

Р. Айзенштейн

СТАТИСТИЧЕСКАЯ
ТЕОРИЯ
НЕОБРАТИМЫХ
ПРОЦЕССОВ



STATISTICAL THEORY
OF
IRREVERSIBLE PROCESSES

by

R. Elsenschitz

*Dr. Phil., D.Sc., F. Inst. P.,
Professor of Theoretical Physics
in the University of London*

OXFORD UNIVERSITY PRESS

LONDON, 1958

Р. Айзеншиц

**СТАТИСТИЧЕСКАЯ
ТЕОРИЯ НЕОБРАТИМЫХ
ПРОЦЕССОВ**

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО

канд. физ.-мат. наук С. П. ЕРКОВИЧА

Под редакцией

д-ра техн. наук, проф. Ю. А. Суринова

ИЗДАТЕЛЬСТВО ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

МОСКВА 1963

В небольшой монографии Айзеншица дается сжатое, но физически ясное изложение вопросов статистической теории необратимых процессов с точки зрения как классической, так и квантовой статистик. Книга предполагает у читателя знакомство с основами статистической механики, квантовой теории и элементами тензорного и матричного исчисления. Она рассчитана на научных работников — физиков и химиков, а также на преподавателей, аспирантов и студентов старших курсов физических, физико-технических и физико-химических специальностей.

Редакция литературы по вопросам техники

Предисловие редактора русского перевода

Общая теория необратимых процессов (включающая и теорию необратимых процессов переноса излучения) представляет собой чрезвычайно обширную науку, имеющую многочисленные и весьма разнообразные применения в различных областях физики и техники. Она подразделяется на феноменологическую и статистическую теорию.

В основе феноменологической теории необратимых процессов¹⁾, опирающейся непосредственно на законы сохранения энергии, массы и количества движения и на второе начало термодинамики, лежат методы, не требующие явного учета молекулярной структуры вещества, рассматриваемого как континуум. Статистическая теория необратимых процессов, тесно связанная со статистической термодинамикой и использующая представления и законы молекулярной динамики, опирается на методы теории вероятностей и случайных процессов, образующей также и основу теории необратимых процессов переноса излучения.

Небольшая по объему монография Айзеншица, перевод которой предлагается вниманию советского читателя, посвящена вопросам статистической теории макроскопических необратимых процессов и статистической кинетики.

В книге дается сжатое, почти конспективное, но физически ясное изложение различных вопросов указанной теории с точки зрения как классической, так и квантовой статистик. Изложение собственно теории необратимых процессов начинается в гл. III. В первых двух главах книги дано краткое изложение основ классической механики систем частиц и классической статистической теории равновесных состояний (стати-

¹⁾ Эту теорию часто неправильно и неточно называют термодинамикой необратимых процессов (см., например, упомянутые в списках литературы книги Денбига, де-Гроота и Пригожина).

стики Гиббса). В главе III приводится вывод кинетического уравнения для идеального газа и так называемого уравнения Фоккера — Планка.

Приводя уравнение Фоккера — Планка, автор, к сожалению, не делает никаких ссылок на фундаментальные уравнения А. Н. Колмогорова, лежащие в основе созданной им теории случайных, „марковских“, процессов¹⁾. Как известно, уравнения А. Н. Колмогорова являются значительно более строгими и общими, чем уравнение Фоккера — Планка.

Заметим в этой связи, что уравнения Колмогорова явились основой не только для огромного числа теоретико-вероятностных работ математического характера, относящихся к различным направлениям теории случайных процессов, но вместе с тем послужили и базисом для многочисленных физических исследований²⁾. Следует вообще отметить недостаточную теоретико-вероятностную строгость различных интерпретаций автора.

В главах IV и V излагаются вопросы, связанные с методикой расчета коэффициентов переноса (теплопроводность и вязкость) для газов и жидкостей. Автор справедливо указывает здесь на в известном смысле случайный характер успехов приближенной теории, основанной на понятии средней длины свободного пробега в газах.

В последующих главах рассматриваются вопросы статистической квантовой механики, связанные с квантовыми статистиками Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака, а также вопросы, касающиеся стохастических процессов в физике.

Последняя, гл. IX, содержит изложение элементарных сведений из теории вероятностей. Ни по уровню изложения, ни по содержанию эти сведения нельзя рассматривать как исчерпывающие и удовлетворяющие требованиям современной теории вероятностей.

В заключение заметим, что в книге почти не рассматриваются вопросы феноменологической теории необратимых процессов и совершенно не излагаются вопросы теории необратимых процессов переноса излучения. Существенным

¹⁾ См. Колмогоров А. Н., дополнительная литература [213].

²⁾ В частности, уравнения Колмогорова, описывающие закономерности марковских процессов, были использованы И. Феньешем (см. дополнительную литературу [153]) для теоретико-вероятностного обоснования квантовой механики.

недостатком книги является и почти полное отсутствие в ней ссылок на труды советских ученых. В частности, в книге отсутствуют ссылки на фундаментальные исследования Н. Н. Боголюбова, посвященные разработке эффективного метода функций распределения, связанного с построением и уточнением кинетических уравнений¹⁾. В связи с этим перевод книги снабжен дополнительной библиографией отечественных и иностранных работ, относящихся как к области статистической физики и теории необратимых процессов, так и к области теории вероятностей и случайных процессов.

Несмотря на отмеченные недостатки, книга Айзеншица, являющаяся одной из первых попыток систематического построения основ статистической теории необратимых процессов и содержащая ряд оригинальных концепций, замечаний и результатов автора, представляет большой интерес для широкого круга физиков и физико-химиков, а также специалистов инженерно-физического и математического направлений, работающих в области как статистической, так и феноменологической теории необратимых процессов и ее многообразных приложений. Книга может быть использована и как пособие для аспирантов и студентов старших курсов соответствующих специальностей.

Редактор выражает благодарность Л. П. Гинзбургу за участие в переводе и редактировании книги и В. П. Милантьеву за участие в составлении библиографии.

Ю. Суринов.

¹⁾ См. дополнительную литературу [4].

Предисловие автора

В настоящей книге дается микрофизическая интерпретация макроскопических свойств вещества, связанная, как известно, со своеобразным сочетанием молекулярной динамики с понятиями теории вероятностей.

