= \frac{n^2}{(2\pi m \theta)^3} \exp \left[-\frac{\hat{p}^2 + \hat{p}_1^2}{2m\theta} \right] \exp \left[-\frac{\Phi}{\theta} \right], \\ \mathcal{F}_{2,0}^{(1)S}(q, r, p, p_1 | f_0) &= n \mathcal{F}_{2,0}^{(0)S}(|f_0) \int dq_3 f_{13} f_{23} \end{aligned} \quad (5.27)$$

и т. д.

Следовательно, эти двухчастичные функции распределения имеют ту же самую структуру, что и функции для равновесного случая, за исключением того, что в них вместо переменных p и p_1 стоят \hat{p} и \hat{p}_1 . В результате, как и в равновесном случае (см. раздел III, п. 6), можно точно доказать, что все функционалы $\mathcal{A}^{(0)S}(q, p | f_0)$ равны нулю; таким образом, и $\Gamma^{(0)} = 0$.

Остается невыясненным еще вопрос, является ли выражение (5.26) *единственным* решением уравнения $\Gamma^{(0)} = 0$. Поскольку, как мы видели, функционал $\mathcal{A}_1^{(0)S}$ можно привести к известному виду интеграла столкновений Больцмана, можно воспользоваться H -теоремой и установить, что (5.26) является единственной функцией, которая обращает функционал $\mathcal{A}_1^{(0)S}$ в нуль. Мы не пытались обобщить H -теорему, чтобы показать, что таким же свойством обладают функционалы \mathcal{A} более высоких порядков.

Используя явное выражение (5.26) для функционала f_0 , формулы (5.7) — (5.9б), мы получаем нулевое приближение для тензора давления $P_{ij,0}$

$$P_{ij,0}(q | n, \mathbf{u}, \theta) = p(q | n, \theta) \delta_{ij}; \quad (5.28)$$

здесь скалярное давление p как функция плотности n определяется равновесным вириальным разложением, имеющим вид

$$p = n\theta \left[1 - \frac{n}{2} \beta_1(\theta) - \frac{2n^2}{3} \beta_2(\theta) - \dots \right], \quad (5.29)$$

где

$$\beta_1(\theta) = \frac{1}{1!} \int dq_2 f_{12},$$

$$\beta_2(\theta) = \frac{1}{2!} \int dq_2 dq_3 f_{12} f_{13} f_{23}$$

и т. д., т. е. мы воспользовались здесь, как в разделе III, функциями Майера f_{ij} :

$$f_{ij} = \exp \left[-\frac{\Phi(r_{ij})}{\theta} \right] - 1.$$

Вывод разложения (5.29) можно найти в приложении I. Подставляя выражение (5.28) в соотношение (5.18а), получаем

$$U_i^{(1)}(q | n, \mathbf{u}, \theta) = - \left(u_x \frac{\partial u_i}{\partial q_x} + \frac{1}{nm} \frac{\partial p}{\partial q_i} \right), \quad (5.30)$$

и, следовательно, в этом приближении гидродинамические уравнения принимают форму уравнений Эйлера:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = - \frac{\partial (nu_\alpha)}{\partial q_\alpha}, \quad (5.31a)$$

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} = - u_\alpha \frac{\partial u_i}{\partial q_\alpha} - \frac{1}{nm} \frac{\partial p}{\partial q_i}. \quad (5.31b)$$

Заметим, что функционал $\Theta^{(1)}(q | n, u, \theta)$ не определяется полностью заданием функции f_0 , поскольку R_1 содержит также и функцию f_1 . Поэтому в этом приближении невозможно записать уравнение для $\partial\theta/\partial t$. Однако уравнение для энергии можно получить. Сначала отметим, что из формул (5.12), (5.13a) и (5.14a) вытекает

$$J_{i,0}^K = J_{i,0}^{\Phi 1} = J_{i,0}^{\Phi 2}. \quad (5.32)$$

Таким образом, как и следовало ожидать, в этом приближении полный поток тепла равен нулю. Поэтому из (5.21a) получаем

$$E^{(1)} = - \left\{ u_\alpha \frac{\partial \epsilon_0}{\partial q_\alpha} + \frac{p}{n} \frac{\partial u_\alpha}{\partial q_\alpha} \right\}, \quad (5.33)$$

где

$$\begin{aligned} \epsilon_0 &= \frac{3}{2} \theta + \epsilon_0^\Phi = \frac{3}{2} \theta + \frac{1}{2n} \int \int \int dp dp_1 dr \Phi \times \\ &\quad \times \left\{ \mathcal{F}_2^{(0)S}(|f_0) + \mathcal{F}_2^{(1)S}(|f_0) + \dots \right\} = \\ &= \frac{3}{2} \theta + \frac{1}{2} \int dr \Phi \exp \left[- \frac{\Phi}{\theta} \right] \left\{ n + n^2 \int dq_3 f_{13} f_{23} + \dots \right\} = \\ &= \theta \left\{ \frac{3}{2} + \frac{n}{2} \theta \frac{d\beta_1}{d\theta} + \frac{n^2}{3} \theta \frac{d\beta_2}{d\theta} + \dots \right\}. \quad (5.34) \end{aligned}$$

Следовательно, плотность энергии ϵ_0 находится с помощью вириального разложения для давления p , согласно формулам термодинамики равновесных процессов. Поэтому уравнение для энергии принимает вид

$$\frac{\partial \epsilon_0}{\partial t} = - u_\alpha \frac{\partial \epsilon_0}{\partial q_\alpha} - \frac{p}{n} \frac{\partial u_\alpha}{\partial q_\alpha}, \quad (5.35)$$

откуда следует, что все процессы в этом приближении происходят адиабатически.

В дальнейшем нам потребуется упрощенное выражение для величины $\Theta^{(1)}$, которое можно получить, поскольку вторую

часть разложения для R_1 [см. (5.16a)] можно вычислить. Находим

$$\begin{aligned} \Theta^{(1)}(\mathbf{q} | n, \mathbf{u}, \theta) = & \\ = - \left[u_\alpha \frac{\partial \theta}{\partial q_\alpha} + \frac{2}{3n} (p + n^2 C^{(0)} + n^3 C^{(1)} + \dots) \frac{\partial u_\alpha}{\partial q_\alpha} + \right. & \\ \left. + \frac{2}{3n} \int d\mathbf{r} \frac{\partial \Phi}{\partial r_\alpha} \int \int d\mathbf{p} d\mathbf{p}_1 \frac{(\hat{p}_\alpha - \hat{p}_{1\alpha})}{2m} \{ \mathcal{F}_{2,0}^{(1)S}(|f_0, f_1) + \dots \} \right], & \end{aligned} \quad (5.36)$$

где

$$\begin{aligned} C^{(0)} = \frac{1}{3} \int d\mathbf{r} d\mathbf{p} d\mathbf{p}_1 \frac{\partial \Phi}{\partial r_\alpha} \frac{(p_\alpha - p_{1\alpha})}{2m} \int d\eta_1 d\eta_2 \varphi_0(\eta_1) \varphi_0(\eta_2) \times \\ \times \frac{(\eta_{1\beta} - \eta_{2\beta})}{\theta} \pi_{1,\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \mathbf{p}_1 | \eta_1, \eta_2), \end{aligned} \quad (5.37a)$$

$$\begin{aligned} C^{(1)} = \frac{1}{3} \int d\mathbf{r} d\mathbf{p} d\mathbf{p}_1 \frac{\partial \Phi}{\partial r_\alpha} \frac{(p_\alpha - p_{1\alpha})}{2m} \int d\eta_1 d\eta_2 d\eta_3 \times \\ \times \prod_{l=1}^3 \varphi_0(\eta_l) \sum_{k=1}^3 \frac{\eta_{k\beta}}{\theta} \omega_{1,\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \mathbf{p}_1 | \eta_1, \eta_2, \eta_3) \end{aligned} \quad (5.37b)$$

и т. д.

Убедимся в справедливости (5.36): С помощью прямых вычислений получаем

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{2,1}^{(0)S}(|f_0) = n^2 \left\{ B_\alpha^{(0)} \frac{\partial \ln \theta}{\partial q_\alpha} + C_{\alpha\beta}^{(0)} \frac{\partial u_\beta}{\partial q_\alpha} \right\}, \\ \mathcal{F}_{2,1}^{(1)S}(|f_0) = n^3 \left\{ A_\alpha^{(1)} \frac{\partial \ln n}{\partial q_\alpha} + B_\alpha^{(1)} \frac{\partial \ln \theta}{\partial q_\alpha} + C_\alpha^{(1)} \frac{\partial u_\beta}{\partial q_\alpha} \right\}, \end{aligned}$$

где

$$B_i^{(0)}(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathbf{p}}_1) = \int d\eta_1 d\eta_2 \varphi_0(\hat{\eta}_1) \varphi_0(\hat{\eta}_2) \frac{(\hat{\eta}_1 + \hat{\eta}_2)(\hat{\eta}_1 - \hat{\eta}_2)}{2m\theta} \pi_{1,i},$$

$$C_{ij}^{(0)}(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathbf{p}}_1) = \int d\eta_1 d\eta_2 \varphi_0(\hat{\eta}_1) \varphi_0(\hat{\eta}_2) \frac{\hat{\eta}_{1,i} - \hat{\eta}_{2,i}}{\theta} \pi_{1,j},$$

$$A_i^{(1)}(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathbf{p}}_1) = \int d\eta_1 d\eta_2 d\eta_3 \prod_{l=1}^3 \varphi_0(\hat{\eta}_l) \omega_{1,i},$$

$$B_i^{(1)}(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathbf{p}}_1) = \int d\eta_1 d\eta_2 d\eta_3 \prod_{l=1}^3 \varphi_0(\hat{\eta}_l) \sum_{k=1}^3 \left(\frac{\hat{\eta}_k^2}{2m\theta} - \frac{3}{2} \right) \omega_{1,i},$$

$$C_{ij}^{(1)}(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathbf{p}}_1) = \int d\eta_1 d\eta_2 d\eta_3 \prod_{l=1}^3 \varphi_0(\hat{\eta}_l) \sum_{k=1}^3 \frac{\hat{\eta}_{k,l}}{\theta} \omega_{1,j}.$$

Как мы упоминали в разделе IV, величины π и ω представляют собой изотропные тензорные поля, зависящие от переменных r, \hat{p}, \hat{p}_1 и $\hat{\eta}_1, \hat{\eta}_2$. В результате этого величины A, B и C также являются изотропными тензорными полями, зависящими от r, \hat{p}, \hat{p}_1 . Для обычного изотропного тензора $I_{ik \dots l}$ этого вида интеграл

$$\int dr dp dp_1 \frac{\partial \Phi}{\partial r_\alpha} \frac{(\hat{p}_\alpha - \hat{p}_{1\alpha})}{2m} I_{ik \dots l}$$

будет числовым тензором того же ранга*. Следовательно, числовые тензоры, полученные из $A(r, \hat{p}, \hat{p}_1)$ и $B(r, \hat{p}, \hat{p}_1)$, должны быть равны нулю, в то время как числовой тензор C_{ij} , полученный из $C(r, \hat{p}, \hat{p}_1)$, должен равняться постоянной, умноженной на символ Кронекера δ_{ij} . Поэтому вторая часть R_1 принимает вид

$$\begin{aligned} \int dr \frac{\partial \Phi}{\partial r_\alpha} \int \int dp dp_1 \frac{(\hat{p}_\alpha - \hat{p}_{1\alpha})}{2m} \{ \mathcal{F}_{2,1}^{(0)S}(|f_0) + \\ + \mathcal{F}_{2,1}^{(1)S}(|f_0) + \dots \} = \{ n^2 C_{\alpha\beta}^{(0)} + n^3 C_{\alpha\beta}^{(1)} + \dots \} \frac{\partial u_\alpha}{\partial q_\beta} = \\ = \{ n^2 C^{(0)} + n^3 C^{(1)} + \dots \} \frac{\partial u_\alpha}{\partial q_\alpha}. \end{aligned}$$

Затем, с помощью соотношений (5.28) и (5.32) можно привести выражение (5.19а) к виду (5.36).

5. Нахождение функции f_1 .

а. Общий метод. Для построения гидродинамических уравнений в следующем приближении необходимо сначала с помощью кинетического уравнения (5.25б) определить функцию f_1 . Из определения (5.24) оператора $\tilde{D}^{(1)}$ имеем

$$\begin{aligned} \tilde{D}^{(1)} f_0 &= \left[\frac{\delta f_0}{\delta n}, N^{(1)} \right] + \left[\frac{\delta f_0}{\delta u_\alpha}, U_\alpha^{(1)} \right] + \left[\frac{\delta f_0}{\delta \theta}, \Theta^{(1)} \right] = \\ &= f_0 \left\{ \frac{1}{n} N^{(1)} + \frac{\hat{p}_\alpha}{\theta} U_\alpha^{(1)} + \left(\frac{\hat{p}^2}{2m\theta} - \frac{3}{2} \right) \frac{1}{\theta} \Theta^{(1)} \right\} = \\ &= n \mathcal{F}_1 + n^2 \mathcal{F}_2 + \dots, \quad (5.38) \end{aligned}$$

* Доказательство этой теоремы и некоторые сведения об изотропных и числовых тензорах можно найти в приложении II.

где коэффициенты \mathcal{G} , используя результаты п. 4 настоящего раздела для $N^{(1)}$, $U_i^{(1)}$, $\Theta^{(1)}$ и полагая опять $f_0 = n\varphi_0$, можно записать

$$\mathcal{G}_1 = -\varphi_0 \left[\frac{p_\alpha}{m} \frac{\partial \ln n}{\partial q_\alpha} + \left\{ \left(\frac{\hat{p}^2}{2m\theta} - \frac{3}{2} \right) u_\alpha + \frac{\hat{p}_\alpha}{m} \right\} \frac{\partial \ln \theta}{\partial q_\alpha} + \right. \\ \left. + \left\{ \frac{\hat{p}^2}{3m\theta} \delta_{\alpha\beta} + \frac{\hat{p}_\alpha u_\beta}{\theta} \right\} \frac{\partial u_\alpha}{\partial q_\beta} \right], \quad (5.39a)$$

$$\mathcal{G}_2(|\varphi_0, f_1) = \varphi_0 \left[\frac{\hat{p}_\alpha}{m} \beta_1 \frac{\partial \ln n}{\partial q_\alpha} + \frac{\hat{p}_\alpha}{m} \left(\frac{\beta_1}{2} + \frac{\beta_1' \theta}{2} \right) \frac{\partial \ln \theta}{\partial q_\alpha} + \right. \\ \left. + \left(\frac{\hat{p}^2}{2m\theta} - \frac{3}{2} \right) \left(\frac{\beta_1}{3} - \frac{2}{3} \frac{C^{(0)}}{\theta} \right) \frac{\partial u_\beta}{\partial q_\beta} - \right. \\ \left. - \frac{2}{3\theta} \left(\frac{\hat{p}^2}{2m\theta} - \frac{3}{2} \right) \int dr \frac{\partial \Phi}{\partial r_\alpha} \int \int dp dp_1 \frac{(\hat{p}_\alpha - \hat{p}_{1\alpha})}{2m} \times \right. \\ \left. \times \mathcal{F}_{2,0}^{(1)S}(|\varphi_0, f_1) \right]. \quad (5.39b)$$

При написании формулы для $\tilde{D}^{(1)}f_0$ в виде ряда по степеням плотности n мы явно отделили везде (за исключением самой функции f_1 , так как она подлежит определению) зависимость от плотности, обусловленную взаимодействием пар, троек и больших групп молекул, от зависимости от *относительного* изменения макроскопических величин n , u и θ , которое является мерой неоднородности газа и учитывается в первом порядке. Можно также сказать, что параметр однородности μ есть функция n , поскольку величине μ соответствует относительное изменение величин n , u , θ на интервале, равном средней длине свободного пробега; однако при больших значениях плотности средняя длина свободного пробега λ уже не обратно пропорциональна n , а должна быть записана в форме

$$\lambda \sim \frac{1}{nr_0^2 v} (1 + anr_0^3 + \dots). \quad (5.40)$$

Поэтому в уравнении (5.25б) мы также разложим функционал $\Gamma^{(1)}$ в ряд по степеням n . Получим

$$\Gamma^{(1)} = -n \left[\frac{p_\alpha}{m} \left(\frac{\partial \ln n}{\partial q_\alpha} \varphi_0 + \frac{\partial \varphi_0}{\partial q_\alpha} \right) - \mathcal{A}_1^{(0)S}(|\varphi_0, f_1) \right] + \\ + n^2 [\tilde{\mathcal{A}}_1^{(1)A}(|\varphi_0) + \mathcal{A}_1^{(1)S}(|\varphi_0) + \mathcal{A}_2^{(0)S}(|\varphi_0, f_1)] + \dots, \quad (5.41)$$

где для сокращения записи введено обозначение

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{A}}_1^{(1)A}(|\varphi_0) = \mathcal{A}_1^{(1)A}(|\varphi_0) + 2 \frac{\partial \ln n}{\partial q_\alpha} \int d\eta_1 d\eta_2 \varphi_0(\hat{\eta}_1) \varphi_0(\hat{\eta}_2) \times \\ \times \int dr dp_2 \Theta_{12} \tilde{\pi}_{1,\alpha}. \end{aligned} \quad (5.42)$$

Теперь будем искать решение для f_1 также в виде ряда по степеням n . Положим

$$f_1 = f_{1,0} + n f_{1,1} + \dots \quad (5.43)$$

Приравнявая в уравнении (5.25б) коэффициенты при одинаковых степенях n , получаем

$$\mathcal{G}_1 + \frac{p_\alpha}{m} \left(\frac{\partial \ln n}{\partial q_\alpha} \varphi_0 + \frac{\partial \varphi_0}{\partial q_\alpha} \right) = \mathcal{A}_1^{(0)S}(|\varphi_0, f_{1,0}), \quad (5.44a)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_2(|\varphi_0, f_{1,0}) - \tilde{\mathcal{A}}_1^{(1)A}(|\varphi_0) - \mathcal{A}_1^{(1)S}(|\varphi_0) - \mathcal{A}_2^{(0)S}(|\varphi_0, f_{1,0}) = \\ = \mathcal{A}_1^{(0)S}(|\varphi_0, f_{1,1}). \end{aligned} \quad (5.44b)$$

Это неоднородные линейные интегральные уравнения для функций $f_{1,0}, f_{1,1}$; они должны быть последовательно решены. Поскольку дополнительные условия (5.6) должны выполняться при всех значениях плотности, то как $f_{1,0}$, так и $f_{1,1}$ должны удовлетворять этим условиям.