Теория, касающаяся свойств вещества в состоянии термодинамического равновесия, получила свою законченную форму еще в 1901 г. в работах Дж. Вилларда Гиббса. Наличие нерешенных проблем в теории равновесных состояний не связано с какими-либо принципиальными недостатками самой теории, а вызвано математическими трудностями ее применения к конкретным случаям.

Что же касается теории приближения к термодинамическому равновесию, то она еще далека от завершения. Необратимая природа этого приближения кажется несовместимой с обратимым характером молекулярной динамики. При попытках разрешения этого парадокса перед теорией возникли трудности, которые полностью еще не преодолены.

Первые теории необратимости были направлены на обход этих трудностей, а не на их разрешение. В элементарной кинетической теории газов вследствие явно упрощенных предположений коэффициенты вязкости и теплопроводности выражались через молекулярные константы и среднюю длину свободного пробега, вводимую в качестве дополнительного параметра. Так как эта теория достаточно хорошо согласовалась с экспериментом, аналогичные методы (с соответствующими видоизменениями) применялись и к электронам в металлах, жидкостям и другим системам. В этих случаях обычно достигалось лишь ограниченное соответствие с экспериментом, а при более тщательном исследовании обнаруживалась противоречивость теорий.

Постепенно выяснилось, что такой вид приближения едва ли мог дать больше, чем умелое применение анализа размерностей, и что успех теории, основанной на понятии средней длины свободного пробега в газах, был в значительной степени случайным.

Рациональная теория необратимости должна начинаться там, где кончается теория равновесных состояний, т. е. основываться на замене известных функций равновесного распределения (Максвелла, Больцмана, Гиббса) функциями распределения, в которых учитываются отклонения от равновесного состояния.

В кинетической теории газов это уже выполнено путем применения кинетического уравнения Больцмана; благодаря работе Чепмана и Энскога мы теперь полностью располагаем выводом функций распределения. Аналогичные теории для твердого и жидкого состояний не достигли еще той же степени завершенности, что и для газов. Однако развитие в этой области идет очень быстро. Еще более важен, пожалуй, тот факт, что постепенно были выявлены общие черты всех этих теорий, так что уже вырисовываются рамки единой теории необратимости.

До сих пор все эти вопросы были знакомы лишь сравнительно узкому кругу специалистов. В настоящей книге мы представляем их более широкому кругу читателей, в особенности исследователям-физикам, знакомым с основами атомной физики, квантовой теории и элементарной статистической механики.

Смысл теорий необратимости можно понять только на фоне теории равновесных состояний. Поэтому вначале дается краткий обзор наиболее важных теорем и выводов этой последней теории.

При изложении основного материала теория необратимых процессов рассматривается в той мере, в какой она может быть выведена из принципов динамики — классической или квантовой. Однако, ввиду скудости квантовомеханических результатов, приходится отдать явное предпочтение классической теории¹⁾.

¹⁾ Это утверждение автора в свете ряда последних работ представляется устаревшим. См., например, дополнительную литературу [84, 85, 114—116]. — *Прим. перев.*

Теории, которые прочно базируются на принципах динамики, полезны для рассмотрения даже если они, как это имеет место на данном этапе, не приводят к количественному определению коэффициентов переноса; они позволяют глубже заглянуть в существо рассматриваемых явлений, чем это возможно при оперировании эмпирическими формулами или произвольными моделями. При рассмотрении явлений переноса в газах математика использовалась лишь в минимальном объеме, чтобы сконцентрировать внимание читателей на физической стороне вопроса.

Макроскопические теории необратимости, несмотря на их важность, рассмотрены лишь очень кратко, поскольку они лишь отдаленно связаны с молекулярной теорией. В конце книги приведены сведения из теории вероятностей, необходимые для формулировки доказательств в статистической физике. Приложенная в конце библиография позволит читателю расширить свои познания за пределы сжатого изложения данной книги.

Классическая механика частиц

1.1. Составные элементы вещества

В качестве микрофизических составных элементов вещества обычно рассматриваются сложные частицы — атомы, ионы, молекулы. Электроны и другие элементарные частицы приходится принимать во внимание только в исключительных случаях, так как в лабораторных условиях сложные частицы обычно не распадаются. В отдельных случаях даже бывает полезно вообще пренебрегать атомным строением вещества.

Основное внимание в книге сосредоточено на твердых, жидких и газообразных телах, состоящих из атомов типа атомов инертных газов. Теория этих систем относительно проста и остается до некоторой степени справедливой и в случае применения ее к более сложным веществам.

Наряду с *массой* наиболее важной характеристикой атомов инертных газов являются их *силы взаимодействия*. Эти силы можно вывести из *потенциала* (точнее говоря, *потенциальной энергии*) χ , который зависит только от расстояния между частицами данной пары. На исчезающе малых расстояниях потенциал χ является положительной бесконечно большой величиной первого порядка, если не учитывать ядерных сил. Большие положительные значения потенциала на малых расстояниях свидетельствуют о значительных силах отталкивания. На расстояниях порядка 10^{-8} см потенциал становится отрицательным и проходит через минимум, который соответствует „диаметру атома“ в элементарной кинетической теории газов. При дальнейшем увеличении расстояния потенциал остается отрицательным, что соответствует силе притяжения, и практически исчезает при 10^{-7} см.

Взаимодействие между двумя данными частицами полагается не зависящим от наличия других частиц. Поэтому полная потенциальная энергия взаимодействия в некоторой системе частиц будет равна сумме потенциальных энергий всех пар:

$$\Phi = \sum_{i>j}^N \sum_{j=1}^{N-1} \chi_{ij}, \quad (1.1)$$

где индексы i и j относятся к отдельным частицам.

1.2. Фазовое пространство

Если система частиц заключена в сосуд с непроницаемыми стенками, то влияние последних на систему учитывается введением дополнительного потенциала Ω , который исчезает мал, пока хотя бы одна из частиц не окажется в ближайшем соседстве со стенкой; в последнем случае он достигает на малых расстояниях чрезвычайно больших значений.

Функция Гамильтона для системы частиц представляет *энергию* системы, выраженную через координаты \mathbf{r}_j и импульсы \mathbf{p}_j ,

$$H = \frac{1}{2m} \sum \mathbf{p}_j^2 + \Phi + \Omega, \quad (1.2)$$

где m — масса частицы. Совместное движение частиц определяется *уравнениями движения* ¹⁾

$$\frac{d\mathbf{r}_j}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_j}, \quad \frac{d\mathbf{p}_j}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_j}, \quad (1.3)$$

где t — время.

Будем рассматривать \mathbf{r}_j и \mathbf{p}_j как декартовы координаты в многомерном *фазовом пространстве*. Мгновенное состояние системы частиц представится в фазовом пространстве

¹⁾ Оператор $\frac{\partial}{\partial \mathbf{a}}$ здесь и в дальнейшем рассматривается как вектор с компонентами $\frac{\partial}{\partial a_x}, \frac{\partial}{\partial a_y}, \frac{\partial}{\partial a_z}$; следовательно, $\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} = i \frac{\partial}{\partial p_x} + j \frac{\partial}{\partial p_y} + k \frac{\partial}{\partial p_z}$; $\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} = i \frac{\partial}{\partial x} + j \frac{\partial}{\partial y} + k \frac{\partial}{\partial z} = \nabla$ (оператор Гамильтона). — *Прим. перев.*

некоторой *изображающей точкой*, а движение системы изобразится *фазовой траекторией*.

Необходимое в дальнейшем понятие *функции статистического распределения* объяснено в разд. 9.1¹⁾. Пусть $f^{(N)}(1, 2, \dots, N; t)$ представляет собой зависящую от времени функцию распределения в пространстве $2N$ векторных переменных $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N$. Это распределение можно образно представить себе в виде облака пыли в фазовом пространстве.

Функция распределения может быть выбрана совершенно произвольно для какого-нибудь начального момента времени, но тем самым в силу законов механики однозначно определяются ее последующие изменения. Действительно, траектории фазовых точек, изображающих наше пылевое облако, и, следовательно, движение всего облака однозначно определяются уравнениями (1.3). Можно показать, что

$$-\frac{\partial f^{(N)}}{\partial t} = \sum_j \left[\frac{\partial f^{(N)}}{\partial \mathbf{r}_j} \cdot \frac{\mathbf{p}_j}{m} - \frac{\partial f^{(N)}}{\partial \mathbf{p}_j} \cdot \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_j} \right]. \quad (1.4)$$

Это соотношение носит название *уравнения Лиувилля* и образует основу всей статистической механики. По форме это уравнение аналогично уравнению непрерывности в гидродинамике несжимаемой жидкости, причем \mathbf{p}/m и $-\partial H/\partial \mathbf{r}$ играют роль компонентов „скорости“ фазовых точек соответственно в „направлении“ координат или импульсов.

Несмотря на непрерывное перемещение изображающих точек, функция распределения может быть *стационарной*. Распределение такого рода особенно удобно для представления макроскопически стационарных состояний, которые вполне совместимы с непрерывным молекулярным движением. В частном случае, если $f^{(N)}$ зависит от $2N$ независимых переменных, стационарное распределение определяется в соответствии с уравнением (1.4) с помощью функции Гамильтона.

В терминологии Гиббса функция распределения $f^{(N)}$ определяет „*статистический ансамбль*“, т. е. набор возможных копий рассматриваемой механической системы. В соот-

¹⁾ О методе функций распределения см. дополнительную литературу [4]. — *Прим. перев.*

ветствии с этим о средних значениях, полученных с помощью такой функции распределения, говорят как о „*статистических средних*“. Терминология Гиббса не является необходимой для нашей теории, но она полезна для иллюстрации отвлеченного понятия функции распределения.

1.3. Интерпретация макрофизических величин

Поскольку физическое тело представляет собой систему частиц, его свойства должны непосредственно выводиться из свойств составляющих его микрофизических элементов. В частности, имеются такие макроскопические величины, которые можно интерпретировать как средние значения функций координат и импульсов; такие средние значения вычисляются с помощью функции распределения $f^{(N)}$.

Так, внутренняя энергия U представляет собой среднее значение микрофизической функции Гамильтона

$$U = \langle H \rangle. \quad (1.5)$$

Средние значения мы и в дальнейшем будем обозначать угловыми скобками $\langle \rangle$. Методика усреднения пояснена в разд. 9.1.

Можно предположить, что тензор напряжений \mathbf{P} , действующих на поверхность тела, уравнивается в каждой точке (\mathbf{r}) силами взаимодействия между частицами и стенкой сосуда и, следовательно, может быть определен из потенциала Ω . Отсюда следует, что

$$\left\langle \sum_j \mathbf{r}_j \frac{\partial \Omega}{\partial \mathbf{r}_j} \right\rangle = \int \mathbf{r} n \cdot \mathbf{P} dS = V \mathbf{P}, \quad (1.6)$$

где dS — элемент поверхности, \mathbf{n} — нормаль к поверхности, а V — объем; второе равенство получено с помощью теоремы Гаусса ¹⁾.

Аналогичным образом энергия Q , сообщаемая телу в единицу времени через единичную площадку, равна работе, про-

¹⁾ Здесь, как и в дальнейшем, произведения $\mathbf{a}\mathbf{b}$ векторов \mathbf{a} и \mathbf{b} являются тензорами; „точечные“ произведения $\mathbf{b} \cdot \mathbf{G}$ вектора \mathbf{b} и тензора \mathbf{G} — векторы. Тройные произведения $\mathbf{a}\mathbf{b} \cdot \mathbf{G}$ будут соответственно тензорами.

изводимой силами взаимодействия между частицами и стенкой. Следовательно,

$$\frac{1}{m} \left\langle \sum_j \mathbf{r}_j \frac{\partial \Omega}{\partial \mathbf{r}_j} \cdot \mathbf{p}_j \right\rangle = \int \mathbf{r} \mathbf{n} \cdot \mathbf{Q} dS = V \mathbf{Q}. \quad (1.7)$$

При оценке этих и подобных им средних значений во многих случаях не обязательно знать функцию распределения $f^{(N)}$, а можно ограничиться *приведенными* функциями распределения. В частности, можно воспользоваться функциями распределения, которые выводятся из функции $f^{(N)}$ усреднением по координатам и импульсам $N-1$ или $N-2$ частиц. Например, *бинарные* функции распределения определяются равенствами ¹⁾

$$\begin{aligned} f^{(2)}(1, 2) &= \int f^{(N)} \prod_{j=3}^N d\mathbf{p}_j d\mathbf{r}_j, \\ g^{(2)}(1, 2) &= \int f^{(2)}(1, 2) d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2. \end{aligned} \quad (1.8)$$

Приведенные функции распределения молекулярных переменных до некоторой степени доступны непосредственному наблюдению.