б. Теория Чепмена — Энскога. В наших обозначениях эта теория дает метод определения функции $f_{1,0}$. Левую часть уравнения (5.44a) можно упростить и записать в виде

$$\varphi_0 \left[\left(\frac{\hat{p}^2}{2m\theta} - \frac{5}{2} \right) \frac{\hat{p}_\alpha}{m} \frac{\partial \ln \theta}{\partial q_\alpha} + \left(\frac{\hat{p}_\alpha \hat{p}_\beta}{m\theta} - \frac{\hat{p}^2}{3m\theta} \delta_{\alpha\beta} \right) D_{\alpha\beta} \right].$$

Правая часть уравнения, $\mathcal{A}_1^{(0)S}(|\varphi_0, f_{1,0})$, представляет собой линейный интегральный оператор, *изотропный* в пространстве \hat{p} . Мы можем теперь использовать следующую теорему.

Если $\mathcal{J}(f)$ — линейный изотропный оператор в пространстве \hat{p} , а $R_{ij \dots m}(\hat{p})$ — изотропный тензор в этом пространстве, то тогда решение неоднородного уравнения вида

$$\mathcal{J}(f) = R_{ij \dots m}(\hat{p})$$

будет представлять собой изотропный тензор того же ранга, что и R . Если однородное уравнение $\mathcal{J}(f) = 0$ не имеет

решений, то найденный изотропный тензор будет единственным решением уравнения. В противном случае мы должны добавить к изотропному тензору линейную комбинацию решений однородного уравнения, умноженных на соответствующие числовые тензоры.

Доказательство этой теоремы см. в приложении II. В нашем случае однородное уравнение $\mathcal{A}_1^{(0)S} = 0$ имеет пять решений: 1, \hat{p}_i и \hat{p}^2 , соответствующих сохранению числа частиц, общего импульса и энергии при двухчастичном столкновении. Так как, согласно дополнительным условиям (5.6), решение уравнения (5.44а) должно быть ортогонально (с весом φ_0) к этим пяти величинам, искомое решение можно определить однозначно. Определим функции $V_i^{(0)}(\hat{p})$ и $W_{ij}^{(0)}(\hat{p})$ как решения (которые ортогональны с весом φ_0 к величинам 1, \hat{p}_i и \hat{p}^2) следующих интегральных уравнений:

$$\mathcal{A}_1^{(0)S}(|\varphi_0, \varphi_0 V_i^{(0)}) = -\varphi_0 \left(\frac{\hat{p}^2}{2m\theta} - \frac{5}{2} \right) \frac{\hat{p}_i}{m}, \quad (5.45a)$$

$$\mathcal{A}_1^{(0)S}(|\varphi_0, \varphi_0 W_{ij}^{(0)}) = -\varphi_0 \left(\frac{\hat{p}_i \hat{p}_j}{m\theta} - \frac{\hat{p}^2}{3m\theta} \delta_{ij} \right). \quad (5.45b)$$

В силу указанной теоремы функции $V_i^{(0)}(\hat{p})$ и $W_{ij}^{(0)}(\hat{p})$ должны быть соответственно изотропными векторными и тензорными полями, так как правые части уравнений (5.45а) и (5.45б) обладают этими свойствами. Следовательно, $V_i^{(0)}$, $W_{ij}^{(0)}$ должны иметь вид

$$V_i^{(0)}(\hat{p}) = V^{(0)}(\hat{p}) \frac{\hat{p}_i}{m}, \quad (5.46a)$$

$$W_{ij}^{(0)}(\hat{p}) = W^{(0)}(\hat{p}) \left(\frac{\hat{p}_i \hat{p}_j}{m\theta} - \frac{\hat{p}^2}{3m\theta} \delta_{ij} \right), \quad (5.46b)$$

где $V^{(0)}$, $W^{(0)}$ — две скалярные функции от $|\hat{p}|$. Из формулы (5.46б) непосредственно следует, что функция $W_{ij}^{(0)}$ ортогональна к величинам 1, \hat{p}_i и \hat{p}^2 ; то же самое имеет место и для $V_i^{(0)}$, если

$$\int d\hat{p} \hat{p}^2 \varphi_0(\hat{p}) V^{(0)}(\hat{p}) = 0. \quad (5.47)$$

Тогда неизвестную функцию $f_{1,0}$ можно выразить через эти функции в виде

$$f_{1,0}(q, p | n, u, \theta) = -\varphi_0(\hat{p}) \left\{ V^{(0)}(\hat{p}) \frac{\hat{p}_\alpha}{m} \frac{\partial \ln \theta}{\partial q_\alpha} + \right. \\ \left. + W^{(0)}(\hat{p}) \left(\frac{\hat{p}_\alpha \hat{p}_\beta}{m\theta} - \frac{\hat{p}^2}{3m\theta} \delta_{\alpha\beta} \right) D_{\alpha\beta} \right\}. \quad (5.48)$$

Остается найти лишь скалярные функции $V^{(0)}$ и $W^{(0)}$. Это можно сделать только в соответствующем приближении либо с помощью вариационных методов, либо разлагая $V^{(0)}$ и $W^{(0)}$ по соответствующей системе ортогональных функций. С деталями этой процедуры можно познакомиться в книге Чепмена и Каулинга [8], гл. VIII.

в. Эффект трехчастичных столкновений. Определив функцию $f_{1,0}$, мы будем полностью знать левую часть уравнения (5.44б) и, следовательно, сможем определить функцию $f_{1,1}$ тем же способом, как это делалось для нахождения $f_{1,0}$. Отметим, что интегральный оператор в правой части (5.44б) тот же самый, что и в правой части (5.44а), и содержит поэтому только эффективное сечение двухчастичного рассеяния. Трехчастичные столкновения входят в левую часть уравнения (5.44б) ввиду присутствия в ней члена $\mathcal{A}_2^{(0)S}(|\varphi_0, f_{1,0})$. Таким образом, левая часть уравнения становится значительно более сложной.

Используя свойство изотропного тензора ω_0 и свойства числовых тензоров, можно показать, что

$$\int dr \frac{\partial \Phi}{\partial r_\alpha} \int \int dp dp_1 \frac{(\hat{p}_\alpha - \hat{p}_{1\alpha})}{2m} \mathcal{F}_{2,0}^{(1)S}(|\varphi_0, f_{1,0}) = 0.$$

Доказательство совершенно аналогично вычислению второй части функции R_1 , приведенному в конце п. 4 настоящего раздела. Написанный выше интеграл равен нулю в связи с тем обстоятельством, что поскольку след матрицы $W_{ij}^{(0)}$ равен нулю, то соответствующий числовой тензор второго ранга также должен иметь след, равный нулю, и поэтому он должен равняться нулю тождественно. Следовательно, \mathcal{F}_2 имеет вид

$$\mathcal{F}_2(|\varphi_0, f_{1,0}) = \varphi_0 \left[\frac{\hat{p}_\alpha}{m} \beta_1 \frac{\partial \ln n}{\partial q_\alpha} + \frac{\hat{p}_\alpha}{2m} (\beta_1 + \beta_1' \theta) \frac{\partial \ln \theta}{\partial q_\alpha} + \right. \\ \left. + \left(\frac{\hat{p}^2}{2m\theta} - \frac{3}{2} \right) \left(\frac{\beta_1}{3} - \frac{2C^{(0)}}{3\theta} \right) \frac{\partial u_\alpha}{\partial q_\alpha} \right]. \quad (5.49)$$

Проводя подробное вычисление, находим

$$\begin{aligned}\tilde{\mathcal{A}}_1^{(1)A}(|\varphi_0) &= \varphi_0 \left[a_\alpha(\hat{\mathbf{p}}) \frac{\partial \ln n}{\partial q_\alpha} + b_\alpha(\hat{\mathbf{p}}) \frac{\partial \ln \theta}{\partial q_\alpha} + c_{\alpha\beta}(\hat{\mathbf{p}}) D_{\alpha\beta} \right], \\ \mathcal{A}_1^{(1)S}(|\varphi_0) &= \varphi_0 \left[\bar{b}_\alpha(\hat{\mathbf{p}}) \frac{\partial \ln \theta}{\partial q_\alpha} + \bar{c}_{\alpha\beta}(\hat{\mathbf{p}}) D_{\alpha\beta} \right],\end{aligned}\quad (5.50)$$

$$\mathcal{A}_2^{(0)S}(|\varphi_0, f_{1,0}) = \varphi_0 \left[\lambda_\alpha(\hat{\mathbf{p}}) \frac{\partial \ln \theta}{\partial q_\alpha} + \mu_{\alpha\beta}(\hat{\mathbf{p}}) D_{\alpha\beta} \right],$$

где

$$a_i(\hat{\mathbf{p}}) = \beta_1 \frac{\hat{p}_i}{m}, \quad (5.51a)$$

$$b_i(\hat{\mathbf{p}}) = \left\{ \left(\frac{\hat{p}^2}{2m\theta} - \frac{5}{2} \right) \frac{\beta_1}{2} + \frac{2\pi}{3} \int dr r^3 \frac{\Phi'}{\theta} \frac{\Phi}{\theta} \exp\left[-\frac{\Phi}{\theta}\right] \right\} \frac{\hat{p}_i}{m}, \quad (5.51b)$$

$$c_{ij}(\hat{\mathbf{p}}) = \frac{\beta_1}{2} \left(\frac{\hat{p}_i \hat{p}_j}{m\theta} - \delta_{ij} \right), \quad (5.51b)$$

$$\begin{aligned}\bar{b}_i(\hat{\mathbf{p}}) &= \frac{1}{(2\pi m\theta)^{3/2}} \exp\left[+\frac{\hat{p}^2}{2m\theta}\right] \int \int d\eta_1 d\eta_2 \exp\left[-\frac{\hat{\eta}_1^2 + \hat{\eta}_2^2}{2m\theta}\right] \times \\ &\times \frac{(\hat{\eta}_1 + \hat{\eta}_2)(\hat{\eta}_1 - \hat{\eta}_2)}{2m\theta} \int dp_2 dr \Theta_{12} \pi_{1,i},\end{aligned}\quad (5.51r)$$

$$\begin{aligned}\bar{c}_{ij}(\hat{\mathbf{p}}) &= \frac{1}{(2\pi m\theta)^{3/2}} \exp\left[+\frac{\hat{p}^2}{2m\theta}\right] \int \int d\eta_1 d\eta_2 \exp \times \\ &\times \left[-\frac{\hat{\eta}_1^2 + \hat{\eta}_2^2}{2m\theta} \right] \frac{(\hat{\eta}_{1j} - \hat{\eta}_{2j})}{\theta} \int dp_2 dr \Theta_{12} \pi_{1,i},\end{aligned}\quad (5.51d)$$

$$\begin{aligned}\lambda_i(\hat{\mathbf{p}}) &= \frac{-1}{(2\pi m\theta)^3} \exp\left[+\frac{\hat{p}^2}{2m\theta}\right] \int \int \int d\eta_1 d\eta_2 d\eta_3 \times \\ &\times \exp\left[-\frac{\hat{\eta}_1^2 + \hat{\eta}_2^2 + \hat{\eta}_3^2}{2m\theta}\right] \sum_{l=1}^3 V_l^{(0)}(\hat{\eta}_l) \int dp_2 dr \Theta_{12} \omega_0,\end{aligned}\quad (5.51e)$$

$$\begin{aligned}\mu_{ij}(\hat{\mathbf{p}}) &= \frac{-1}{(2\pi m\theta)^3} \exp\left[+\frac{\hat{p}^2}{2m\theta}\right] \int \int \int d\eta_1 d\eta_2 d\eta_3 \times \\ &\times \exp\left[-\frac{\hat{\eta}_1^2 + \hat{\eta}_2^2 + \hat{\eta}_3^2}{2m\theta}\right] \sum_{l=1}^3 W_{lj}^{(0)}(\hat{\eta}_l) \int dp_2 dr \Theta_{12} \omega_0.\end{aligned}\quad (5.51ж)$$

Здесь величины $\pi_{1,i}$ и ω_0 , определяемые формулами (4.35б) и (4.56а), записаны как функции переменных \mathbf{p} , \mathbf{p}_2 и \mathbf{r} . В силу их свойств, упомянутых в п. 3 раздела IV, величины \bar{b}_i , \bar{c}_{ij} , λ_i , μ_{ij} будут являться изотропными тензорами. Более того, поскольку след матрицы $W_{ij}^{(0)}$ равен нулю, то след μ_{ij} также равен нулю. Следовательно, можно написать

$$\bar{b}_i(\hat{\mathbf{p}}) = \bar{b}(\hat{p}) \frac{\hat{p}_i}{m}, \quad (5.52a)$$

$$\bar{c}_{ij}(\hat{\mathbf{p}}) = \bar{c}_1(\hat{p}) \left(\frac{\hat{p}_i \hat{p}_j}{m\theta} - \frac{\hat{p}^2}{3m\theta} \delta_{ij} \right) + \bar{c}_2(\hat{p}) \delta_{ij}, \quad (5.52б)$$

$$\lambda_i(\hat{\mathbf{p}}) = \lambda(\hat{p}) \frac{\hat{p}_i}{m}, \quad (5.52в)$$

$$\mu_{ij}(\hat{\mathbf{p}}) = \mu(\hat{p}) \left(\frac{\hat{p}_i \hat{p}_j}{m\theta} - \frac{\hat{p}^2}{3m\theta} \delta_{ij} \right). \quad (5.52г)$$

Поэтому уравнение (5.44б) можно представить в виде

$$\mathcal{A}_1^{(0)}(|\varphi_0, f_{1,1}) = \varphi_0 \left\{ L_\alpha(\hat{\mathbf{p}}) \frac{\partial \ln \theta}{\partial q_\alpha} + M_{\alpha\beta}(\hat{\mathbf{p}}) D_{\alpha\beta} \right\}, \quad (5.53)$$

где

$$L_i(\hat{\mathbf{p}}) = \left[\frac{1}{2} (\beta_1 + \beta_1' \theta) - \left(\frac{\hat{p}^2}{2m\theta} - \frac{5}{2} \right) \frac{\beta_1}{2} - \right. \\ \left. - \frac{2\pi}{3} \int dr r^3 \frac{\Phi'}{\theta} \frac{\Phi}{\theta} \exp\left(-\frac{\Phi}{\theta}\right) - \bar{b}(\hat{p}) - \lambda(\hat{p}) \right] \frac{\hat{p}_i}{m}, \quad (5.54a)$$

$$M_{ij}(\hat{\mathbf{p}}) = \left[- \left(\frac{\beta_1}{2} + \bar{c}_1(\hat{p}) + \mu(\hat{p}) \right) \left(\frac{\hat{p}_i \hat{p}_j}{m\theta} - \frac{\hat{p}^2}{3m\theta} \delta_{ij} \right) + \right. \\ \left. + \left\{ \frac{2}{3} \frac{C^{(0)}}{\theta} \left(\frac{\hat{p}^2}{2m\theta} - \frac{3}{2} \right) + \bar{c}_2(\hat{p}) \right\} \delta_{ij} \right]. \quad (5.54б)$$

Заметим, что член, содержащий $\partial \ln n / \partial q_i$, сократился.

По аналогии с функциями $V_i^{(0)}(\hat{\mathbf{p}})$ и $W_{ij}^{(0)}(\hat{\mathbf{p}})$ введем величины $V_i^{(1)}(\hat{\mathbf{p}})$ и $W_{ij}^{(1)}(\hat{\mathbf{p}})$ в качестве решения интегральных уравнений:

$$\mathcal{A}_1^{(0)S}(|\varphi_0, \varphi_0 V_i^{(1)}) = -\varphi_0 L_i(\hat{\mathbf{p}}), \quad (5.55a)$$

$$\mathcal{A}_1^{(0)S}(|\varphi_0, \varphi_0 W_{ij}^{(1)}) = -\varphi_0 M_{ij}(\hat{\mathbf{p}}). \quad (5.55б)$$

Можно вновь показать, что $V_i^{(1)}$ и $W_{ij}^{(1)}$ представляют собой изотропные тензорные поля, а значит, должны иметь следующий вид:

$$V_i^{(1)}(\hat{p}) = V^{(1)}(\hat{p}) \frac{\hat{p}_i}{m}, \quad (5.56a)$$

$$W_{ij}^{(1)}(\hat{p}) = W_1^{(1)}(\hat{p}) \left(\frac{\hat{p}_i \hat{p}_j}{m\theta} - \frac{\hat{p}^2}{3m\theta} \delta_{ij} \right) + W_2^{(1)}(\hat{p}) \delta_{ij}, \quad (5.56b)$$

где $V^{(1)}$, $W_1^{(1)}$ и $W_2^{(1)}$ — три скалярные функции, которые, чтобы удовлетворить дополнительным условиям (5.6), должны подчиняться требованиям

$$\int d\hat{p} \hat{p}^2 \varphi_0 V^{(1)} = 0, \quad \int d\hat{p} \varphi_0 W_2^{(1)} = \int d\hat{p} \hat{p}^2 \varphi_0 W_2^{(1)} = 0. \quad (5.57)$$

Необходимо иметь, однако, две функции $W^{(1)}$ потому, что след $W_{ij}^{(1)}$ не будет равен нулю (так как след M_{ij} не равен нулю).