1.4. Теорема вириала

В этом разделе выводятся соотношения между средними значениями различных функций микродинамических переменных. Обозначим через φ_{ij} некоторую функцию координат и импульсов частиц i и j . Пусть

$$\varphi = \sum \varphi_{ij}. \quad (1.9)$$

Производная по времени от этой функции имеет вид

$$\frac{d\varphi}{dt} = \sum \left[\frac{\partial \varphi_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\mathbf{p}_i}{m} + \frac{\partial \varphi_{ij}}{\partial \mathbf{r}_j} \cdot \frac{\mathbf{p}_j}{m} - \frac{\partial \varphi_{ij}}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{\partial \varphi_{ij}}{\partial \mathbf{p}_j} \cdot \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_j} \right]. \quad (1.10)$$

¹⁾ Здесь через $d\mathbf{r}_j$ и $d\mathbf{p}_j$ обозначен элемент объема, включающий соответственно точку $\mathbf{r}_j(x_j, y_j, z_j)$ или точку $\mathbf{p}_j(p_{jx}, p_{jy}, p_{jz})$. Его не следует смешивать с приращением вектора, обозначаемым теми же символами $d\mathbf{r}_j$ (соответственно $d\mathbf{p}_j$). — Прим. перев.

Каждый член в этом выражении зависит от координат и импульсов не более чем двух частиц. Кроме того, члены в сумме (1.10) симметричны по отношению к перестановкам частиц. Следовательно, среднее значение (1.10) можно оценить с помощью бинарной функции распределения $f^{(2)}$. Если бинарная функция распределения не зависит от времени, среднее значение в левой части уравнения (1.10) должно равняться нулю даже в том случае, когда функция $f^{(N)}$ зависит от времени.

Усредняя равенство (1.10), можно получить соотношения между различными средними значениями в правой части. При соответствующем выборе функций φ эти соотношения могут приобрести физический смысл. Так, если

$$\varphi = \sum_j \mathbf{r}_j \mathbf{p}_j,$$

то

$$\frac{d\varphi}{dt} = \sum_j \left[\frac{\mathbf{p}_j \mathbf{p}_j}{m} - \mathbf{r}_j \frac{\partial \Omega}{\partial \mathbf{r}_j} - \sum_{l \neq j} \mathbf{r}_j \frac{\partial \chi_{jl}}{\partial \mathbf{r}_j} \right].$$

Последний член может быть записан в виде

$$-\frac{1}{2} \sum \sum (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_l) \frac{\partial \chi_{jl}}{\partial \mathbf{r}_l}.$$

Среднее значение второго члена будет по уравнению (1.6) равно $-V\mathbf{P}$. Тензор напряжений \mathbf{P} соответственно получается в виде среднего значения:

$$\mathbf{P} = \frac{1}{V} \sum_j \left[\frac{1}{m} \langle \mathbf{p}_j \mathbf{p}_j \rangle - \sum_{l \neq j} \langle (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_l) \frac{\partial \chi_{jl}}{\partial \mathbf{r}_j} \rangle \right]. \quad (1.11)$$

Изотропное давление определится как одна треть от диагональной суммы (1.11):

$$P = \frac{1}{3V} \sum_j \left[\frac{1}{m} \langle p_j^2 \rangle - \sum_{l \neq j} \langle (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_l) \frac{\partial \chi_{jl}}{\partial \mathbf{r}_j} \rangle \right]. \quad (1.12)$$

В этом виде теорема вириала была впервые сформулирована Клаузиусом. Если система частиц сохраняет устойчивое распределение, не будучи заключена в сосуд, то давление равно нулю; в этом случае уравнение (1.12) устанавливает

зависимость между удвоенной средней кинетической энергией и скалярным произведением силы на расстояние.

Аналогичным образом полагая

$$\varphi = \frac{1}{2} \frac{1}{2m} \sum_j \left[p_j^2 \mathbf{r}_j - \sum_{l \neq j} (\mathbf{r}_j + \mathbf{r}_l) \chi_{jl} \right],$$

получаем выражение для потока энергии

$$\begin{aligned} Q = \frac{1}{V} \sum_j \left[\frac{1}{2m^2} \langle p_j^2 \mathbf{p}_j \rangle + \right. \\ \left. + \frac{1}{4m} \sum_{l \neq j} \left\langle \left[\chi_{jl} \mathbf{l} - (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_l) \frac{\partial \chi_{jl}}{\partial \mathbf{r}_j} \right] \cdot (\mathbf{p}_j + \mathbf{p}_l) \right\rangle \right], \quad (1.13) \end{aligned}$$

где \mathbf{l} — единичный тензор.

Выведенные в этом разделе уравнения не позволяют получить явные выражения для средних значений (1.11)—(1.13), так как функция распределения остается неизвестной. Поэтому основной задачей статистической физики является определение соответствующих функций распределения.

II

Г Л А В А

Обзор классической теории равновесных состояний

2.1. Каноническое распределение

По Гиббсу, теорию равновесных состояний строят, постулируя определенную математическую форму функции равновесного распределения в фазовом пространстве, принимаемую в качестве гипотезы. Справедливость такой процедуры затем подтверждается экспериментальной проверкой полученных результатов.

Предположим в соответствии с этим, что равновесная функция распределения имеет вид (так называемый *канонический ансамбль*)

$$f_0^{(N)}(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{Z(V, T)} e^{-\frac{H}{kT}}, \quad (2.1)$$

где T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана, а Z — нормирующий множитель, называемый также *статистической суммой* и определяемый соотношением

$$Z = \int e^{-\frac{H}{kT}} \prod_j d\mathbf{r}_j d\mathbf{p}_j. \quad (2.2)$$

В этих выражениях функция Гамильтона H зависит от координат и импульсов. С другой стороны, в качестве независимой переменной может рассматриваться и энергия E ; тогда

$$Z = \int e^{-\frac{E}{kT}} \frac{dW(E)}{dE} dE, \quad (2.3)$$

где $W(E) = \int \prod_j d\mathbf{p}_j d\mathbf{r}_j$ — *фазовый объем*.