6. Уравнение Навье — Стокса. Зная структуру функции распределения f_1 , можно найти тензоры напряжений $P_{ij,1}^K$ и $P_{ij,1}^\Phi$, определяемые в первом приближении соотношениями (5.9), и, исходя из этого, построить гидродинамические уравнения вплоть до второго порядка по μ . Тензор напряжений принимает вид

$$P_{ij,1} = P_{ij,1}^K + P_{ij,1}^\Phi = -2\eta_1 \left(D_{ij} - \frac{1}{3} D_{\alpha\alpha} \delta_{ij} \right) - \eta_2 D_{\alpha\alpha} \delta_{ij}, \quad (5.58)$$

где

$$\eta_1 = \eta_1^{(0)} + n\eta_1^{(1)} + \dots, \quad (5.59)$$

и

$$\eta_2 = n\eta_2^{(1)} + \dots$$

$$\eta_1^{(0)} = \frac{1}{15} \int d\mathbf{p} \frac{p^4}{m^2\theta} \varphi_0(p) W^{(0)}(p), \quad (5.60a)$$

$$\begin{aligned} \eta_1^{(1)} = & \frac{1}{15} \int d\mathbf{p} \frac{p^4}{m^2\theta} \varphi_0(p) W_1^{(1)}(p) - \\ & - \frac{1}{10} \int dr d\mathbf{p} d\mathbf{p}_1 \frac{\partial\Phi}{\partial r_\alpha} \frac{r_\beta}{2} \int d\boldsymbol{\eta}_1 d\boldsymbol{\eta}_2 \varphi_0(\boldsymbol{\eta}_1) \varphi_0(\boldsymbol{\eta}_2) \times \\ & \times \sum_{l=1}^2 W^{(0)}(\boldsymbol{\eta}_l) \left\{ \frac{\eta_{l,\alpha} \eta_{l,\beta}}{m\theta} - \frac{\eta_l^2}{3m\theta} \delta_{\alpha\beta} \right\} \pi_0(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \mathbf{p}_1 | \boldsymbol{\eta}_1, \boldsymbol{\eta}_2), \quad (5.60b) \end{aligned}$$

$$\eta_2^{(1)} = \frac{1}{3} \int d\mathbf{p} \frac{p^2}{m} \varphi_0(p) W_2^{(1)}(p). \quad (5.60b)$$

Следовательно, тензор полного напряжения

$$p\delta_{ij} + P_{ij,1}$$

имеет обычную форму Навье — Стокса для вязких жидкостей. Существуют два коэффициента вязкости (коэффициент вязкого трения η_1 и коэффициент объемной вязкости η_2), для которых получаются разложения в ряд, аналогичные вириальному разложению для давления. Нулевое приближение $\eta_1^{(0)}$ представляет собой значение, полученное в методе Чепмена — Энскога; величина $\eta_1^{(1)}$ состоит из двух частей: одна зависит от трехчастичных столкновений (эффект от которых включен в функцию $W_1^{(1)}$), а другая зависит от потенциальной энергии $\Phi(r)$. В этом же приближении коэффициент объемной вязкости η_2 пропорционален плотности и обусловлен столкновениями более высокого порядка, эффект от которых включен в функцию $W_2^{(1)}$.

Уравнения гидродинамики во втором порядке по μ имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} &= - \frac{\partial n u_\alpha}{\partial q_\alpha}, \\ \frac{\partial u_i}{\partial t} &= - \left(u_\alpha \frac{\partial u_i}{\partial q_\alpha} + \frac{1}{nm} \frac{\partial p}{\partial q_i} + \frac{1}{nm} \frac{\partial P_{i\alpha,1}}{\partial q_\alpha} \right), \end{aligned} \quad (5.61)$$

где для согласованности приближений следует использовать вириальное разложение для давления p вплоть до третьего вириального коэффициента включительно.

Подставляя функцию f_1 в формулы (5.12), (5.136), (5.146) для плотности потока и удерживая члены вплоть до первого порядка по n , получаем

$$J_i = J_{i,1}^K + J_{i,1}^{\Phi_1} + J_{i,1}^{\Phi_2} = -\tau \frac{\partial \ln \theta}{\partial q_i}, \quad (5.62)$$

где

$$\tau = \tau^{(0)} + n\tau^{(1)} + \dots \quad (5.63)$$

и

$$\begin{aligned} \tau^{(0)} &= \frac{1}{3} \int d\mathbf{p} \frac{p^4}{2m^3} \varphi_0(p) V^{(0)}(p), \\ \tau^{(1)} &= \frac{1}{3} \int d\mathbf{p} \frac{p^4}{2m^3} \varphi_0(p) V^{(1)}(p) - \\ &\quad - \frac{1}{3} \int d\mathbf{r} d\mathbf{p} d\mathbf{p}_1 \frac{\partial \Phi}{\partial r_\beta} \frac{r_\alpha}{2} \frac{(p_\beta + p_{1\beta})}{2m} \int d\boldsymbol{\eta}_1 d\boldsymbol{\eta}_2 \varphi_0(\boldsymbol{\eta}_1) \varphi_0(\boldsymbol{\eta}_2) \times \end{aligned} \quad (5.64a)$$

$$\begin{aligned}
& \times \sum_{l=1}^2 V^{(0)}(\eta_l) \frac{\eta_{l,\alpha}}{m} \pi_0(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \mathbf{p}_1 | \eta_1, \eta_2) + \\
& + \frac{1}{6} \int d\mathbf{r} d\mathbf{p} d\mathbf{p}_1 \Phi \frac{(p_\alpha + p_{1\alpha})}{2m} \int d\eta_1 d\eta_2 \varphi_0(\eta_1) \varphi_0(\eta_2) \times \\
& \quad \times \sum_{l=1}^2 V^{(0)}(\eta_l) \frac{\eta_{l,\alpha}}{m} \pi_0(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \mathbf{p}_1 | \eta_1, \eta_2). \quad (5.646)
\end{aligned}$$

Уравнение (5.62) выражает закон Фурье для теплопроводности, а τ (исключая множитель k/θ) является коэффициентом теплопроводности, для которого вновь получается разложение в ряд типа вириального разложения. Нулевое приближение $\tau^{(0)}$ для этой величины равно опять значению Чепмена — Энскога. Первое приближение $\tau^{(1)}$, подобно $\eta_1^{(1)}$, состоит из части, обусловленной трехчастичными столкновениями, и части, содержащей потенциальную энергию взаимодействия частиц.

Как и в п. 4 настоящего раздела, здесь тоже невозможно записать уравнение для локальной температуры θ в соответствующем приближении по μ , так как функционал $\Theta^{(2)}$ зависит от f_2 и поэтому полностью не определен. С помощью формулы (5.36) можно определить $\Theta^{(1)}$ и упростить выражение для $\Theta^{(2)}$. Однако, поскольку эти результаты потребуются только в следующем приближении, мы опустим подробный вывод этих формул. Уравнение для внутренней энергии во втором порядке по μ можно записать в виде

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = - \left(u_\alpha \frac{\partial \varepsilon}{\partial q_\alpha} + \frac{1}{n} p D_{\alpha\alpha} + \frac{1}{n} P_{\alpha\beta,1} D_{\alpha\beta} + \frac{\partial J_{\alpha,1}}{\partial q_\alpha} \right), \quad (5.65)$$

где

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_1^\Phi, \quad (5.66)$$

величина ε_0 определяется соотношением (5.34), а

$$\begin{aligned}
\varepsilon_1^\Phi = & \frac{1}{2} \int \int \int d\mathbf{p} d\mathbf{p}_1 d\mathbf{r} \Phi(\mathbf{r}) \left[\mathcal{F}_{2,0}^{(0)S}(|f_0, f_1) + \right. \\
& \left. + \mathcal{F}_{2,0}^{(1)S}(|f_0, f_1) + \dots \right] + \\
& + \left[\mathcal{F}_{2,1}^{(0)S}(|f_0) + \mathcal{F}_{2,1}^{(1)S}(|f_0) + \dots \right] \sim D_{\alpha\alpha}. \quad (5.67)
\end{aligned}$$

VI. Сопоставление с теорией Энскога для плотных газов

1. Введение. Для специальной модели молекул в виде жестких упругих сфер много лет назад Энског [9] разработал теорию плотных газов, в которой рассматривались только двухчастичные столкновения. Изложению этой теории посвящена также гл. 16 книги Чепмена и Каулинга [8]. Для сравнения выводов теории Энскога с нашими результатами вычислим, исходя из наших формул, первые поправки по плотности к коэффициентам вязкости и теплопроводности, используя модель упругих сфер. Мы увидим, что результаты будут идентичными результатам Энскога, если рассматривать *только* те части плотностных поправок, которые обусловлены двухчастичными столкновениями. Однако мы не можем явно вычислить вклад от трехчастичных столкновений, хотя весьма маловероятно, что для случаев упругих сфер этот вклад стремится к нулю. Поэтому даже для простой модели полные плотностные поправки еще не известны.

Для упругих сфер диаметра r_0 потенциал $\Phi(r)$ межмолекулярного взаимодействия определяется следующим образом:

$$\Phi(r) = \begin{cases} \infty, & \text{если } r < r_0, \\ 0, & \text{если } r > r_0. \end{cases} \quad (6.1)$$

Часто удобно рассматривать в качестве функции $\Phi(r)$ предел

$$\Phi(r) = \lim_{s \rightarrow \infty} \frac{\lambda_s}{r^s}, \quad (6.1a)$$

причем радиус сферы отталкивания определяется выражением

$$r_0 = \lim_{s \rightarrow \infty} \lambda_s^{1/s}. \quad (6.1b)$$

Как было замечено Боголюбовым, в случае упругих сфер член двухчастичного столкновения в кинетическом уравне-

нии $A_1(q, p | F_1)$ можно привести к виду

$$\begin{aligned}
 A_1(q, p | F_1) &= \\
 &= \int dp_1 \int_{(g \cdot e) > 0} der_0^2(g \cdot e) \{F_1(q, p^*) F_1(q + r_0 e, p_1^*) - \\
 &\quad - F_1(q, p) F_1(q - r_0 e, p_1)\}. \quad (6.2)
 \end{aligned}$$

Здесь e — единичный вектор вдоль прямой, соединяющей центры двух сфер при столкновении $(p, p_1) \rightarrow (p^*, p_1^*)$ (вектор e направлен от центра молекулы 1). Уравнение (6.2) имеет структуру уравнения Больцмана, за исключением того, что в нем учитывается несовпадение координат центров двух сталкивающихся молекул. Это как раз та форма интеграла столкновений, из которой исходил Энског*. Поэтому нам следовало бы построить гидродинамическое приближение (по аналогии с тем, как это сделано в разделе V), исходя теперь из уравнения (6.2). Однако мы предпочтем вычислить непосредственно коэффициенты переноса из общих формул, выведенных в разделе V.

2. Некоторые промежуточные результаты. Обращаясь для определения функции $f_{1,1}$ к основному уравнению (5.53), вычислим для модели упругих сфер все члены в $L_i(\hat{p})$ и $M_{ij}(\hat{p})$, которые зависят только от двухчастичных столкновений. Легко находим

$$\begin{aligned}
 \beta_1 &= -\frac{4\pi}{3} r_0^3, \quad \beta_1' = 0, \\
 \frac{2\pi}{3} \int dr r^3 \frac{\Phi'}{\theta} \frac{\Phi}{\theta} e^{-\Phi/\theta} &= -\frac{2\pi}{3} r_0^3.
 \end{aligned}$$

Чтобы вычислить \bar{b}_i и \bar{c}_{ij} , мы сначала должны найти интеграл

$$\int dp_1 dr \Theta_{12} \pi_{1,i}(r, p, p_1 | \eta_1, \eta_2).$$

* Кроме того, Энског, чтобы грубо учесть трехчастичные столкновения, умножает поперечное сечение столкновения на фактор $1 + (5/8)nb$, где $b = (2\pi/3)r_0^3$ — постоянная уравнения Ван-дер-Ваальса.

Обозначая этот интеграл символом $\Omega_{2,i}^{(1)}(\mathbf{p} | \boldsymbol{\eta}_1, \boldsymbol{\eta}_2)$, докажем, что

$$\Omega_{2,i}^{(1)} = -\frac{r_0^3}{2} \int d\mathbf{p}_1 \int_{(\mathbf{g} \cdot \mathbf{e}) > 0} d\mathbf{e} (\mathbf{g} \cdot \mathbf{e}) e_i \times \\ \times \{ \delta(\mathbf{p}^* - \boldsymbol{\eta}_1) \delta(\mathbf{p}_1^* - \boldsymbol{\eta}_2) + \delta(\mathbf{p} - \boldsymbol{\eta}_1) \delta(\mathbf{p}_1 - \boldsymbol{\eta}_2) \}, \quad (6.3)$$

где использованы те же обозначения, что и в формуле (6.2). Согласно формуле (4.35б),

$$\pi_{1,i} = \frac{1}{2} \mathcal{S} r_i \pi_0.$$

Поскольку потенциал межмолекулярного взаимодействия меняется быстро при $r = r_0$, основной вклад в интеграл будет обусловлен областью значений r , близких к r_0 . Поэтому в выражении для $\mathcal{S} r_i$ можно пренебречь зависимостью от \mathbf{p}_1 и заменить $\mathcal{S} r_i$ просто на r_i . Тогда, используя для интегрирования по пространству \mathbf{r} те же цилиндрические координаты (l, b, φ) , что и в п. 5 раздела III, можно записать

$$\Omega_{2,1}^{(1)} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{p}_1 \int d\varphi b db dl g r_i \frac{\partial}{\partial l} \{ S_{-\infty}^{(2)} \delta(\mathbf{p} - \boldsymbol{\eta}_1) \delta(\mathbf{p}_1 - \boldsymbol{\eta}_2) \}.$$

Для фиксированных значений (b, φ) величина $S_{-\infty}^{(2)} \delta(\mathbf{p} - \boldsymbol{\eta}_1) \times \times \delta(\mathbf{p}_1 - \boldsymbol{\eta}_2)$ представляет собой ступенчатую функцию от l с разрывами в точках $l_1 = +\sqrt{r_0^2 - b^2}$ и $l_2 = -\sqrt{r_0^2 - b^2}$. При $l < l_2$ имеем

$$S_{-\infty}^{(2)} \delta(\mathbf{p} - \boldsymbol{\eta}_1) \delta(\mathbf{p}_1 - \boldsymbol{\eta}_2) = \delta(\mathbf{p} - \boldsymbol{\eta}_1) \delta(\mathbf{p}_1 - \boldsymbol{\eta}_2),$$

если же $l > l_1$, то

$$S_{-\infty}^{(2)} \delta(\mathbf{p} - \boldsymbol{\eta}_1) \delta(\mathbf{p}_1 - \boldsymbol{\eta}_2) = \delta(\mathbf{p}^* - \boldsymbol{\eta}_1) \delta(\mathbf{p}_1^* - \boldsymbol{\eta}_2),$$

где \mathbf{p}^* , \mathbf{p}_1^* — импульсы частиц после столкновения. Для промежуточных значений $l_2 < l < l_1$ можно считать, что величина $S_{-\infty}^{(2)} \delta(\mathbf{p} - \boldsymbol{\eta}_1) \delta(\mathbf{p}_1 - \boldsymbol{\eta}_2)$ равна нулю, так как в этом случае импульсы \mathbf{p} , \mathbf{p}_1 настолько велики, что они никогда не будут приближаться к значениям $\boldsymbol{\eta}_1$ и $\boldsymbol{\eta}_2$. Поэтому в интеграле по l единственно существенной областью интегрирования является область прилегающих к l_1 , l_2 значений

параметра l . Обозначим единичный вектор в направлении $-\mathbf{r}$ с основанием в точке $(l_1, b, -\varphi)$ буквой \mathbf{e} , тогда

$$r_i(l_1, b, -\varphi) = -r_0 e_i, \quad r_i(l_2, b, \varphi) = +r_0 e_i, \\ g d\varphi b db = r_0^2 (\mathbf{g} \cdot \mathbf{e}) d\mathbf{e},$$

где $(\mathbf{g} \cdot \mathbf{e}) > 0$. Используя эти результаты и проводя интегрирование по l , получаем формулу (6.3).

Подставляя (6.3) в уравнения (5.51г) и (5.51д) для \bar{b}_i и \bar{c}_{ij} , можно выполнить все интегрирования и найти

$$\bar{b}_i(\hat{\mathbf{p}}) = \frac{4\pi r_0^3}{15} \left(\frac{\hat{p}^2}{2m\theta} - \frac{5}{2} \right) \frac{\hat{p}_i}{m}, \\ \bar{c}_{ij}(\hat{\mathbf{p}}) = \frac{2\pi r_0^3}{5} \left(\frac{\hat{p}_i \hat{p}_j}{m\theta} - \frac{\hat{p}^2}{3m\theta} \delta_{ij} \right). \quad (6.4)$$

Сравнивая эти выражения с общими выражениями (5.52а) и (5.52б), заключаем, что

$$\bar{b} = \frac{4\pi r_0^3}{15} \left(\frac{\hat{p}^2}{2m\theta} - \frac{5}{2} \right), \\ \bar{c}_1 = \frac{2\pi r_0^3}{5}, \quad \bar{c}_2 = 0. \quad (6.5)$$

Затем, выполняя в правой части выражения (5.37а) интегрирование по частям, можно показать, что

$$C^{(0)} = - \frac{1}{3(2\pi m\theta)^{3/2}} \int d\mathbf{p} \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \exp \left[-\frac{\hat{p}^2}{2m\theta} \right] \bar{c}_{\alpha\alpha}(\hat{\mathbf{p}}),$$

и поэтому для случая упругих сфер $C^{(0)} = 0$, так как $\bar{c}_{\alpha\alpha} = 0$.

Подставляя эти значения в соотношения (5.54), получаем

$$L_i(\hat{\mathbf{p}}) = \frac{2\pi r_0^3}{5} \left(\frac{\hat{p}^2}{2m\theta} - \frac{5}{2} \right) \frac{\hat{p}_i}{m} + \tilde{L}_i(\hat{\mathbf{p}}), \\ M_{ij}(\hat{\mathbf{p}}) = \frac{4\pi r_0^3}{15} \left(\frac{\hat{p}_i \hat{p}_j}{m\theta} - \frac{\hat{p}^2}{3m\theta} \delta_{ij} \right) + \tilde{M}_{ij}(\hat{\mathbf{p}}), \quad (6.6)$$

где величины \tilde{L}_i и \tilde{M}_{ij} представляют вклады от трехчастичных столкновений и определяются выражениями

$$\begin{aligned} \tilde{L}_i(\hat{p}) = & -(2\pi m\theta)^{3/2} \exp\left[\frac{\hat{p}^2}{2m\theta}\right] \int d\eta_1 d\eta_2 d\eta_3 \prod_{l=1}^3 \varphi_0(\eta_l) \times \\ & \times \sum_{\beta=1}^3 V_i^{(0)}(\eta_\beta) \int dp_1 dr \Theta_{12\omega_0}, \quad (6.7) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tilde{M}_{ij}(\hat{p}) = & -(2\pi m\theta)^{3/2} \exp\left[\frac{\hat{p}^2}{2m\theta}\right] \int d\eta_1 d\eta_2 d\eta_3 \prod_{l=1}^3 \varphi_0(\eta_l) \times \\ & \times \sum_{\beta=1}^3 W_{ij}^{(0)}(\eta_\beta) \int dp_1 dr \Theta_{12\omega_0}. \end{aligned}$$

Поскольку интегральные уравнения (5.55) линейны, то их решения можно представить в виде двух частей, обусловленных двухчастичными и трехчастичными столкновениями. Положим

$$\begin{aligned} V_i^{(1)} &= V_{i, \text{дв}}^{(1)} + V_{i, \text{тр}}^{(1)}, \\ W_{ij}^{(1)} &= W_{ij, \text{дв}}^{(1)} + W_{ij, \text{тр}}^{(1)}, \end{aligned} \quad (6.8)$$

тогда бинарная часть будет удовлетворять уравнениям

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_1^{(0)S}(|\varphi_0, \varphi_0 V_{i, \text{дв}}^{(1)}|) &= -\frac{2\pi r_0^3}{5} \varphi_0 \left(\frac{\hat{p}^2}{2m\theta} - \frac{5}{2} \right) \frac{\hat{p}_i}{m}, \\ \mathcal{A}_1^{(0)S}(|\varphi_0, \varphi_0 W_{ij, \text{дв}}^{(1)}|) &= -\frac{4\pi r_0^3}{15} \varphi_0 \left(\frac{\hat{p}_i \hat{p}_j}{m\theta} - \frac{\hat{p}^2}{3m\theta} \delta_{ij} \right), \end{aligned} \quad (6.9)$$

которые, если не принимать во внимание постоянных, имеют в точности такую же структуру, что и уравнения (5.45), определяющие нулевой порядок или приближение Чепмена—Энскога. Следовательно, можно заключить, что

$$\begin{aligned} V_{\text{дв}}^{(1)} &= \frac{2\pi r_0^3}{5} V^{(0)}, \\ W_{1, \text{дв}}^{(1)} &= \frac{4\pi r_0^3}{15} W^{(0)}, \quad W_{2, \text{дв}}^{(1)} = 0. \end{aligned} \quad (6.10)$$

Как уже указывалось во введении, вклад от трехчастичных столкновений не подсчитан.

3. Вычисление коэффициентов переноса. Для случая упругих сфер значение коэффициента вязкости, полученное Чепменом и Энскогом (см. Чепмен и Каулинг, гл. 10), равно

$$\eta_1^{(0)} = (1,016 \dots) \frac{5}{16} \left(\frac{m\theta}{\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{r_0^2}. \quad (6.11)$$

Согласно формулам (5.60), первая по степеням плотности поправка $\eta_1^{(1)}$ состоит из двух частей. Вторую, или часть $\eta_1^{(1)}$, обусловленную потенциальной энергией, можно для случая упругих сфер привести к виду

$$\begin{aligned} & \frac{1}{10} \int dp p_\alpha \int \int d\eta_1 d\eta_2 \varphi_0(\eta_1) \varphi_0(\eta_2) \times \\ & \times \sum_{l=1}^2 W^{(0)}(\eta_l) \left(\frac{\eta_{l,\alpha} \eta_{l,\beta}}{m\theta} - \frac{\eta_l^2}{3m\theta} \delta_{\alpha\beta} \right) \Omega_{2,\beta}^{(1)}, \end{aligned}$$

и тогда, используя результат (6.3) для $\Omega_{2,i}^{(1)}$, найдем, что эта часть * равна

$$\frac{4\pi}{15} r_0^3 \eta_1^{(0)}.$$

Вместе с частью $W^{(1)}$, обязанной двухчастичным столкновениям, используя (6.10), для полного „двухчастичного“ вклада к плотностной поправке вязкости получаем

$$\eta_{1, \text{дв}}^{(1)} = \frac{8\pi}{15} r_0^3 \eta_1^{(0)}, \quad (6.12)$$

что согласуется с результатами Энскога. В этом приближении коэффициент объемной вязкости η_2 обращается в нуль, так как след матрицы \bar{c}_{kl} равен нулю.

Значение, полученное Чепменом и Энскогом для коэффициента теплопроводности (см. гл. 10 книги Чепмена и Каулинга [8]), равно

$$\frac{k}{\theta} \tau^{(0)} = (1,025 \dots) \frac{75}{64} \left(\frac{k^2 \theta}{\pi m} \right)^{1/2}. \quad (6.13)$$

* Она соответствует в теории Энскога части, обусловленной эффектом „переноса молекулярных признаков“ при столкновениях. См. Чепмен и Каулинг [8], гл. 16.

Согласно формулам (5.64), первая плотностная поправка $\tau^{(1)}$ состоит из трех частей. Для модели упругих сфер первую часть, соответствующую потенциальной энергии, можно привести к виду

$$\frac{1}{3} \int d\mathbf{p} \frac{p^2}{2m} \int \int d\boldsymbol{\eta}_1 d\boldsymbol{\eta}_2 \varphi_0(\boldsymbol{\eta}_1) \varphi_0(\boldsymbol{\eta}_2) \sum_{l=1}^2 V^{(0)}(\boldsymbol{\eta}_l) \frac{\eta_{l,\alpha}}{m} \Omega_{2,\alpha}^{(1)}.$$

Отсюда, используя (6.3), находим*, что эта часть равна

$$\frac{2\pi r_0^3}{5} \tau^{(0)}.$$

Вторая часть, включающая энергию взаимодействия частиц, для модели упругих сфер стремится к нулю. Поэтому вместе с бинарной частью столкновения $V_{\text{дв}}^{(1)}$, используя (6.10), для полного „бинарного“ вклада к плотностной поправке теплопроводности получаем

$$\tau_{\text{дв}}^{(1)} = \frac{4\pi r_0^3}{5} \tau^{(0)}, \quad (6.14)$$

что опять находится в согласии с результатом Энскога. Следует отметить, что результаты Энскога в целом содержат также грубую оценку эффекта трехчастичных столкновений (см. примечание на стр. 267), учет которого в нашей терминологии сводится к допущению, что

$$\frac{V_{\text{тр}}^{(1)}}{V^{(0)}} = \frac{W_{\text{тр}}^{(1)}}{W^{(0)}} = \frac{5}{12} \pi r_0^3.$$

* Эта часть также обусловлена „переносом молекулярных признаков“ при столкновении. См. [8].

ПРИЛОЖЕНИЕ I

Вывод выражения для $P_{ij,0}$ в форме Майера

Мы должны показать, что

$$\begin{aligned}
 P_{ij,0} &= \int d\mathbf{p} \frac{\hat{p}_i \hat{p}_j}{m} f_0 - \\
 &- \int d\mathbf{r} \frac{\partial \Phi}{\partial r_j} \frac{r_i}{2} \int \int d\mathbf{p} d\mathbf{p}_1 \{ \mathcal{F}_{2,0}^{(0)S}(|f_0) + \mathcal{F}_{2,0}^{(1)S}(|f_0) + \dots \} = \\
 &= n\theta \left(1 - \frac{n}{2} \beta_1 - \frac{2n^2}{3} \beta_2 - \dots \right) \delta_{ij},
 \end{aligned}$$

где β_1 и β_2 — величины, определенные в п. 4 раздела V.

Наше доказательство будет аналогично предложенному Рашбруком и Скоинсом [34]. Пользуясь формулами (5.26) и (5.27), получаем

$$P_{ij,0} = \left[n\theta + \frac{\theta}{6} \int_V dq_2 r_{12} \frac{df_{12}}{dr_{12}} \left(n^2 + n^3 \int_V dq_3 f_{13} f_{23} + \dots \right) \right] \delta_{ij}.$$

Следуя Борну и Грину [14], введем масштабную переменную l с помощью соотношений

$$\mathbf{q}_i = l\mathbf{q}'_i, \quad V = l^3 V';$$

тогда

$$\int_V dq_2 r_{12} \frac{df_{12}}{dr_{12}} = l^4 \int_{V'} dq'_2 \frac{d}{dl} f(lr'_{12}).$$

Поскольку при $r'_{12} > r_0/l$ подынтегральное выражение стремится к нулю, зависимостью области интегрирования от l можно пренебречь. Поэтому

$$\begin{aligned}
 l^4 \int dq'_2 \frac{d}{dl} f(lr'_{12}) &= l^4 \frac{d}{dl} \int dq'_2 f(lr'_{12}) = \\
 &= l^4 \frac{d}{dl} \left\{ l^{-3} \int dq_2 f(r_{12}) \right\} = -3 \int dq_2 f(r_{12}) = -3\beta_1.
 \end{aligned}$$

Далее, можно записать

$$\begin{aligned} \int_V dq_2 r_{12} \frac{df_{12}}{dr_{12}} \int_V dq_3 f_{13} f_{23} &= \\ &= \frac{1}{V} \int_V dq_1 \int_V dq_2 \int_V dq_3 r_{12} \frac{df_{12}}{dr_{12}} f_{13} f_{23}, \end{aligned}$$

так как в случае больших V подынтегральное выражение не зависит от выбора точки q_1 . Используя вновь масштабную переменную l и учитывая симметрию подынтегрального выражения, находим

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \int_V \int_V \int_V dq_1 dq_2 dq_3 r_{12} \frac{df_{12}}{dr_{12}} f_{13} f_{23} &= \\ &= \frac{l^{10}}{V} \int_{V'} \int_{V'} \int_{V'} dq'_1 dq'_2 dq'_3 \frac{df(lr'_{12})}{dl} f(lr'_{13}) f(lr'_{23}) = \\ &= \frac{l^{10}}{3V} \int_{V'} \int_{V'} \int_{V'} dq'_1 dq'_2 dq'_3 \frac{d}{dl} \{f(lr'_{12}) f(lr'_{13}) f(lr'_{23})\} = \\ &= \frac{l^7}{3} \int \int dq'_2 dq'_3 \frac{d}{dl} \{f(lr'_{12}) f(lr'_{13}) f(lr'_{23})\} = \frac{l^7}{3} \times \\ &\quad \times \frac{d}{dl} \int \int dq'_2 dq'_3 f(lr'_{12}) f(lr'_{13}) f(lr'_{23}), \end{aligned}$$

поскольку опять при интегрировании по q'_2 и q'_3 можно пренебречь зависимостью области интегрирования от l . Поэтому, возвращаясь к нештрихованным переменным, мы можем записать интеграл в виде

$$\begin{aligned} \frac{l^7}{3} \frac{d}{dl} \left\{ l^{-6} \int \int dq_2 dq_3 f_{12} f_{13} f_{23} \right\} &= \\ &= -2 \int \int dq_2 dq_3 f_{12} f_{13} f_{23} = -4\beta_2. \end{aligned}$$

Метод можно распространить и на вычисление вириальных коэффициентов более высокого порядка, но, так как они нам не требуются, мы опускаем детали доказательства.

ПРИЛОЖЕНИЕ II

Изотропные тензорные поля и числовые тензоры

Определение изотропного тензорного поля. Пусть произвольное ортогональное преобразование (собственное или несобственное) координат ξ_i имеет вид

$$\xi'_i = T_{i\alpha} \xi_\alpha, \quad \text{или} \quad \xi'_i = T_{i\alpha} \xi_\alpha. \quad (\text{II. 1})$$

Тогда тензорным полем называется система функций $K_{ij \dots l}$ от ξ_i , которые в каждой точке пространства преобразуются следующим образом:

$$K'_{ij \dots l} = T_{i\alpha} T_{j\beta} \dots T_{l\gamma} K_{\alpha\beta \dots \gamma}.$$

Тензорное поле называется *изотропным*, если преобразованные тензорные компоненты $K'_{ij \dots l}$ зависят от преобразованных координат ξ'_i *точно так же*, как первоначальные компоненты зависели от первоначальных координат ξ_i , т. е.

$$K'_{ij \dots l}(\xi'_1, \xi'_2, \dots) = K_{ij \dots l}(\xi_1, \xi_2, \dots). \quad (\text{II. 2})$$

Если свойство (II. 2) справедливо только для собственного ортогонального преобразования, а при отражении мы имеем

$$K'_{ij \dots l} = -T_{i\alpha} T_{j\beta} \dots T_{l\gamma} K_{\alpha\beta \dots \gamma}. \quad (\text{II. 2a})$$

то такое тензорное поле называется *косоизотропным*.

Определение числовых тензоров. Если для произвольного собственного ортогонального преобразования T^+ тензор $N_{ij \dots l}$ удовлетворяет соотношению

$$N_{ij \dots l} = T_{i\alpha}^+ T_{j\beta}^+ \dots T_{l\gamma}^+ N_{\alpha\beta \dots \gamma}, \quad (\text{II. 3})$$

то такой тензор мы называем *числовым тензором*.

Отметим, что в книге Джеффри [36] определенные нами числовые тензоры называются *изотропными тензорами*.

Из определений (II. 2) и (II. 3) непосредственно следует, что при интегрировании изотропного тензорного поля по всему пространству ξ получается числовой тензор.

В дальнейшем мы выпишем некоторые свойства изотропных тензорных полей и числовых тензоров, которые использованы в тексте. Доказательства этих соотношений можно найти в работах Робертсена [35] и книге Джеффри [36].

Свойства изотропных тензорных полей.

а) Тензорное поле нулевого ранга, или скалярное поле, должно быть функцией $Z(\xi)$ от модуля $\xi = |\xi|$.

б) Тензорное поле первого ранга, или векторное поле, должно иметь вид

$$L_i(\xi) = L(\xi) \xi_i.$$

в) Тензорное поле второго ранга должно иметь вид

$$Q_{ij}(\xi) = Q_1(\xi) \xi_i \xi_j + Q_2(\xi) \delta_{ij},$$

а в случае, когда след тензорного поля равен нулю, —

$$Q_{ij}(\xi) = Q(\xi) \left(\xi_i \xi_j - \frac{\xi^2}{3} \delta_{ij} \right).$$

Свойства числовых тензоров.

а) Не существует числового тензора первого ранга, кроме нуля.

б) Единственный числовой тензор второго ранга, не равный нулю, есть постоянная, умноженная на символ Кронекера δ_{ij} . Следовательно, если след тензора равен нулю, то и сам тензор равен нулю.

в) Единственный не равный нулю числовой тензор третьего ранга есть постоянная, умноженная на ϵ_{ikl} , где

$$\epsilon_{ikl} = \begin{cases} 1, & \text{если } (i, k, l) \text{ представляет четную перестановку из } (1, 2, 3), \\ -1, & \text{если } (i, k, l) \text{ представляет нечетную перестановку из } (1, 2, 3), \\ 0, & \text{во всех остальных случаях.} \end{cases}$$

Поэтому, если числовой тензор третьего ранга симметричен по любым двум индексам, то он равен нулю.