В соответствии с (1.5) и (1.12) можно показать, что

$$U = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}, \quad P = kT \frac{\partial \ln Z}{\partial V}, \quad (2.4)$$

откуда *свободная энергия* Гельмгольца может быть выражена в виде

$$F = -kT \ln Z. \quad (2.5)$$

Для того чтобы вывести термодинамические свойства системы из свойств микрофизических составных элементов, необходимо оценить статистическую сумму (2.2). После определения статистической суммы как функции температуры и объема вывод термодинамических величин уже не вызывает затруднений. Однако оценка статистической суммы очень сложна и выполнена лишь для ограниченного числа систем.

Распределение (2.1) называется *каноническим распределением* и подразумевает, что импульсы частиц статистически независимы друг от друга и от координат. Так как функция распределения полностью симметрична по отношению к перестановкам, средняя кинетическая энергия имеет одинаковое значение для всех степеней свободы и в любых системах, какие бы силы в них ни действовали. Это всем известная *теорема о равномерном распределении* кинетической энергии по степеням свободы; соответствующего закона для потенциальной энергии или для полной энергии в общем случае не существует. Средняя кинетическая энергия, приходящаяся на одну степень свободы, определяется непосредственным интегрированием:

$$\langle E_{\text{кин.}} \rangle = \frac{1}{2} kT. \quad (2.6)$$

Так как, далее, можно показать, что вклад потенциальной энергии в теплоемкость системы неотрицателен, то $\frac{1}{2} k$ будет наименьшим возможным значением теплоемкости на одну степень свободы. Если же в эксперименте обнаруживаются более низкие значения теплоемкостей, то это означает, что мы вышли за пределы применимости классической механики.

Теории равновесного состояния, отличные от только что рассмотренной, обсуждаются в разд. 6.2 и 7.3.

2.2. Приложения

В этом разделе мы приведем важные результаты классической теории равновесных состояний. Эти результаты получаются путем строгой или приближенной оценки статистической суммы, причем в этом случае не используются эмпирические соотношения.

а) Для идеального газа статистический интеграл имеет вид

$$Z = Z_{\text{ид.}} = (2\pi mkT)^{\frac{3N}{2}} V^N. \quad (2.7)$$

В соответствии с уравнениями (2.4) и (2.5) отсюда следует, что $U = \frac{3}{2} NkT$ и $P = NkT/V$. Сравнение с экспериментом показывает, что число Авогадро $N_A = R/k$, где R — универсальная газовая постоянная.

б) Для плотных газов статистическая сумма имеет вид [6]

$$\ln \frac{Z}{Z_{\text{ид.}}} = \sum_{n=1}^N \left[\frac{1}{1+n} \right] \left(\frac{N}{V} \right)^n \beta_n, \quad (2.8)$$

где β_n — функции температуры, выражающиеся через n -кратные интегралы. Простейшая из этих величин имеет вид

$$\beta_1 = 4\pi \int_0^\infty e^{-\frac{\chi(r)}{kT}} r^2 dr. \quad (2.9)$$

Несмотря на то, что коэффициенты β_n для больших n до сих пор не вычислены, уравнение (2.8) дает нам возможность объяснить непрерывный характер процесса перехода пар — жидкость и существование *критической точки*. В случае небольшой плотности давление определяется соотношением

$$P = \frac{NkT}{V} \left[1 - \frac{N\beta_1}{2V} + O(V^{-2}) \right], \quad (2.10)$$

где $N\beta_1/2$ — *второй вириальный коэффициент*.

в) Для жидкого состояния мы располагаем лишь приближенными оценками. Термодинамические величины одноатомной жидкости могут быть выведены с помощью „радиальной“ функции бинарного распределения $g^{(2)}$, которая определяется соотношением (1.8) и может быть эксперимен-

тально получена из рентгенографических данных. По соотношению (1.12) давление выражается в виде [7]

$$P = \frac{NkT}{V} - \frac{2N^2}{3V} \int g^{(2)}(1, 2) \frac{d\chi_{12}}{dr_{12}} r_{12}^3 dr_{12}, \quad (2.11)$$

где r_{jk} — расстояние между атомами j и k . Определяя *тернарную* функцию распределения соотношением

$$g^{(3)}(1, 2, 3) = \int f^{(N)} \prod_{j=1}^N \prod_{l=4}^N dp_j dr_l,$$

получаем тождество

$$g^{(2)}(1, 2) = \int g^{(3)}(1, 2, 3) dr_3. \quad (2.12)$$

Для вычисления бинарной функции распределения часто привлекается „приближение суперпозиции“, которое заключается в том, что статистическая корреляция между положениями трех частиц сводится к статистической корреляции между бинарными функциями

$$g^{(3)}(1, 2, 3) = g^{(2)}(1, 2) g^{(2)}(1, 3) g^{(2)}(2, 3). \quad (2.13)$$

Дифференцируя (2.12) по r_{12} и подставляя $g^{(3)}$ из (2.13), мы приходим к интегральному уравнению, впервые полученному Борном и Гринном [4]:

$$kT \frac{d \ln g^{(2)}(r)}{dr} + \frac{d\chi(r)}{dr} = - \int \int \frac{dg^{(2)}(r')}{dr'} g^{(2)}(r') g^{(2)}(r'') dr' dr'', \quad (2.14)$$

$|r' - r''| = r$

где \mathbf{r} , \mathbf{r}' и \mathbf{r}'' — векторные расстояния между тремя парами атомов. Это уравнение не решается обычными аналитическими или численными методами и его точность невелика. Тем не менее в настоящее время оно является наиболее мощным из имеющихся в нашем распоряжении способов для вычисления термодинамических свойств жидкостей. Решения этого уравнения, полученные с помощью электронных счетных машин [8], дают сравнительно хорошее соответствие с наблюдениями.

Единственным альтернативным подходом, предложенным до настоящего времени, является *ячеистая модель* жидкости, в которой предполагается, что атомы заключены в ячейки,

движущиеся в усредненном силовом поле. Этот подход математически прост, но плохо согласуется с экспериментом, если не привлекать дополнительных эмпирических данных.