г) Числовой тензор четвертого ранга μ_{iklm} в общем случае имеет вид

$$\mu_{iklm} = \mu_1 \delta_{ik} \delta_{lm} + \mu_2 (\delta_{il} \delta_{km} + \delta_{im} \delta_{kl}) + \mu_3 (\delta_{il} \delta_{km} - \delta_{im} \delta_{kl}),$$

где μ_i — постоянные числа. В случае если тензор симметричен по (l, k) или (l, m) , то

$$\mu_{iklm} = \mu_4 \delta_{ik} \delta_{lm} + \mu_5 \left(\delta_{il} \delta_{km} + \delta_{im} \delta_{kl} - \frac{2}{3} \delta_{ik} \delta_{lm} \right).$$

Если, помимо этого, частичный след, образованный при суммировании по первым двум или по последним двум индексам, равен нулю, то

$$\mu_{iklm} = \mu_5 \left(\delta_{il} \delta_{km} + \delta_{im} \delta_{kl} - \frac{2}{3} \delta_{ik} \delta_{lm} \right).$$

Наконец, докажем теорему, сформулированную в п. 5 раздела V. Линейный изотропный оператор J , действующий на произвольную функцию $f(\eta_1, \dots, \eta_s)$, зависящую от системы векторов η_1, \dots, η_s , имеет вид

$$\mathcal{J}(f) = \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int d\eta_1 d\eta_2 \dots d\eta_s K(p | \eta_1, \dots, \eta_s) f(\eta_1, \dots, \eta_s), \quad (\text{II. 4})$$

где ядро K обладает тем свойством, что для любого ортогонального преобразования

$$K(Tp | T\eta_1, \dots, T\eta_s) = K(p | \eta_1, \dots, \eta_s). \quad (\text{II. 5})$$

Рассмотрим теперь линейное интегральное уравнение

$$\mathcal{J}(f) = R_{ij \dots l}(p), \quad (\text{II. 6})$$

где $R_{ij \dots l}(p)$ — изотропное тензорное поле, такое, что

$$R_{ij \dots l}(Tp) = T_{ia} T_{j\beta} \dots T_{l\gamma} R_{a\beta \dots \gamma}(p). \quad (\text{II. 7})$$

Предположим сначала, что однородное уравнение $\mathcal{J}(f) = 0$ не имеет решений, кроме $f = 0$. Тогда для каждой системы значений индексов i, j, \dots, l будет существовать единствен-

ное решение уравнения (II. 6), которое мы обозначим через $f_{ij \dots l}$. Из уравнения (II. 6) следует

$$\begin{aligned} R_{ij \dots l}(Tp) &= \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int d\eta_1 \dots d\eta_s K(Tp | \eta_1, \dots, \eta_s) f_{ij \dots l}(\eta_1, \dots, \eta_s) = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int d\eta_1 \dots d\eta_s K(p | \eta_1, \dots, \eta_s) f_{ij \dots l}(T\eta_1, \dots, T\eta_s), \end{aligned} \quad (\text{II. 8})$$

где мы использовали изотропность ядра K [свойство (II. 5)]. Из соотношений (II. 6) — (II. 8) следует

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int d\eta_1 \dots d\eta_s K(p | \eta_1, \dots, \eta_s) \{ f_{ij \dots l}(T\eta_1, \dots, T\eta_s) - \\ - T_{i\alpha} T_{j\beta} \dots T_{l\gamma} f_{\alpha\beta \dots \gamma}(\eta_1, \dots, \eta_s) \} = 0, \end{aligned}$$

откуда вытекает

$$f_{ij \dots l}(T\eta_1, \dots, T\eta_s) = T_{i\alpha} T_{j\beta} \dots T_{l\gamma} f_{\alpha\beta \dots \gamma}(\eta_1, \dots, \eta_s).$$

Это означает, что функции $f_{ij \dots l}(\eta_1, \dots, \eta_s)$ отвечают изотропному тензорному полю в пространстве η_i , обладающему тем же рангом, что и тензор $R_{ij \dots l}$.

В случае, когда уравнение $\mathcal{L}(f) = 0$ имеет в качестве решений функции $\chi^{(1)}, \dots, \chi^{(n)}$, мы снова должны получить изотропное тензорное решение уравнения (II. 6) в пространстве функций, которое перпендикулярно к $\chi^{(i)}$. Добавляя к этому изотропному тензорному решению соответствующий изотропный тензор, составленный линейно относительно χ , мы получаем общее изотропное тензорное решение уравнения (II. 6).

ЛИТЕРАТУРА

1. Rosenberger F., Gesichte der Physik, Braunschweig, 1882.
2. Maxwell J. C., Collected Papers, Cambridge, 1890.
3. Boltzmann L., Vorlesungen über Gastheorie, Bd. 1 und 2, Leipzig, 1896—1898.
4. Enskog D., Kinetische Theorie der Vorgänge in mässig verdünnten Gasen, Dissertation, Uppsala, 1917.
5. Hilbert D., Math. Ann., 72, 562 (1912).
6. Chapman S., Trans. Roy. Soc., London, A216, 279 (1916).
7. Chapman S., Trans. Roy. Soc., London, A217, 115 (1917).
8. Chapman S., Cowling T. G., The Mathematic Theory of Non-uniform Gases, Cambridge, 1954. (Имеется перевод: С. Чепмен и Т. Каулинг, Математическая теория неоднородных газов, ИЛ, 1960.)
9. Enskog D., Kungl. Svenska Vetenskaps Akademiens Handl., 64, No. 4, 1921.
10. Gibbs J. W., The Collected Works, New York, Vol. 2, 1928.
11. Mayer J. E., Journ. Chem. Phys., 5, 67 (1937).
12. Mayer J. E., Harrison S. F., Journ. Chem. Phys., 6, 87, 101 (1938).
13. Born M., Green H. S., Proc. Roy. Soc., A188, 10 (1946).
14. Green H. S., Proc. Roy. Soc., A189, 103 (1947).
15. Born M., Green H. S., Proc. Roy. Soc., A190, 455 (1947).
16. Born M., Green H. S., Proc. Roy. Soc., A191, 168 (1947).
17. Kirkwood J. G., Journ. Chem. Phys., 14, 180 (1946).
18. Kirkwood J. G., Journ. Chem. Phys., 15, 72 (1947).
19. Kirkwood J. G., Buff F. P., Green M. S., Journ. Chem. Phys., 17, 988 (1949).
20. Irving J. H., Kirkwood J. G., Journ. Chem. Phys., 18, 817 (1950).
21. Irving J. H., Zwanzig R. W., Journ. Chem. Phys., 19, 1173 (1951).
22. Zwanzig R. W., Kirkwood J. G., Stripp K. F., Oppenheim I., Journ. Chem. Phys., 21, 2050 (1953).

23. ter Haar D., Elements of Statistical Mechanics, New York, 1954.
24. Боголюбов Н. Н., ЖЭТФ, вып. 8, 1946.
25. Боголюбов Н. Н., Проблемы динамической теории в статистической физике, Гостехиздат, 1946.
26. Uhlenbeck G. E., Higgins Lectures given at Princeton University, 1954.
27. Uhlenbeck G. E., The Boltzmann Equation, Univer. of Colorado, Boulder, 1957.
28. Tolman R. C., The Principles of Statistical Mechanics, Oxford, 1938.
29. Yvon J., La Théorie statistique des fluids et l'équation d'état, Actualités Scientifiques et Industrielles, No. 203 (1935).
30. de Boer J., Contribution to the Theory of Compressed Gases, Dissertation, Amsterdam, 1940.
31. Mayer J. E., Montroll E., Journ. Chem. Phys., 9, 2 (1941).
32. Глауберман А. Е., ЖЭТФ, 30, 1089 (1956).
33. Enskog D., Svensk. Akad., Arkiv. f. Math., Ast. Och. Fys., A21, No. 13 (1928).
34. Rushbrooke G. S., Scoins H. I., Proc. Roy. Soc., A216, 203 (1953).
35. Robertson H. P., Proc. Cambr. Phil. Soc., 36, Part 2, 210 (1940).
36. Jeffreys H., Cartesian Tensors, Cambridge, 1931.
37. Jeffreys H., Jeffreys B. S., Methods of Mathematical Physics, 2nd ed., Cambridge, 1950,

II

Уравнения гидродинамики в статистической механике

Н. Н. БОГОЛЮБОВ *

1. В предлагаемой статье устанавливаются уравнения гидродинамики на основе классической механики для системы молекул. Как обычно, мы ограничимся наипростейшей схемой и будем рассматривать совокупность очень большого числа N одноатомных одинаковых молекул, находящихся в некотором макроскопическом объеме V . Предполагается также, что взаимодействие между молекулами обусловливается центральными силами, которым соответствует потенциальная энергия пары молекул $\Phi(r)$, зависящая только от расстояния между ними. Используя результаты и обозначения наших предыдущих работ [1, 2], введем функцию распределения динамических переменных комплексов молекул

$$F_s = F_s(t, q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s), \quad s = 1, 2, 3, \dots$$

и определим последние так, чтобы выражения

$$\frac{1}{V^s} F_s dq_1 \dots dq_s dp_1 \dots dp_s$$

представляли вероятности того, что в момент времени t координаты и импульсы 1-й, ..., s -й молекул из некоторого произвольного комплекса s молекул находятся соответственно в бесконечно малых объемах координатного и импульсного пространства $dq_1, \dots, dq_s, dp_1, \dots, dp_s$.

Имея в виду только объемные свойства системы, ограничимся рассмотрением основной асимптотики в уравнении движения для функции F_s , которое было установлено в предыдущих работах

$$\frac{\partial F_s}{\partial t} = [H_s; F_s] + \frac{1}{v} \int \left[\sum_{1 \leq i \leq s} \Phi_{i, s+1}; F_{s+1} \right] dq_{s+1} dp_{s+1}, \quad (1)$$

* Рівняння гідродинаміки в статистичній механіці, 36. праць Ін-ту мат., № 10, 41 (1948).

где

$$\Phi_{i, s+1} = \Phi(|q_i - q_{s+1}|), \quad v = \frac{V}{N}$$

и где H_s означает гамильтониан системы s изолированных молекул

$$H_s = \sum_{(1 \leq i \leq s)} \frac{|p_i|^2}{2m} + \sum_{(1 \leq i < j \leq s)} \Phi_{i, j}. \quad (2)$$

Уравнения (1) необходимо дополнить условиями нормировки

$$F_s = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \int_V dq_{s+1} \int dp_{s+1} F_{s+1},$$

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \int_V dq_1 \int dp_1 F_1 = 1 \quad (3)$$

и условиями ослабления корреляции, которые можно представить, например, в следующем виде:

$$S_{-\tau}^{(s)} \left\{ F_s - \prod_{(1 \leq i \leq s)} F_1(t, q_i, p_i) \right\} \rightarrow 0, \quad \tau \rightarrow +\infty, \quad (4)$$

где $S_{-\tau}^{(s)}$ означает оператор, заменяющий координаты

$$q_1, \dots, q_s$$

соответственно на

$$q_1 - \frac{p_1}{m} \tau, \dots, q_s - \frac{p_s}{m} \tau,$$

оставляя значения импульсов p_1, \dots, p_s неизменными. Ясно, наконец, что функции F_s должны быть симметричными относительно перестановок динамических переменных молекул

$$P_{ij} F_s = F_s, \quad (5)$$

где P_{ij} означает оператор, который заменяет переменные (q_i, p_i) соответственно на (q_j, p_j) , и наоборот.

2. Для проблем гидродинамики особенное значение имеют следующие динамические величины: плотность числа частиц $\sigma(t, q)$, плотность потока $J(t, q)$ и плотность внутренней

энергии $E(t, q)$. Эти динамические величины можно представить следующим образом:

$$\begin{aligned} \sigma(t, q) &= \sum_{(1 \leq i \leq N)} \delta(q_i - q), \\ J(t, q) &= \sum_{(1 \leq i \leq N)} p_i \delta(q_i - q), \\ E(t, q) &= \sum_{(1 \leq i \leq N)} \frac{p_i^2}{2m} \delta(q_i - q) + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{(1 \leq i < j \leq N)} \Phi(|q_i - q_j|) \{ \delta(q_i - q) + \delta(q_j - q) \}. \end{aligned} \quad (6)$$

Следует, однако, подчеркнуть, что такое определение величин σ , J и E необходимо лишь при микроскопическом рассмотрении движения системы. Для обычной макроскопической гидродинамики достаточно знать их средние значения, которые можно определить с помощью функций F_1 и F_2 :

$$\begin{aligned} \bar{\sigma} \equiv \rho &= \frac{1}{v} \int F_1(t, q, p) dp, \\ \bar{J} \equiv m\rho u &= \frac{1}{v} \int p F_1(t, q, p) dp, \\ \bar{E} &= \frac{1}{v} \int \frac{|p|^2}{2m} F_1(t, q, p) dp + \\ &+ \frac{1}{2v^2} \int \Phi(|q - q'|) F_2(t, q, q', p, p') dq' dp dp'. \end{aligned} \quad (7)$$

Поскольку, согласно приведенному определению, величина

$$\rho(t, q) dq$$

есть среднее число молекул, координаты которых в момент времени t лежат в бесконечно малом объеме dq , мы можем рассматривать здесь ρ как функцию распределения вероятности координат молекул. Вектор u , очевидно, представляет собой среднюю скорость, отношение E/ρ — среднюю энергию на одну молекулу. Вычитая из E/ρ кинетическую энергию упорядоченного движения, получаем среднюю внутреннюю энергию

$$\epsilon = \frac{E}{\rho} - \frac{m}{2} u^2.$$

Из (7) нетрудно получить

$$\rho \varepsilon = \frac{1}{v} \int \frac{|p - mu|^2}{2m} F_1(t, q, p) dp + \\ + \frac{1}{2v^2} \int \Phi(|q - q'|) F_2(t, q, q', p, p') dq' dp dp'. \quad (8)$$

Вывод уравнений для описания эволюции основных гидродинамических функций ρ , u^α , ε и составляет нашу основную задачу*.

3. В теории кинетических уравнений при исследовании процесса приближения функций распределения к их стационарному виду, соответствующему состоянию статистического равновесия, специально рассматривают так называемый пространственно однородный случай, когда $F_1(t, q, p)$ не зависит от q , а высшие корреляционные функции $F_s(t, q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s)$ инвариантны относительно пространственных трансляций

$$q_1 \rightarrow q_1 + q_0, \quad q_s \rightarrow q_s + q_0$$

(при произвольном q_0). Необходимо подчеркнуть, что наши уравнения всегда имеют пространственно однородное решение, в чем нетрудно убедиться из уравнений (1), так как если пространственная однородность имеет место в начальный момент времени, то она автоматически сохраняется и для последующих моментов времени t . Можно установить также, что в пространственно однородном случае гидродинамические функции ρ , u , ε не зависят от t и не меняются со временем. Таким образом, этот случай физически соответствует полной однородности макроскопического пространственного распределения молекул.

В гидродинамике при введении этих функций мы фактически производим усреднение их по области, линейные размеры которой велики по сравнению с радиусом действия r_0 межмолекулярных сил, и по промежутку времени, большому по сравнению с „молекулярной единицей времени“ $r_0 m / |p|_{\text{ср}}$, где $|p|_{\text{ср}}$ — среднее значение модуля импульса молекулы. Таким образом, чтобы получить обычную макроскопическую гидро-

* Буквы α , β , γ , расположенные над векторами, обозначают одну из их декартовых компонент.

динамику, мы должны рассматривать функции распределения, достаточно близкие к пространственно однородным, чтобы ρ , u , ϵ , определенные с помощью формул (7) и (8), как функции q и t менялись бы достаточно плавно по отношению к молекулярному масштабу r_0 , $r_0 m / |p|_{\text{ср}}$.

В связи с этим необходимо ввести некоторый малый параметр μ , физический смысл которого будет сейчас определен. Прежде всего рассмотрим выражение

$$F_s(t, q, q_2 - q_1 + q, \dots, q_s - q_1 + q, p_1, \dots, p_s) = \\ = \tilde{F}_s(t, q, q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s) \quad (9)$$

и заметим, что

$$F_s(t, q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s) = \\ = \tilde{F}_s(t, q_1, q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s).$$

Поскольку выражение (9) является пространственно однородным по отношению к q_1, \dots, q_s , мы получаем

$$F_s(t, q_1 + q_0, \dots, q_s + q_0, p_1, \dots, p_s) = \\ = \tilde{F}_s(t, q_1 + q_0, q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s).$$

Таким образом, функции F_s будут тем меньше изменяться при трансляциях

$$q_1 \rightarrow q_1 + q_0, \dots, q_s \rightarrow q_s + q_0,$$

чем медленнее будет изменяться $\tilde{F}_s(t, q, q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s)$ при изменении q . Поэтому, ограничиваясь рассмотрением распределений, близких к пространственно однородным, будем искать решение для F_s в виде

$$F_s = f_s(t, \mu q_1, q_1, \dots, q_s; p_1, \dots, p_s, \mu), \\ F_1 = f_1(t, \mu q_1, p_1, \mu), \quad (10)$$

где μ — малый параметр и где функции

$$f_s(t, \xi, q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s, \mu), \quad s = 1, 2, 3, \dots \quad (11)$$

асимптотически регулярны в окрестности $\mu = 0$. Устремляя μ к нулю, мы будем получать из (10) распределения, все более приближающиеся к пространственно однородным. Подставим (10) в формулы (7) и (8) и учтем, что функции ρ , u , ϵ зависят от q только через произведение $\mu q = \xi$ и поэтому

будут плавными функциями q . Далее, заметим, что производные $\partial\rho/\partial t$, $\partial u/\partial t$, $\partial\varepsilon/\partial t$ будут пропорциональны μ , так что эти функции ρ , u , ε будут плавно меняться в зависимости от t .

В связи с этим можно физически интерпретировать введенный нами параметр μ как число, по порядку равное отношению r_0/l , т. е. отношению радиуса действия межмолекулярных сил r_0 к длине l , характеризующей среднюю протяженность макроскопической неоднородности. Уравнения гидродинамики, которые мы ниже получим, имеют очевидный асимптотический характер разложения по степеням параметра μ . Заметим сразу, что нам требуются выражения для гидродинамических характеристик ρ , u , ε , представленные как функции от t и ξ . Подставляя (10) в (7) и (8), получаем

$$\rho(t, \xi) = \frac{1}{v} \int f_1(t, \xi, p_1) dp_1, \quad (12)$$

$$\mu\rho u^a(t, \xi) = \frac{1}{v} \int p_1^a f_1(t, \xi, p_1) dp_1, \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \rho\varepsilon(t, \xi) = & \frac{1}{v} \int \frac{|p_1 - mu|^2}{2m} f_1(t, \xi, p_1) dp_1 + \\ & + \frac{1}{2v^2} \int \Phi(|q_1 - q_2|) f_2(t, \xi, q_1, q_2, p_1, p_2) dq_2 dp_1 dp_2. \end{aligned} \quad (14)$$

Поскольку функция f_2 пространственно однородна по отношению к q_1 , q_2 , она зависит от них только через $(q_1 - q_2)$

$$f_2(t, \xi, q_1, q_2, p_1, p_2) = \varphi(t, \xi, q_1 - q_2, p_1, p_2), \quad (15)$$

и поэтому выражение в правой части (14) не зависит от q_1 , хотя по этой переменной интегрирования и не производится.

Получим теперь из уравнений (1) уравнения, определяющие эволюцию функций f_s . Заметим, что при этом, согласно (10),

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_s}{\partial q_j} &= \frac{\partial f_s}{\partial q_j}, \quad j = 2, 3, \dots, s, \\ \frac{\partial F_s}{\partial p_i} &= \frac{\partial f_s}{\partial p_i}, \quad i = 1, 2, 3, \dots, s. \end{aligned}$$

и что

$$\frac{\partial F_s}{\partial q_1} = \frac{\partial f_s}{\partial q_1} + \mu \frac{\partial f_s}{\partial \xi}.$$

Поэтому из уравнений (1) получаем основные уравнения, определяющие эволюцию функций f_s в виде

$$\frac{\partial f_s}{\partial t} = -\mu \sum_{(1 \leq \alpha \leq 3)} \frac{p_1^\alpha}{m} \frac{\partial f_s}{\partial \xi^\alpha} + [H_s; f_s] + \frac{1}{v} \int \left[\sum_{(1 \leq i \leq s)} \Phi_{i, s+1}; f_{s+1} \right] dq_{s+1} dp_{s+1}, \quad (16)$$

где скобки Пуассона действуют только на „канонические переменные“ $q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s$ и не действуют на дополнительную переменную ξ . Принимая во внимание тождество

$$\int \frac{\partial \Phi_{1,2}}{\partial q_2^\alpha} \frac{\partial f_2}{\partial p_2^\alpha} dp_2 = 0,$$

можем написать в качестве частного случая (16) уравнение

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} = -\mu \sum_{(1 \leq \alpha \leq 3)} \frac{p_1^\alpha}{m} \frac{\partial f_1}{\partial \xi^\alpha} + \frac{1}{v} \int \sum_{(1 \leq \alpha \leq 3)} \frac{\partial \Phi_{1,2}}{\partial q_1^\alpha} \frac{\partial f_2}{\partial p_1^\alpha} dq_2 dp_2. \quad (17)$$

Обратимся теперь к условиям симметрии (5). С учетом формулы (10) очевидно, что

$$P_{ij} f_s = f_s, \quad i = 2, 3, \dots, s; \quad j = 2, 3, \dots, s. \quad (18)$$

Имеем далее

$$\begin{aligned} f_s(t, \mu q_1, q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s) &= \\ &= f_s(t, \mu q_j, q_j, \dots, q_1, \dots, q_s, p_j, \dots, p_1, \dots, p_s) = \\ &= f_s(t, \mu q_1 + \mu(q_j - q_1), q_j, \dots, q_1, \dots, q_s, p_j, \dots, p_1, \dots, p_s). \end{aligned}$$

Условимся рассматривать P_{1j} как оператор перестановки, который не действует на ξ , а действует лишь на канонические переменные. Тогда можно написать

$$\begin{aligned} f_s(t, \xi, q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s) &= \\ &= P_{1j} f_s(t, \xi - \mu(q_j - q_1), q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s), \end{aligned}$$

или

$$\begin{aligned} P_{1j} f_s(t, \xi, q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s) &= \\ &= f_s(t, \xi - \mu(q_j - q_1), q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s). \quad (19) \end{aligned}$$

Отсюда имеем

$$P_{1j}f_s = f_s - \mu \sum_{\alpha} (q_j - q_1)^{\alpha} \frac{\partial f_s}{\partial \xi^{\alpha}} + \\ + \frac{\mu^2}{2} \sum_{\alpha, \beta} (q_j - q_1)^{\alpha} (q_j - q_1)^{\beta} \frac{\partial^2 f_s}{\partial \xi^{\alpha} \partial \xi^{\beta}} + \mu^3 \dots \quad (20)$$

Заметим теперь, что условия нормировки (3) и условия ослабления корреляций (4) для функций f_s можно представить в виде

$$f_s = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \int dq_{s+1} \int dp_{s+1} f_{s+1}, \quad (21)$$

$$S_{-\tau}^{(s)} \left\{ f_s(t, \xi, q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s) - \right. \\ \left. - \prod_{1 \leq i \leq s} f_1(t, \xi + \mu(q_i - q_1), p_i) \right\} \rightarrow 0, \quad \tau \rightarrow +\infty, \quad (22)$$

где оператор $S_{-\tau}^{(s)}$ действует только на канонические переменные. Дифференциальные уравнения (16) вместе с условиями симметрии (18) и (20), нормировки (21) и ослабления корреляций (22) должны определять функции распределения f_s .

4. Перейдем теперь к вычислению производных

$$\frac{\partial \rho}{\partial t}, \quad \frac{\partial (\rho u^{\alpha})}{\partial t}, \quad \frac{\partial (\rho \varepsilon)}{\partial t}.$$

Дифференцируя (12), с учетом (17) получаем

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{v} \int \frac{\partial f_1(t, \xi, p_1)}{\partial t} dp_1 = \\ = -\mu \sum_{\alpha} \frac{1}{mv} \int p_1^{\alpha} \frac{\partial f_1}{\partial \xi^{\alpha}} dp_1 + \frac{1}{v^2} \sum_{\alpha} \frac{\partial \Phi_{1,2}}{\partial q_1^{\alpha}} \frac{\partial f_2}{\partial p_1^{\alpha}} dp_1 dq_2 dp_2.$$

Так как

$$\int \frac{\partial \Phi_{1,2}}{\partial q_1^{\alpha}} \frac{\partial f_2}{\partial p_1^{\alpha}} dp_1 = 0$$

и, кроме того, вследствие (13)

$$\frac{1}{mv} \int p_1^{\alpha} \frac{\partial f_1}{\partial \xi^{\alpha}} dp_1 = \frac{\partial}{\partial \xi^{\alpha}} \frac{1}{mv} \int p_1^{\alpha} f_1 dp_1 = \frac{\partial (\rho u^{\alpha})}{\partial \xi^{\alpha}},$$

мы приходим к обычному „уравнению непрерывности“

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\mu \sum_{\alpha} \frac{\partial (\rho u^{\alpha})}{\partial \xi^{\alpha}}. \quad (23)$$

Продифференцируем теперь выражение (13) и примем во внимание уравнение (17). Тогда получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial (\rho u^{\alpha})}{\partial t} &= \frac{1}{m\nu} \int p_1^{\alpha} \frac{\partial f_1}{\partial t} dp_1 = \\ &= -\mu \sum_{\beta} \frac{1}{m^2\nu} \frac{\partial}{\partial \xi^{\beta}} \int p_1^{\alpha} p_1^{\beta} f_1 dp_1 + \\ &\quad + \frac{1}{m\nu^2} \sum_{\beta} \frac{\partial \Phi_{1,2}}{\partial q_1^{\beta}} \frac{\partial f_2}{\partial p_1^{\beta}} p_1^{\alpha} dp_1 dq_2 dp_2, \end{aligned}$$

откуда, интегрируя по частям второе слагаемое, будем иметь

$$\begin{aligned} \frac{\partial (\rho u^{\alpha})}{\partial t} &= -\mu \sum_{\beta} \frac{1}{m^2\nu} \frac{\partial}{\partial \xi^{\beta}} \int p_1^{\alpha} p_1^{\beta} f_1 dp_1 - \\ &\quad - \frac{1}{m\nu^2} \int \frac{\partial \Phi_{1,2}}{\partial q_1^{\alpha}} f_2 dp_1 dq_2 dp_2. \end{aligned} \quad (24)$$

Заметим теперь, что, согласно (15),

$$\begin{aligned} \int \frac{\partial \Phi_{1,2}}{\partial q_1^{\alpha}} f_2 dp_1 dp_2 dq_2 &= \\ &= \int \frac{\partial \Phi(|q_1 - q_2|)}{\partial q_1^{\alpha}} \varphi(t, \xi, q_1 - q_2, p_1, p_2) dq_2 dp_1 dp_2 = \\ &= \int \frac{\partial \Phi(|q|)}{\partial q^{\alpha}} \varphi(t, \xi, q, p_1, p_2) dq dp_1 dp_2, \end{aligned}$$

откуда, изменяя индексы у переменных интегрирования, находим

$$\begin{aligned} \int \frac{\partial \Phi_{1,2}}{\partial q_1^{\alpha}} f_2 dp_1 dp_2 dq_2 &= \\ &= \int \frac{\partial \Phi(|q|)}{\partial q^{\alpha}} \varphi(t, \xi, q, p_2, p_1) dq dp_1 dp_2 = \\ &= - \int \frac{\partial \Phi(|q|)}{\partial q^{\alpha}} \varphi(t, \xi, -q, p_2, p_1) dq dp_1 dp_2. \end{aligned}$$

Поскольку, очевидно,

$$\varphi(t, \xi, -(q_1 - q_2), p_2, p_1) = P_{1,2} \varphi(t, \xi, q_1 - q_2, p_1, p_2),$$

то мы можем написать

$$\int \frac{\partial \Phi_{1,2}}{\partial q_1^\alpha} f_2 dp_1 dp_2 dq_2 = - \int \frac{\partial \Phi_{1,2}}{\partial q_1^\alpha} (P_{1,2} f_2) dp_1 dp_2 dq_2,$$

и поэтому

$$\int \frac{\partial \Phi_{1,2}}{\partial q_1^\alpha} f_2 dp_1 dp_2 dq_2 = \frac{1}{2} \int \frac{\partial \Phi_{1,2}}{\partial q_1^\alpha} \{f_2 - P_{1,2} f_2\} dp_1 dp_2 dq_2.$$

Далее, учитывая свойство симметрии (20), имеем

$$\begin{aligned} \int \frac{\partial \Phi_{1,2}}{\partial q_1^\alpha} f_2 dp_1 dp_2 dq_2 &= \\ &= \frac{\mu}{2} \sum_{\beta} \frac{\partial \Phi_{1,2}}{\partial q_1^\alpha} (q_2 - q_1)^\beta \frac{\partial f_2}{\partial \xi^\beta} dq_2 dp_1 dp_2 - \\ &- \frac{\mu^2}{4} \sum_{\beta, \gamma} \int \frac{\partial \Phi_{1,2}}{\partial q_1^\alpha} (q_2 - q_1)^\beta (q_2 - q_1)^\gamma \frac{\partial^2 f_2}{\partial \xi^\beta \partial \xi^\gamma} dq_2 dp_1 dp_2 + \mu^3 \dots \end{aligned} \quad (25)$$

Заметим также, что, согласно (12) и (13),

$$\int p_1^\alpha p_1^\beta f_1 dp_1 = \int (p_1 - mu)^\alpha (p_1 - mu)^\beta f_1 dp_1 + m^2 \nu u^\alpha u^\beta \rho. \quad (26)$$

Подставляя эти соотношения в правую часть формулы (24), получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial (\rho u^\alpha)}{\partial t} &= - \mu \sum_{\beta} \frac{\partial (\rho u^\alpha u^\beta)}{\partial \xi^\beta} - \mu \sum_{\beta} \frac{\partial T_{\alpha, \beta}}{\partial \xi^\beta} + \\ &+ \mu^2 \sum_{\beta, \gamma} \frac{\partial^2 T_{\alpha, \beta, \gamma}}{\partial \xi^\beta \partial \xi^\gamma} + \mu^3 \dots, \end{aligned} \quad (27)$$

где для сокращения записи мы положили

$$\begin{aligned} T_{\alpha, \beta} &\equiv T_{\alpha, \beta}(f_1, f_2) = \frac{1}{m^2 \nu} \int (p_1 - mu)^\alpha (p_1 - mu)^\beta f_1 dp_1 + \\ &+ \frac{1}{2m\nu^2} \int \frac{\partial \Phi(|q_2 - q_1|)}{\partial q_1^\alpha} (q_2 - q_1)^\beta f_2 dq_2 dp_1 dp_2, \end{aligned} \quad (28)$$

$$\begin{aligned} T_{\alpha, \beta, \gamma} &\equiv T_{\alpha, \beta, \gamma}(f_2) = \\ &= \frac{1}{4m\nu^2} \int \frac{\partial \Phi(|q_1 - q_2|)}{\partial q_1^\alpha} (q_2 - q_1)^\beta (q_2 - q_1)^\gamma f_2 dq_2 dp_1 dp_2. \end{aligned} \quad (29)$$

Заметим, что, согласно уравнению непрерывности (23), можно написать уравнение (27) также в виде

$$\rho \frac{\partial u^\alpha}{\partial t} = -\mu \sum_{\beta} \rho u^\beta \frac{\partial u^\alpha}{\partial \xi^\beta} - \mu \sum_{\beta} \frac{\partial T_{\alpha, \beta}}{\partial \xi^\beta} + \\ + \mu^2 \sum_{\beta, \gamma} \frac{\partial^2 T_{\alpha, \beta, \gamma}}{\partial \xi^\beta \partial \xi^\gamma} + \mu^3 \dots \quad (30)$$

Перейдем, наконец, к дифференцированию выражения (14). Замечая, что тождественно

$$\int f_1 \frac{\partial}{\partial t} |p_1 - mu|^2 dp_1 = -2 \sum_{\alpha} \frac{\partial u^\alpha}{\partial t} \int f_1 (p_1^\alpha - mu^\alpha) dp_1 = 0,$$

получаем

$$\frac{\partial (\rho \epsilon)}{\partial t} = \frac{1}{2mv} \int |p_1 - mu|^2 \frac{\partial f_1}{\partial t} dp_1 + \\ + \frac{1}{2v^2} \int \Phi_{1, 2} \frac{\partial f_2}{\partial t} dq_2 dp_1 dp_2.$$

Отсюда, используя уравнения (16) и (17), находим

$$\frac{\partial (\rho \epsilon)}{\partial t} = -\frac{\mu}{2m^2 v} \sum_{\alpha} \int |p_1 - mu|^2 p_1^\alpha \frac{\partial f_1}{\partial \xi^\alpha} dp_1 + \\ + \frac{1}{2mv^2} \sum_{\alpha} \int |p_1 - mu|^2 \frac{\partial \Phi_{1, 2}}{\partial q_1^\alpha} \frac{\partial f_2}{\partial p_1^\alpha} dq_2 dp_1 dp_2 + \\ + \frac{1}{2v^2} \int \Phi_{1, 2} \left\{ -\mu \sum_{\alpha} \frac{p_1^\alpha}{m} \frac{\partial f_2}{\partial \xi^\alpha} + \right. \\ \left. + \left[\frac{p_1^2 + p_2^2}{2m} + \Phi_{1, 2}; f_2 \right] \right\} dq_2 dp_1 dp_2 + \\ + \frac{1}{2v^3} \int \Phi_{1, 2} [\Phi_{1, 3} + \Phi_{2, 3}; f_3] dq_2 dq_3 dp_1 dp_2 dp_3.$$

Так как тождественно

$$\int \Phi_{1, 2} [\Phi_{1, 3} + \Phi_{2, 3}; f_3] dp_1 dp_2 dp_3 = 0, \\ \int \Phi_{1, 2} [\Phi_{1, 2}; f_2] dp_1 dp_2 = 0$$

и, согласно (15),

$$\left[\frac{p_1^2 + p_2^2}{2m}; f_2 \right] = \frac{1}{m} \sum_{\alpha} \frac{\partial f_2}{\partial q_2^{\alpha}} (p_1 - p_2)^{\alpha},$$

мы можем записать

$$\begin{aligned} \frac{\partial (\rho \varepsilon)}{\partial t} = & -\frac{\mu}{2m^2 v} \sum_{\alpha} \int |p_1 - mu|^2 p_1^{\alpha} \frac{\partial f_1}{\partial \xi^{\alpha}} dp_1 - \\ & -\frac{\mu}{2mv^2} \sum_{\alpha} \int \Phi_{1,2} p_1^{\alpha} \frac{\partial f_2}{\partial \xi^{\alpha}} dq_2 dp_1 dp_2 + \\ & + \frac{1}{2mv^2} \sum_{\alpha} \int \left\{ \Phi_{1,2} \frac{\partial f_2}{\partial q_2^{\alpha}} (p_1 - p_2)^{\alpha} + \right. \\ & \left. + |p_1 - mu|^2 \frac{\partial \Phi_{1,2}}{\partial q_1^{\alpha}} \frac{\partial f_2}{\partial p_1^{\alpha}} \right\} dq_2 dp_1 dp_2. \end{aligned} \quad (31)$$

Заметим, что

$$\begin{aligned} \int \left\{ \Phi_{1,2} \frac{\partial f_2}{\partial q_2^{\alpha}} (p_1 - p_2)^{\alpha} + |p_1 - mu|^2 \frac{\partial \Phi_{1,2}}{\partial q_1^{\alpha}} \frac{\partial f_2}{\partial p_1^{\alpha}} \right\} dq_2 dp_1 dp_2 = \\ = \int \left\{ -\frac{\partial \Phi_{1,2}}{\partial q_2^{\alpha}} f_2 (p_1 - p_2)^{\alpha} - \right. \\ \left. - \frac{\partial |p_1 - mu|^2}{\partial p_1^{\alpha}} \frac{\partial \Phi_{1,2}}{\partial q_1^{\alpha}} f_2 \right\} dq_2 dp_1 dp_2 = \\ = \int \frac{\partial \Phi_{1,2}}{\partial q_1^{\alpha}} \{2mu^{\alpha} - p_1^{\alpha} - p_2^{\alpha}\} f_2 dq_2 dp_1 dp_2. \end{aligned} \quad (32)$$