г) В разбавленном растворе бинарного моновалентного электролита радиальное распределение ионов вокруг иона противоположного знака дается соотношением [10]

$$g(r) = \frac{2Ne^2}{kTV\delta} \exp\left(-\frac{r\delta V kT}{8\pi Ne^2}\right), \quad (2.15)$$

где e — заряд электрона, а δ — диэлектрическая постоянная раствора. В отсутствие электрических зарядов распределение будет практически однородным. Вследствие ионного взаимодействия появляется отрицательная поправка к осмотическому давлению, равная

$$\Delta P = -\frac{N}{3V} e^3 \left(\frac{8\pi N}{\delta^3 kTV}\right)^{1/2}.$$

д) В двумерном ферромагнитном или бинарном смешанном кристалле с N узлами колебательное движение атома сопровождается либо линейной ориентацией спинов, либо переходом порядок — беспорядок, либо разделением фаз. Вклад одного из явлений такого рода в статистическую сумму дается в следующем виде [9]:

$$\frac{1}{N} \ln Z(T, N) = \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} \int \ln \left[\operatorname{ch} \frac{2W}{kT} - \operatorname{sh} \frac{2W}{kT} (\cos u + \cos v) \right] \times \\ \times du dv, \quad (2.16)$$

где W — константа, имеющая размерность энергии. При температуре $T = 4W/k$ имеет место переход; теплоемкость на один атом стремится к бесконечности пропорционально $\ln N$.

е) Для твердых кристаллических тел статистический интеграл относится к сравнительно простому типу, являясь произведением статистических сумм независимых гармонических осцилляторов. Он будет рассмотрен в разд. 7.2.

Приведенных примеров достаточно, чтобы продемонстрировать как успехи, так и недостатки классической теории равновесных состояний.

Необратимость

3.1. Крупнозернистые распределения

В теории равновесных состояний с помощью теоремы Лиувилля (1.4) доказывается, что начальное равновесное состояние системы сохраняется и в дальнейшем; при этом не показывается, каким образом само это состояние устанавливается. Процесс изменения произвольного неравновесного состояния в сторону теплового равновесия в принципе описывается уравнением Лиувилля; практически же из-за двойственности возможных решений уравнения (1.4) мы не можем непосредственно применять его к зависящим от времени распределениям. Если бы соответствующее решение этого уравнения было найдено, оно подтвердило бы обратимую природу механики, позволив охарактеризовать не только приближение к равновесию, но также и самопроизвольные отклонения от него.

На практике обнаруживается, что процессы приближения к равновесию, как, например, выравнивание различных температур, необратимы. Вывести явления необратимости из механических уравнений движения возможно лишь с помощью искусственных приемов, которыми исключаются из рассмотрения более поздние стадии процесса без нарушения его начальных стадий. Для этой цели предложены различные методы, но ни один из них до сих пор не подвергнут исчерпывающему анализу в отношении лежащих в его основе допущений¹⁾. Рассматриваемая ниже методика основана на четко сформулированных допущениях и обладает тем достоинством, что она применима к широкому классу явлений.

¹⁾ См. примечание на стр. 10. — *Прим. перев.*

Назовем распределение в фазовом пространстве, усредненное по конечному фазовому объему, *крупнозернистым распределением*. Найдено, что среднее изменение крупнозернистых распределений во времени соответствует экспериментально наблюдаемой необратимости в обычных процессах переноса и обладает односторонним стремлением к равновесному распределению.

Это будет показано в дальнейшем. Для этого из уравнения Лиувилля путем усреднения по координатам небольшого (n) числа частиц выводится уравнение для приведенной функции распределения

$$\frac{\partial f^{(n)}}{\partial t} + \sum_{j=1}^n \frac{\partial f^{(n)}}{\partial \mathbf{r}_j} \cdot \frac{\mathbf{p}_j}{m} = \int \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial f^{(N)}}{\partial \mathbf{p}_i} \right) \prod_{q=n+1}^N d\mathbf{p}_q d\mathbf{r}_q, \quad (3.1)$$

причем учитывается, что функция $f^{(N)}$ стремится к нулю, когда импульс стремится к бесконечности или когда одна из координат становится больше длины сосуда. Согласно (1.3), подынтегральное выражение имеет вид

$$\sum \left(\frac{\partial f^{(N)}}{\partial \mathbf{p}_j} \right) \cdot \left(\frac{d\mathbf{p}_j}{dt} \right).$$

Проинтегрируем теперь уравнение (3.1) по времени в пределах от $-\tau$ до 0, что дает

$$\begin{aligned} \tau \left(\frac{\partial \bar{f}^{(n)}}{\partial t} + \sum_{j=1}^n \frac{\partial \bar{f}^{(n)}}{\partial \mathbf{r}_j} \cdot \frac{\mathbf{p}_j}{m} \right) = \\ = \int [f^{(N)}(\mathbf{p}_1 - \Delta \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_n - \Delta \mathbf{p}_n, \dots) - f^{(N)}(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_n)] \times \\ \times \prod_{q=n+1}^N d\mathbf{p}_q d\mathbf{r}_q. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Черточка над $f^{(n)}$ указывает, что мы имеем здесь дело с усредненной по времени функцией распределения; $\Delta \mathbf{p}_j$ — приращение импульса за время τ .

Уравнение (3.2) содержит две неизвестные функции. В следующих разделах мы выразим правую часть равенства через функцию, стоящую в левой части, и, таким образом, результирующее уравнение можно будет использовать для нахождения единственной неизвестной функции.

3.2. Кинетическое уравнение

При достаточно низкой плотности две частицы лишь очень редко сближаются до таких расстояний, что силы их взаимодействия достигают заметной величины; одновременные же взаимодействия трех и более частиц настолько редки, что ими можно пренебречь. В этом случае свойства системы частиц можно вывести из *одночастичных* функций распределения, а бинарные функции будут выражаться произведением

$$f^{(2)}(1, 2) = f^{(1)}(1) f^{(1)}(2). \quad (3.3)$$

Одночастичное распределение выводится из уравнения (3.2) в предположении $n = 1$. В левой части уравнения $\bar{f}^{(1)}$ можно положить равной $f^{(1)}$. Правая часть упрощается ввиду симметрии $f^{(N)}$ по отношению к перестановкам частиц. Интегрируя и применяя соотношение (3.3), получаем

$$\begin{aligned} \tau \left[\frac{\partial f^{(1)}(1)}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial f^{(1)}(1)}{\partial \mathbf{r}_1} \right] = \\ = N \int [f^{(1)}(\mathbf{p}'_1) f^{(1)}(\mathbf{p}'_2) - f^{(1)}(\mathbf{p}_1) f^{(1)}(\mathbf{p}_2)] d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2, \end{aligned} \quad (3.4)$$

где штрихами обозначены значения импульсов в момент времени $t - \tau$.

Соотношение между импульсами в моменты времени $t - \tau$ и t выводится из теории столкновений. Пара частиц временно рассматривается отдельно от других частиц; эти две частицы не взаимодействуют друг с другом, за исключением коротких интервалов времени, в течение которых импульсы резко изменяются от начальных до конечных значений.

В правой части равенства (3.4) импульсы со штрихами являются функциями $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$. Эта функциональная зависимость упрощается при переходе к другим переменным. Действительно, движение центра тяжести пары частиц полностью определяется законом сохранения импульса

$$\mathbf{p}_+ = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 = \mathbf{p}'_1 + \mathbf{p}'_2. \quad (3.5)$$

Относительное движение имеет три степени свободы, и соответствующие уравнения движения, таким образом, разре-

шаются в виде пяти независимых от времени соотношений. Введя относительный импульс

$$\mathbf{p}_- = \mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1, \quad (3.6)$$

запишем закон сохранения энергии в виде

$$\frac{E}{2m} = p_-^2 = p_-'^2; \quad (3.7)$$

закон сохранения углового импульса имеет вид

$$\mathbf{L} = \mathbf{p}_- \times (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) = \mathbf{p}_- \times (\mathbf{r}_2' - \mathbf{r}_1'), \quad (3.8)$$

а формула для угла отклонения

$$\cos \psi = \mathbf{p}_- \cdot \frac{\mathbf{p}_-}{p_-^2} = \cos \left[2L \int_{D_0}^{\infty} \left\{ x^4 \left[2p_-^2 - \left(\frac{L}{x} \right)^2 - 2m\chi(x) \right]^{-1/2} dx \right\} \right], \quad (3.9)$$

где нижний предел интегрирования определяется из соотношения

$$2p_-^2 - \left(\frac{L}{D_0} \right)^2 - 2\chi(D_0)m = 0.$$

Здесь χ — потенциал, определенный нами в разд. 1.1. а D_0 — наименьшее расстояние между частицами.

В последующих рассуждениях окажется полезной другая формулировка этих соотношений. Обозначим через \mathbf{K} вектор, определяемый равенствами

$$\begin{aligned} K &= 1, \quad \mathbf{K} \cdot \mathbf{L} = 0, \\ \mathbf{K} \cdot \mathbf{p}_- &= -p_- \sin \left(\frac{\psi}{2} \right). \end{aligned} \quad (3.10)$$

Тогда законы столкновений приобретают простой вид

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_1' &= \mathbf{p}_1 + (\mathbf{K} \cdot \mathbf{p}_-) \mathbf{K}, \quad \mathbf{p}_2' = \mathbf{p}_2 - (\mathbf{K} \cdot \mathbf{p}_-) \mathbf{K}, \\ \mathbf{p}_- &= \mathbf{p}_- - 2(\mathbf{K} \cdot \mathbf{p}_-) \mathbf{K}. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Согласно этим соотношениям, в процессе столкновения относительный импульс изменяется по направлению, тогда как его абсолютное значение остается неизменным. Забегая

вперед, приведем следующие соотношения, которые легко получаются путем введения декартовых координат, причем одна из осей выбирается параллельно L , а другая параллельно p_- ¹⁾:

$$\begin{aligned} (KK) : (KK) &= 1, \quad (KK) : (Kp_- + p_-K) = 2(K \cdot p_-), \\ (Kp_- + p_-K) : (Kp_- + p_-K) &= 2[p_-^2 + (K \cdot p_-)^2]. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Подынтегральная функция в (3.4) равна нулю, если в интервале времени между $t - \tau$ и t не происходит соударения, приводящего к заметному изменению импульса. Для данных p_1, p_2 и r_1 конец вектора r_2 соответственно находится в небольшом объеме, в котором заключены все возможные начальные точки, благоприятные для столкновения. Эти точки расположены внутри цилиндра, основанием которого является плоскость, проходящая через частицу 1 и перпендикулярная p_- . Плоскость основания формально может быть бесконечно протяженной, но практически она ограничена кругом радиусом менее 10^{-7} см. Высота цилиндра равна $p_- \tau / m$.

Введем обозначение $dr = dh da$, где da — элемент поверхности, перпендикулярной к p_- . Интегрирование правой части уравнения (3.4) по dh (составляющей r_2 по направлению p_-) легко осуществляется, так как подынтегральная величина не зависит от этой переменной. Остающийся дифференциал второго порядка равен $da = [(p_-) \tau A(p_-, \psi) / m] dK$, где A — сечение столкновения, а dK — бесконечно малый

¹⁾ Произведение $G \cdot a$ тензора G на вектор a определяется как вектор, компоненты которого задаются равенствами

$$(G \cdot a)_\alpha = \sum_\beta G_{\alpha\beta} a_\beta.$$

Скалярное произведение $G \cdot G'$ двух тензоров G и G' определяется как тензор с компонентами

$$(G \cdot G')_{\alpha\beta} = \sum_\gamma G_{\alpha\gamma} G'_{\gamma\beta}.$$

Бискалярное произведение двух тензоров $G : G'$ определяется как скаляр, равный сумме произведений соответственных компонент G и G' , т. е.

$$G : G' = \sum_\alpha \sum_\beta G_{\alpha\beta} G'_{\beta\alpha}.$$

— Прим. перев.

телесный угол, ограничивающий бесконечно малую область углов отклонения. Сечения столкновения одинаковы для пар *взаимно обратных* столкновений $\mathbf{p}'_- \rightarrow \mathbf{p}_-$ и $\mathbf{p}_- \rightarrow \mathbf{p}'_-$, отличающихся только знаком \mathbf{K} ; угол $d\mathbf{K}$ можно разложить на составляющие $d\mathbf{K} = \frac{1}{2} \cos \frac{\psi}{2} d\psi d\beta$, где β — азимут относительно \mathbf{p}_- .

Введя длину

$$B = \frac{L}{p_-}, \quad (3.13)$$

написанный выше дифференциал можно записать в виде

$$da = \frac{\tau}{m} p_- B dB d\beta, \quad (3.14)$$

где угол отклонения теперь рассматривается как функция B и p_- .

Функция $f^{(1)}(1)$ определяет распределение по импульсам и координатам молекулы с индексом 1. Обозначим число частиц, находящихся в элементе фазового пространства вблизи $\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1$, через $f(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1) = Nf^{(1)}(1)$. Если мы рассматриваем две частицы, то в качестве аргумента следует брать либо $\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1$, либо $\mathbf{p}_2, \mathbf{r}_2$. Выражая поток импульса или энергии [согласно (1.11) или (1.13)] через эти функции распределения, необходимо принимать во внимание множитель N .