С помощью перестановок и условий симметрии, которые мы получили выше, можно убедиться в справедливости следующих соотношений:

$$\begin{aligned} \int \frac{\partial \Phi_{1,2}}{\partial q_1^{\alpha}} \{2mu^{\alpha} - p_1^{\alpha} - p_2^{\alpha}\} f_2 dq_2 dp_1 dp_2 = \\ = \int \frac{\partial \Phi_{1,2}}{\partial q_1^{\alpha}} \left\{ mu^{\alpha} - \frac{p_1^{\alpha} + p_2^{\alpha}}{2} \right\} (f_2 - P_{12} f_2) dq_2 dp_1 dp_2 = \\ = \mu \sum_{\beta} \int \frac{\partial \Phi_{1,2}}{\partial q_1^{\alpha}} \left\{ mu^{\alpha} - \frac{p_1^{\alpha} + p_2^{\alpha}}{2} \right\} \frac{\partial f_2}{\partial \xi^{\beta}} (q_2 - q_1)^{\beta} dq_2 dp_1 dp_2 - \\ - \frac{\mu^2}{2} \sum_{\beta, \gamma} \int \frac{\partial \Phi_{1,2}}{\partial q_1^{\alpha}} \left\{ mu^{\alpha} - \frac{p_1^{\alpha} + p_2^{\alpha}}{2} \right\} \frac{\partial^2 f_2}{\partial \xi^{\beta} \partial \xi^{\gamma}} \times \\ \times (q_2 - q_1)^{\beta} (q_2 - q_1)^{\gamma} dq_2 dp_1 dp_2 + \mu^3 \dots \end{aligned}$$

Таким образом, из (31) и (32) находим

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho\varepsilon)}{\partial t} = & -\frac{\mu}{2m^2v} \sum_{\alpha} \int |p_1 - mu|^2 p_1^{\alpha} \frac{\partial f_1}{\partial \xi^{\alpha}} dp_1 - \\ & -\frac{\mu}{2mv^2} \sum_{\alpha} \int \Phi_{1,2} p_1^{\alpha} \frac{\partial f_2}{\partial \xi^{\alpha}} dq_2 dp_1 dp_2 + \\ & +\frac{\mu}{2mv^2} \sum_{\alpha, \beta} \int \frac{\partial \Phi_{1,2}}{\partial q_1^{\alpha}} \left\{ mu^{\alpha} - \frac{p_1^{\alpha} + p_2^{\alpha}}{2} \right\} \times \\ & \times (q_2 - q_1)^{\beta} \frac{\partial f_2}{\partial \xi^{\beta}} dq_2 dp_1 dp_2 - \\ & -\frac{\mu^2}{4mv^2} \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \int \frac{\partial \Phi_{1,2}}{\partial q_1^{\alpha}} \left\{ mu^{\alpha} - \frac{p_1^{\alpha} + p_2^{\alpha}}{2} \right\} \times \\ & \times (q_2 - q_1)^{\beta} (q_2 - q_1)^{\gamma} \frac{\partial^2 f_2}{\partial \xi^{\beta} \partial \xi^{\gamma}} dq_2 dp_1 dp_2 + \mu^3 \dots \end{aligned}$$

Заметим также, что

$$\begin{aligned} \int |p_1 - mu|^2 p_1^{\alpha} \frac{\partial f_1}{\partial \xi^{\alpha}} dp_1 = & \frac{\partial}{\partial \xi^{\alpha}} \int |p_1 - mu|^2 p_1^{\alpha} f_1 dp_1 + \\ & + 2 \sum_{\beta} m \frac{\partial u^{\beta}}{\partial \xi^{\alpha}} \int (p_1 - mu)^{\beta} p_1^{\alpha} f_1 dp_1, \\ \int \frac{\partial \Phi_{1,2}}{\partial q_1^{\alpha}} \left\{ mu^{\alpha} - \frac{p_1^{\alpha} + p_2^{\alpha}}{2} \right\} (q_2 - q_1)^{\beta} \frac{\partial f_2}{\partial \xi^{\beta}} dq_2 dp_1 dp_2 = & \\ = \frac{\partial}{\partial \xi^{\beta}} \int \frac{\partial \Phi_{1,2}}{\partial q_1^{\alpha}} \left\{ mu^{\alpha} - \frac{p_1^{\alpha} + p_2^{\alpha}}{2} \right\} (q_2 - q_1)^{\beta} f_2 dq_2 dp_1 dp_2 - & \\ - m \frac{\partial u^{\alpha}}{\partial \xi^{\beta}} \int \frac{\partial \Phi_{1,2}}{\partial q_1^{\alpha}} (q_2 - q_1)^{\beta} f_2 dq_2 dp_1 dp_2. & \end{aligned}$$

Поэтому имеем

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho\varepsilon)}{\partial t} = & -\frac{\mu}{2mv} \sum_{\alpha} \frac{\partial X_{\alpha}}{\partial \xi^{\alpha}} - \frac{\mu}{2mv} \sum_{\alpha, \beta} \frac{\partial u^{\beta}}{\partial \xi^{\alpha}} Y_{\alpha, \beta} - \\ & -\frac{\mu^2}{4mv^2} \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \int \frac{\partial \Phi_{1,2}}{\partial q_1^{\alpha}} (q_2 - q_1)^{\beta} (q_2 - q_1)^{\gamma} \times \\ & \times \left\{ mu^{\alpha} - \frac{p_1^{\alpha} + p_2^{\alpha}}{2} \right\} \frac{\partial^2 f_2}{\partial \xi^{\beta} \partial \xi^{\gamma}} dq_2 dp_1 dp_2 + \mu^3 \dots \quad (33) \end{aligned}$$

где

$$X_\alpha = \frac{1}{m} \int |p_1 - mu|^2 p_1^\alpha f_1 dp_1 + \frac{1}{v} \int \Phi_{1,2} p_1^\alpha f_2 dq_2 dp_1 dp_2 - \\ - \frac{1}{v} \sum_\beta \int \frac{\partial \Phi_{1,2}}{\partial q_1^\beta} \left\{ mu^\beta - \frac{p_1^\alpha + p_2^\beta}{2} \right\} (q_2 - q_1)^\alpha f_2 dq_2 dp_1 dp_2,$$

$$Y_{\alpha,\beta} = 2 \int (p_1 - mu)^\beta p_1^\alpha f_1 dp_1 + \\ + \frac{m}{v} \int \frac{\partial \Phi_{1,2}}{\partial q_1^\beta} (q_2 - q_1)^\alpha f_2 dq_2 dp_1 dp_2,$$

или, используя (12) — (14), а также тождество

$$\int (p_1 - mu)^\beta u^\alpha f_1 dp_1 = u^\alpha \int (p_1^\beta - mu^\beta) f_1 dp_1 = 0,$$

получаем

$$X_\alpha = 2m\upsilon u^\alpha \rho \varepsilon + \frac{1}{m} \int |p_1 - mu|^2 (p_1 - mu)^\alpha f_1 dp_1 + \\ + \frac{1}{v} \int \Phi_{1,2} (p_1 - mu)^\alpha f_2 dq_2 dp_1 dp_2 - \\ - \frac{1}{v} \sum_\beta \int \frac{\partial \Phi_{1,2}}{\partial q_1^\beta} \left\{ mu^\beta - \frac{p_1^\beta + p_2^\beta}{2} \right\} (q_2 - q_1)^\alpha f_2 dq_2 dp_1 dp_2.$$

Если мы положим

$$S_{\alpha,\beta} = S_{\alpha,\beta}(f_1, f_2) = \frac{1}{m\upsilon} \int (p_1^\beta - mu^\beta)(p_1^\alpha - mu^\alpha) f_1 dp_1 + \\ + \frac{1}{2v^2} \int \frac{\partial \Phi_{1,2}}{\partial q_1^\beta} (q_2^\alpha - q_1^\alpha) f_2 dq_2 dp_1 dp_2 = \frac{T_{\alpha,\beta}}{m}, \quad (34)$$

$$S_\alpha = S_\alpha(f_1, f_2) = \frac{1}{2m^2\upsilon} \int |p_1 - mu|^2 (p_1^\alpha - mu^\alpha) f_1 dp_1 + \\ + \frac{1}{m\upsilon^2} \int \Phi_{1,2} (p_1^\alpha - mu^\alpha) f_2 dq_2 dp_1 dp_2 + \\ + \frac{1}{2m\upsilon^2} \sum_\beta \int \frac{\partial \Phi_{1,2}}{\partial q_1^\beta} \left\{ \frac{p_1^\beta + p_2^\beta}{2} - mu^\beta \right\} (q_2 - q_1)^\alpha f_2 dq_2 dp_1 dp_2, \quad (35)$$

$$R = R(f_2) = \frac{1}{4m\upsilon^2} \sum_{\alpha,\beta,\gamma} \frac{\partial \Phi_{1,2}}{\partial q_1^\alpha} (q_2 - q_1)^\beta (q_2 - q_1)^\gamma \times \\ \times \left\{ mu^\alpha - \frac{p_1^\alpha + p_2^\alpha}{2} \right\} \frac{\partial^2 f_2}{\partial \xi^\beta \partial \xi^\gamma} dq_2 dp_1 dp_2, \quad (36)$$

то можем написать вместо (33)

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho\varepsilon)}{\partial t} = & -\mu \sum_{\alpha} \frac{\partial(u^{\alpha}\rho\varepsilon)}{\partial\xi^{\alpha}} - \mu \sum_{\alpha} \frac{\partial S_{\alpha}}{\partial\xi^{\alpha}} - \\ & - \mu \sum_{\alpha, \beta} \frac{\partial u^{\beta}}{\partial\xi^{\alpha}} S_{\alpha, \beta} - \mu^2 R + \mu^3 \dots \quad (37) \end{aligned}$$

5. Определив производные от основных гидродинамических переменных, вернемся к уравнению (16), которое еще требуется решить с учетом условий симметрии (18) и (20), нормировки (21) и ослабления корреляций (22). При этом необходимо отметить, что обычное разложение по степеням μ

$$\begin{aligned} f_s(t, \xi, q_1, \dots, q_s, p_1, p_2, \dots, p_s) = \\ = f_s^0(t, \xi, q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s) + \\ + \mu f_s^1(t, \xi, q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s) + \mu^2 \dots \quad (38) \end{aligned}$$

не может привести к нашей цели — построению уравнений гидродинамики, с помощью которых можно было бы описать эволюцию гидродинамических переменных. Действительно, подставляя (38) в формулы (12) — (14), получаем

$$\begin{aligned} \rho &= \rho_0 + \mu\rho_1 + \dots, \\ u^{\alpha} &= u_0^{\alpha} + \mu u_1^{\alpha} + \dots, \\ \varepsilon &= \varepsilon_0 + \mu\varepsilon_1 + \dots, \end{aligned} \quad (39)$$

где $\rho_0, u_0^{\alpha}, \varepsilon_0$ определяются формулами (12) — (14), в которых вместо f подставлены f^0 ; $\rho_1, u_1^{\alpha}, \varepsilon_1$ — теми же выражениями с f^1 вместо f и т. д. С другой стороны, подставляя (38) в уравнение (16) и приравнявая коэффициенты при одинаковых степенях μ , получаем, например, для основных членов

$$\frac{\partial f_s^0}{\partial t} = [H_s; f_s^0] + \frac{1}{v} \int \left[\sum_{\substack{1 \leq l \leq s \\ s=1, 2, 3, \dots}} \Phi_{1, s+1}; f_{s+1}^0 \right] dq_{s+1} dp_{s+1}. \quad (40)$$

Замечаем также, что условия симметрии принимают вид

$$P_{ij} f_s^0 = f_s^0, \quad P_{1l} f_s^0 = f_s^0. \quad (41)$$

Поскольку функция f_s^0 пространственно однородна по отношению к q_1, \dots, q_s и поскольку в уравнениях (40) и дополнительных условиях для f_s^0 отсутствуют операторы, которые действовали бы на аргумент ξ , получаем, что функции f_s^0 изменяются во времени точно так же, как и функции F_s в случае пространственно однородного распределения. Поэтому производные

$$\frac{\partial \rho_0}{\partial t}, \quad \frac{\partial u_0^\alpha}{\partial t}, \quad \frac{\partial \epsilon_0}{\partial t}$$

должны тождественно равняться нулю, так как формальное выражение для них получается из (23), (27) и (37) при переходе к пространственно однородному случаю, т. е. при $\mu = 0$. Таким образом, ρ_0 , u_0^α , ϵ_0 не изменяются с течением времени t . Мы получаем, что, согласно (39), изменение гидродинамических функций целиком определяется эволюцией поправочных членов, пропорциональных малому параметру.

Однако использовать наше асимптотическое разложение (38), удерживая один-два члена, можно лишь до тех пор, пока поправочные члены малы по сравнению с основными. Поэтому эти разложения пригодны только для таких интервалов времени, в течение которых ρ , u^α , ϵ не успевают еще достаточно отойти от своих начальных значений. Иначе говоря, мы не можем построить уравнений гидродинамики, т. е. таких уравнений, которые описывали бы эволюцию ρ , u^α , ϵ в течение достаточно долгого промежутка времени, за который эти величины заметно изменяются. Очевидно, что эта трудность использования обычного разложения достаточно тривиальна и связана, как всегда в таких случаях, с появлением „секулярных“ членов.

Чтобы правильно сформулировать адекватный способ разложения аналогично тому, как это делается в нелинейной механике, заметим, что в рассматриваемом случае нам требуется частное решение $f_s(t, \xi, q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s)$ наших уравнений, для которого производные $\partial f_s / \partial t$ сразу имеют порядок μ . Действительно, вводя малый параметр μ и рассматривая для F_s выражения типа (10), мы фактически производим пространственное усреднение по области, линейные размеры которой достаточно велики по сравнению с молекулярными, и рассматриваем решения, для которых

$\partial f_s / \partial t$ пропорционально μ и считается определенным способом, усредненным по времени. Тогда в первом приближении функции

$$f_s = f_s^0 \quad (42)$$

будут удовлетворять уравнениям

$$[H_s; f_s^0] + \frac{1}{v} \int \left[\sum_{1 \leq i \leq s} \Phi_{i, s+1}; f_{s+1}^0 \right] dq_{s+1} dp_{s+1} = 0, \quad (43)$$

условиям симметрии (41) и соответствующим условиям нормировки и ослабления корреляции. Заметим также, что f_s^0 пространственно однородны по отношению к q_1, \dots, q_s . Поскольку написанные соотношения не содержат операторов, действующих на переменную ξ , и эта переменная входит в f_s^0 только как параметр, мы видим, что (43) будут теми самыми уравнениями, которые определяют стационарное пространственно однородное распределение F_s . Допустим, как это имеет место для газов при обычных плотностях, что существует лишь одна система стационарных решений, а именно та, которая соответствует статистическому равновесию и которая полностью определяется значениями плотности, температуры и вектором средней скорости*. Будем тогда искать выражение для f_s^0 в виде

$$f_s^0 = \varphi_s(\xi, q_1, \dots, q_s) \exp \left\{ - \sum_{1 \leq i \leq s} \frac{|p_i - k|^2}{2m\theta} \right\}, \quad (44)$$

где k — некоторый вектор, θ — температура. Так как функция φ_s пространственно однородна, то

$$f_1^0 = \varphi(\xi) \exp \left\{ - \frac{|p_1 - k|^2}{2m\theta} \right\}. \quad (45)$$

* Для аморфных твердых тел типа стекла существуют распределения, которые не соответствуют статистическому равновесию, при этом они имеют бесконечно малую „скорость релаксации“ и поэтому являются стационарными. С другой стороны, для кристаллов, находящихся в состоянии статистического равновесия, распределение плотности вероятности зависит от расположения кристаллической решетки в пространстве, и поэтому для его определения необходимо задавать большее число параметров.

Подставляя (44) и (45) в уравнение (40), получаем

$$\frac{\partial \varphi_s}{\partial q_1^\alpha} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial U_s}{\partial q_1^\alpha} \varphi_s + \frac{1}{\theta} \frac{(2\pi m \theta)^{3/2}}{v} \int \frac{\partial \Phi_{1,s+1}}{\partial q_1^\alpha} \varphi_{s+1} dq_{s+1} = 0, \quad (46)$$

где

$$U_s = \sum_{(1 \leq i < j \leq s)} \Phi_{i,j}$$

и функции φ_s предполагаются симметричными по отношению к q_1, \dots, q_s . Кроме того, принимая во внимание условия ослабления корреляций для f_s^0 и формулу (45), находим, что функции $\varphi_s(\xi, q_1, \dots, q_s)$ стремятся к $\{\varphi(\xi)\}^s$ при бесконечном увеличении расстояний ($|q_i - q_j|$).

Для получения соответствующих выражений для f_s^0 , а также для коэффициентов разложения

$$f_s^0 = f_s^0 + \mu f_s^1 + \dots \quad (47)$$

наложим дополнительное условие: производя это разложение, мы не должны разлагать функции $\rho, u^\alpha, \varepsilon$ по степеням μ . Иначе говоря, определим коэффициенты разложения (47) так, чтобы

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{1}{v} \int f_1^0 dp_1, & m\rho u^\alpha &= \frac{1}{v} \int p_1^\alpha f_1^0 dp_1, \\ \rho\varepsilon &= \frac{1}{v} \int \frac{|p_1 - mu|^2}{2m} f_1^0 dp_1 + \frac{1}{2v^2} \int \Phi_{1,2} f_2^0 dq_2 dp_1 dp_2, \end{aligned} \quad (48)$$

но

$$\begin{aligned} \frac{1}{v} \int f_1^1 dp_1 &= 0, \\ \frac{1}{v} \int p_1^\alpha f_1^1 dp_1 &= 0, \\ \frac{1}{v} \int \frac{|p_1 - mu|^2}{2m} f_1^1 dp_1 + \frac{1}{2v^2} \int \Phi_{1,2} f_2^1 dq_2 dp_1 dp_2 &= 0. \end{aligned} \quad (49)$$

Тогда из (44) и (45) найдем

$$k^\alpha = mu^\alpha, \quad \varphi(\xi) = \frac{v\rho}{(2\pi m \theta)^{3/2}}. \quad (50)$$

Полагая

$$\frac{\varphi_s(\xi, q_1, \dots, q_s)}{(\varphi(\xi))^s} = \chi_s.$$

получаем, что функции χ_s удовлетворяют уравнениям

$$\frac{\partial \chi_s}{\partial q_1^\alpha} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial U_s}{\partial q_1^\alpha} \chi_s + \frac{1}{\theta} \rho \int \frac{\partial \Phi_{1, s+1}}{\partial q_1^\alpha} \chi_{s+1} dq_{s+1} = 0. \quad (51)$$

Заметим также, что функции χ_s симметричны и пространственно однородны по отношению к q_1, \dots, q_s . Кроме того, $\chi_1 = 1$, а χ_s ($s = 2, 3, \dots$) приближаются к единице при непрерывном возрастании расстояний между молекулами. Таким образом, функции χ_s являются не чем иным, как функциями распределения координат комплексов молекул, рассмотренных в первой главе цитированной уже монографии [2] [там эти функции обозначались $F_s(q_1, \dots, q_s)$]. В рассматриваемом случае вместо плотности $1/v$ фигурирует, очевидно, ρ .

Явные выражения для χ_s можно получить, например, с помощью разложений по степеням ρ . В данном случае явных выражений для χ_s нам не потребуется. Необходимо только, чтобы χ_2, χ_3, \dots целиком определялись заданием числа ρ и были бы инвариантны по отношению к преобразованиям трансляции и отражения в пространстве q . Поэтому мы будем писать

$$\begin{aligned} \chi_s &= \chi_s(q_1, \dots, q_s, \rho), \\ \chi_1 &= 1, \quad \chi_2 = g(|q_1 - q_2|, \rho). \end{aligned} \quad (52)$$

Как мы видим, $g(r, \rho)$ будет обычной „молекулярной функцией распределения“, зависящей от расстояния r между двумя молекулами и средней плотности ρ .

С помощью полученных формул запишем (44) в виде

$$f_s^0 = \frac{(v\rho)^s}{(2\pi m\theta)^{3s/2}} \chi_s(q_1, \dots, q_s, \rho) \exp \left\{ - \sum_{(1 \leq i \leq s)} \frac{|p_i - mu|^2}{2m\theta} \right\}, \quad (53)$$

Подставляя это выражение в последнюю из формул (48), получаем

$$\varepsilon = \frac{3}{2} \theta + \rho \int \Phi(|q|) g(|q|, \rho) dq = \varepsilon(\rho, \theta). \quad (54)$$

Необходимо подчеркнуть, что написанное выражение есть не что иное, как термодинамическая „средняя энергия на одну молекулу“, выраженная как функция плотности ρ и температуры θ .

Если мы выразим с помощью (54) параметр θ через ε и ρ , то выражения для f_s^0 будут целиком определяться значениями ρ , u , ε как произвольных функций ξ . Вспоминая уравнения (23), (30) и (37), мы видим, что в первом приближении $\partial\rho/\partial t$, $\partial u/\partial t$, $\partial\varepsilon/\partial t$ равняются нулю, и поэтому ρ , u , ε могут рассматриваться в этом приближении как „произвольные константы“ по отношению к переменной t .

6. Перейдем теперь к окончательной формулировке соответствующего метода асимптотического разложения функции f_s по степеням малого параметра μ . Используя методы нелинейной механики, которые представляют собой соответствующее обобщение „метода вариации произвольных постоянных“ Лагранжа, будем искать выражение для f_s в виде

$$f_s = f_s^0(\xi, q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s | \rho, u, \varepsilon) + \\ + \mu f_s^1(\xi, q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s | \rho, u, \varepsilon) + \mu^2 \dots, \quad (55)$$

где ρ , u , ε есть решения уравнений:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = \mu A_1(\xi | \rho, u, \varepsilon) + \mu^2 A_2(\xi | \rho, u, \varepsilon) + \mu^3 \dots, \\ \rho \frac{\partial u^\alpha}{\partial t} = \mu B_1^\alpha(\xi | \rho, u, \varepsilon) + \\ + \mu^2 B_2^\alpha(\xi | \rho, u, \varepsilon) + \mu^3 \dots, \quad \alpha = 1, 2, 3, \quad (56) \\ \frac{\partial(\rho\varepsilon)}{\partial t} = \mu C_1(\xi | \rho, u, \varepsilon) + \mu^2 C_2(\xi | \rho, u, \varepsilon) + \mu^3 \dots.$$

В этих соотношениях $f_s^0, f_s^1, \dots; A_1, A_2, \dots; B_1^\alpha, B_2^\alpha, \dots; C_1, C_2, \dots$ — неизвестные функционалы от ρ, u, ε , являющиеся функциями ξ , которые должны быть выбраны так, чтобы выражение (55) после подстановки в него решений уравнений (56) удовлетворяло бы уравнениям (16) и всем дополнительным условиям, накладываемым на f_s , включая (48) и (49). Разумеется, разложения (55) и (56) полностью формальны, и фактический смысл в них имеют только один-два члена. Поэтому вышеприведенные формулы необходимо понимать как такие, асимптотические приближения для которых, полученные при пренебрежении некоторой степенью параметра μ , удовлетворяют соответствующим уравнениям с точностью до данной степени этого параметра.

С учетом (23) непосредственно находим

$$A_1 = - \sum_{\alpha} \frac{\partial (\rho u^{\alpha})}{\partial \xi^{\alpha}}, \quad A_2 = A_3 = \dots = 0, \quad (57)$$

т. е. первое из уравнений (56) действительно является уравнением непрерывности. Далее, из (30) и (37) видим, что

$$\begin{aligned} B_1^{\alpha} &= - \sum_{\beta} \rho u^{\beta} \frac{\partial u^{\alpha}}{\partial \xi^{\beta}} - \sum_{\beta} \frac{\partial T_{\alpha, \beta}(f_1^0, f_2^0)}{\partial \xi^{\beta}}, \\ B_2^{\alpha} &= - \sum_{\beta} \frac{\partial T_{\alpha, \beta}(f_1^1, f_2^1)}{\partial \xi^{\beta}} + \sum_{\beta, \gamma} \frac{\partial^2 T_{\alpha, \beta, \gamma}(f_2^0)}{\partial \xi^{\beta} \partial \xi^{\gamma}}, \\ C_1 &= - \sum_{\alpha} \frac{\partial (u^{\alpha} \rho \epsilon)}{\partial \xi^{\alpha}} - \sum_{\alpha} \frac{\partial S_{\alpha}(f_1^0, f_2^0)}{\partial \xi^{\alpha}} - \sum_{\alpha, \beta} \frac{\partial u^{\beta}}{\partial \xi^{\alpha}} S_{\alpha, \beta}(f_1^0, f_2^0), \\ C_2 &= - \sum_{\alpha} \frac{\partial S_{\alpha}(f_1^1, f_2^1)}{\partial \xi^{\alpha}} - \sum_{\alpha, \beta} \frac{\partial u^{\beta}}{\partial \xi^{\alpha}} S_{\alpha, \beta}(f_1^1, f_2^1) - R(f_2^0). \end{aligned} \quad (58)$$

С другой стороны, используя соображения предыдущего раздела, нетрудно убедиться, что первый член разложения (55) определяется формулой (53). Поэтому B_1^{α} и C_1 можно легко найти. Учитывая это обстоятельство, покажем, что уравнения первого приближения

$$\rho \frac{\partial u^{\alpha}}{\partial t} = \mu B_1^{\alpha}, \quad \frac{\partial (\rho \epsilon)}{\partial t} = \mu C_1, \quad (59)$$

которые следуют из уравнений (56) при пренебрежении членами второго порядка малости, будут обычными уравнениями гидродинамики идеальной жидкости.

Действительно, подставляя выражения (53) в (58) и используя обозначения (28), (34) и (35) для $T_{\alpha, \beta}$, S_{α} и $S_{\alpha, \beta}$, получаем

$$\begin{aligned} B_1^{\alpha} &= - \sum_{\beta} \rho u^{\beta} \frac{\partial u^{\alpha}}{\partial \xi^{\alpha}} - \frac{1}{m} \frac{\partial P}{\partial \xi^{\alpha}}, \\ C_1 &= - \sum_{\alpha} \frac{\partial (u^{\alpha} \rho \epsilon)}{\partial \xi^{\alpha}} - \sum_{\alpha} \frac{\partial u^{\alpha}}{\partial \xi^{\alpha}} P, \end{aligned} \quad (60)$$

где

$$P = \rho \theta - \frac{\rho^2}{C} \int \frac{\partial \Phi(|q|)}{\partial |q|} |q| g(|q|, \rho) dq. \quad (61)$$

Таким образом, уравнения первого приближения (59), если мы вернемся в них снова к пространственной переменной $q = \mu^{-1}\xi$, принимают вид

$$m\rho \left\{ \frac{\partial u^\alpha}{\partial t} + \sum_{\beta} \frac{\partial u^\alpha}{\partial q^\beta} u^\beta \right\} = - \frac{\partial P}{\partial q^\alpha}, \quad (62)$$

$$\frac{\partial (\rho\epsilon)}{\partial t} + \sum_{\alpha} \frac{\partial (u^\alpha \rho \epsilon)}{\partial q^\alpha} + P \sum_{\alpha} \frac{\partial u^\alpha}{\partial q^\alpha} = 0, \quad (63)$$

где $m\rho$ — плотность массы.

Как мы видим (см., например, формулу (1.7) в монографии [2]), величина P , определяемая (61), является давлением, а само соотношение (61) — уравнением состояния в случае, если нам известно явное выражение для молекулярной функции распределения g . Таким образом, уравнение (62) является обычным уравнением движения идеальной жидкости.

Чтобы преобразовать уравнение (63) к обычно используемой форме, введем в рассмотрение свободную энергию системы в расчете на одну молекулу

$$\Psi = \Psi(\rho, \theta).$$

Тогда, поскольку P и ϵ определяются с помощью канонического распределения Гиббса, имеем, как известно,

$$P = \rho^2 \frac{\partial \Psi}{\partial \rho}, \quad \epsilon = \Psi - \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta}. \quad (64)$$

Используя уравнение непрерывности, из (63) находим

$$\rho \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial t} + \sum_{\alpha} u^\alpha \frac{\partial \epsilon}{\partial q^\alpha} \right) + P \sum_{\alpha} \frac{\partial u^\alpha}{\partial q^\alpha} = 0,$$

или

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{\alpha} u^\alpha \frac{\partial \rho}{\partial q^\alpha} \right) + \\ + \rho \frac{\partial \epsilon}{\partial \theta} \left(\frac{\partial \theta}{\partial t} + \sum_{\alpha} u^\alpha \frac{\partial \theta}{\partial q^\alpha} \right) + P \sum_{\alpha} \frac{\partial u^\alpha}{\partial q^\alpha} = 0. \end{aligned}$$

Откуда, вновь используя уравнение непрерывности, получаем

$$\rho \frac{\partial \epsilon}{\partial \theta} \left(\frac{\partial \theta}{\partial t} + \sum_{\alpha} u^\alpha \frac{\partial \theta}{\partial q^\alpha} \right) + \left(P - \rho^2 \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right) \sum_{\alpha} \frac{\partial u^\alpha}{\partial q^\alpha} = 0. \quad (65)$$

Определяя удельную энтропию

$$s = - \frac{\partial \Psi}{\partial \theta}, \quad (66)$$

из (64) имеем

$$P - \rho^2 \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} = - \rho^2 \theta \frac{\partial s}{\partial \rho}, \quad \rho \frac{\partial \epsilon}{\partial \theta} = \rho \theta \frac{\partial s}{\partial \theta}.$$

Поэтому (65) примет вид

$$\frac{\partial s}{\partial \theta} \left(\frac{\partial \theta}{\partial t} + \sum_{\alpha} u^{\alpha} \frac{\partial \theta}{\partial q^{\alpha}} \right) - \rho \frac{\partial s}{\partial \rho} \sum_{\alpha} \frac{\partial u^{\alpha}}{\partial q^{\alpha}} = 0,$$

или

$$\frac{\partial s}{\partial \theta} \left(\frac{\partial \theta}{\partial t} + \sum_{\alpha} u^{\alpha} \frac{\partial \theta}{\partial q^{\alpha}} \right) + \frac{\partial s}{\partial \rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{\alpha} u^{\alpha} \frac{\partial \rho}{\partial q^{\alpha}} \right) = 0.$$

Окончательно уравнение (63) можно записать следующим образом:

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \sum_{\alpha} u^{\alpha} \frac{\partial s}{\partial q^{\alpha}} = 0. \quad (67)$$

Мы видим, что это и есть обычно используемое уравнение адиабатичности (см., например, [3]).

Мы показали, таким образом, что уравнения первого приближения являются обычными уравнениями гидродинамики идеальной жидкости. Можно показать также, что уравнения второго порядка, которые получаются из (56) при пренебрежении в них членами порядка μ^3 , будут представлять собой уравнения вязкой жидкости, включающие также и процессы теплообмена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Боголюбов Н. Н., Разложение по степеням малого параметра в теории статистического равновесия. Кинетические уравнения, ЖЭТФ, 16, вып. 8, 681, 691 (1946).
2. Боголюбов Н. Н., Проблемы динамической теории в статистической физике, М., 1946.
3. Ландау Л., Лифшиц Е., Механика сплошных сред, М., 1944.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
От Американского редакционного комитета	7
Предисловие авторов	9
Глава I. Статистический подход к законам термодинамики <i>(Перевод Н. Н. Боголюбова, мл.)</i>	13
1. Введение	13
2. Теорема Лиувилля	15
3. Приближение к положению равновесия; идеи Больцмана	18
4. Обобщение результатов Гиббса. Эргодические теоремы	22
5. Законы термодинамики	31
6. Понятие температуры. Канонический ансамбль	32
7. Первый закон термодинамики	36
8. Второй закон термодинамики	38
Примечания к гл. I	42
Глава II. Теория неидеального газа <i>(Перевод В. Д. Кукина)</i>	51
1. Общая постановка задачи	51
2. Уравнение Ван-дер-Ваальса	52
3. Метод Майера и диаграммная техника	55
4. Некоторые понятия теории диаграмм	58
5. Первая теорема Майера	60
6. Уравнения Майера	65
7. Вторая теорема Майера	69
8. Проблема сходимости и гауссовская модель	74
Примечания к гл. II	78
Глава III. Замечания к проблеме конденсации <i>(Перевод В. Д. Кукина)</i>	86
1. Введение	86
2. Теорема Ван-Хова	88

3. Теория Янга и Ли	92
4. Некоторые примеры	95
Примечания к гл. III	99
Глава IV. Уравнение Больцмана (Перевод В. Д. Кукина)	104
1. Введение	104
2. Установление равновесия	107
3. Линеаризованное уравнение Больцмана	110
Примечания к гл. IV	115
Глава V. Распространение звука (Перевод В. Д. Кукина)	119
1. Введение	119
2. Метод Ван-Чана	121
3. Метод последовательных приближений (метод Каца)	122
4. Метод преобразования Лапласа	125
5. Метод нормальных колебаний	126
Примечания к гл. V	131
Глава VI. Метод Чепмена — Энского (Перевод В. Д. Кукина)	134
1. Введение	134
2. Общие законы сохранения	134
3. Метод Чепмена — Энского	136
4. Решение интегрального уравнения	138
5. Высшие приближения; общая форма разложения	141
6. Общая характеристика метода Чепмена — Энского	143
Примечания к гл. VI	147
Глава VII. Кинетическая теория плотных газов (Перевод В. Д. Кукина)	154
1. Введение. Проблема вывода кинетического уравнения Больцмана	154
2. Цепочка уравнений Боголюбова	157
3. Идеи Боголюбова	159
4. Определение функционалов $F_s^{(l)}$	162
5. Кинетическое уравнение	167
6. Обсуждение кинетического уравнения	169
7. Замечания к теории гидродинамического приближения	176
Примечания к гл. VII	181

ДОПОЛНЕНИЯ

I

С. Чо и Дж. Уленбек. Кинетическая теория явлений в плотных газах. (Перевод Б. И. Садовникова) . . .	189
I. Введение	189
1. Исторический обзор	189
2. Предположения, включенные в уравнение Больцмана . . .	190
3. Основная идея метода Боголюбова	192
4. Цель предлагаемой работы	194
5. Полученные результаты	194
II. Общее описание системы	196
1. Уравнение Лиувилля	196
2. Цепочка уравнений Боголюбова	198
III. Кинетическая теория Боголюбова	201
1. Основные уравнения	201
2. Определение функционалов $F_s^{(i)}(x_1, \dots, x_s F_1)$	203
3. Определение функционалов $A_i(x F_1)$	208
4. Оценка величины $A_2(x_1 F_1)$	210
5. Пространственно однородные системы	212
6. Равновесное состояние	216
IV. Макроскопические уравнения движения	222
1. Макроскопические величины	222
2. Общие макроскопические уравнения	223
3. Разложения для функционалов $F_2^{(0)}(x_1, x_2 F_1)$ и $A_1(x_1 F_1)$	228
4. Разложения для функционалов $F_2^{(1)}(x_1, x_2 F_1)$ и $A_2(x_1 F_1)$	233
5. Разложения для макроскопических уравнений	240
V. Гидродинамическое приближение	245
1. Основные уравнения	245
2. Сравнение с макроскопическими уравнениями	247
3. Разложение в ряд кинетического уравнения	250
4. Уравнения идеальной жидкости (уравнения Эйлера) . . .	252
5. Нахождение функции f_1	256
6. Уравнение Навье — Стокса	263

VI. Сопоставление с теорией Энскогога для плотных газов	266
1. Введение	266
2. Некоторые промежуточные результаты	267
3. Вычисление коэффициентов переноса	271
Приложение I. Вывод выражения для $P_{ij,0}$ в форме Майера	273
Приложение II. Изотропные тензорные поля и числовые тензоры	275
Литература	279

II

Н. Н. Боголюбов. Уравнения гидродинамики в статисти- ческой механике	281
Литература	303