Подставляя выражение (3.14) для da и функцию распределения $f(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1)$ в уравнение (3.4), найдем

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1)}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial f(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1)}{\partial \mathbf{r}_1} = \\ = \frac{1}{m} \int [f(\mathbf{p}'_1, \mathbf{r}_1) f(\mathbf{p}'_2, \mathbf{r}_2) - f(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1) f(\mathbf{p}_2, \mathbf{r}_2)] \times \\ \times p_- B dB d\beta d\mathbf{p}_2. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Это уравнение носит название *кинетического уравнения*. Оно впервые было получено Больцманом путем следующих рассуждений: в единицу времени из элемента фазового пространства вблизи \mathbf{p}_1 вследствие столкновений выводится $f d\mathbf{p}_1$ частиц. Но за тот же промежуток времени в этот элемент фазового объема поступают частицы из других элементов со скоростью, определяемой вторым членом правой части равенства (3.15).

3.3. Уравнение Фоккера — Планка¹⁾

Если плотность жидкости настолько высока, что частицы все время остаются в пределах поля сил взаимодействия со своими соседями, то понятие столкновений теряет силу. С другой стороны, среднее изменение импульса в единицу времени должно быть при этом невелико по сравнению с абсолютным значением самого среднего импульса.

Эти предположения позволяют придать правой части уравнения (3.2) относительно простой вид. В то время как одиночная частица (или пара соседних частиц) подвергается случайным столкновениям, связанным с движением ее соседей, влияние этой частицы на соседние будет незначительным; это следует из того, что состояние движения частицы или пары частиц в некоторый момент времени не зависит от состояния движения в другой момент.

Движение частиц можно, следовательно, описывать как *случайный процесс*. Математически это предположение формулируется постулированием следующего соотношения:

$$\langle F_1(t - t') F_1(t) \rangle_{p_2 \dots r_N} = 0 \text{ для } t' > \tau. \quad (3.16)$$

Здесь сила, действующая на частицу, обозначена через $F_j = -\partial\Phi/\partial r_j$. Использование этой корреляционной функции поясняется в разд. 9.1.

Согласно уравнению (3.16), силы в различные моменты времени *статистически независимы*, если превышено время корреляции τ . Это утверждение следует рассматривать как гипотезу, но предполагается, что оно может быть выведено из уравнений движения. Имеет смысл рассмотреть следствия уравнения (3.16), так как этого постулата достаточно для показа необратимой природы приближения к равновесному состоянию.

Функцию распределения $f^{(N)}$ можно формально записать в виде произведения

$$\begin{aligned} & f^{(N)}(r_1 \dots p_N) = \\ & = f^{(1)}(p_1, r_1) f^{(N-1; 1)}(p_2 \dots p_N, r_2 \dots r_N; r_1, p_1), \end{aligned} \quad (3.17)$$

¹⁾ См., например, [63] и дополнительную литературу [23, 30]. — *Прим. перев.*

где второй множитель представляет собой условное распределение по динамическим переменным $N-1$ частиц при фиксированном значении координат и импульса одной частицы.

Предполагается, что условная вероятность очень слабо зависит от значений \mathbf{p}_1 и \mathbf{r}_1 . В соответствии с этим предположением функция распределения имеет вид равновесного распределения, зависящего от времени только через временную зависимость импульса \mathbf{p}_1 :

$$\begin{aligned} f^{(N-1; 1)} &= \exp\left(\frac{2p_1^2 - p_1'^2}{2mkT}\right) f_0^{(N)} = \\ &= \exp\left(\frac{p_1^2}{2mkT}\right) \left(1 - \frac{\mathbf{p}_1 \cdot \Delta \mathbf{p}_1}{mkT}\right) f_0^{(N)}. \end{aligned} \quad (3.18)$$

Подставляя (3.17) и (3.18) в правую часть уравнения (3.2) и полагая $n=1$, получим

$$-f^{(1)} + \int f^{(1)}(\mathbf{p}_1 - \Delta \mathbf{p}_1, \dots) f^{(N-1; 1)} d\mathbf{p}_2 \dots d\mathbf{r}_N.$$

Левая часть уравнения (3.2) при тепловом равновесии обращается в нуль, а $\bar{f}^{(1)}$ при $n=1$ можно заменить на $f^{(1)}$. Интегрирование в правой части проводится в первую очередь по тем фазовым подпространствам, в которых $\Delta \mathbf{p}_1$ постоянно:

$$\begin{aligned} \tau \left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial f^{(1)}}{\partial \mathbf{r}_1} \right) = \\ = -f^{(1)} + \int f^{(1)}(\mathbf{p}_1 - \Delta \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, t) W(\Delta \mathbf{p}_1) d(\Delta \mathbf{p}_1). \end{aligned} \quad (3.19)$$

Здесь $W(\Delta \mathbf{p}_1)$ — фазовый объем тех подпространств, где $\Delta \mathbf{p}_1 = \text{const}$; поэтому W — неотрицательная функция, которую можно интерпретировать как вероятность.

Можно показать, что $\int W d(\Delta \mathbf{p}_1) = 1$. Фактического определения функции W можно избежать, используя соответствующие средние величины.

Согласно (3.16), интеграл по времени от автокорреляционной функции межмолекулярного взаимодействия не зави-

сит от времени и мы можем ввести *постоянную трения* с помощью выражения

$$b = \frac{1}{mkT} \int_{t-\tau}^t \langle F_1(t+t') \cdot F_1(t) \rangle_{p_2 \dots r_N} dt'. \quad (3.20)$$

Постоянная трения не зависит от времени, хотя может зависеть от импульса. Приращение импульса равно

$$\Delta p_1 = \int_{t-\tau}^t F_1 dt.$$

Среднее и средний квадрат приращения импульса можно выразить через постоянную трения:

$$\langle \Delta p_1 \rangle_{p_2 \dots r_N} = -b p_1 \tau, \quad (3.21)$$

$$\langle (\Delta p_1)^2 \rangle_{p_2 \dots r_N} = 2bmkT\tau. \quad (3.22)$$

Эти величины пропорциональны τ , тогда как более высокие степени пропорциональны τ^2 или даже имеют еще меньшую величину и, следовательно, ими можно пренебречь.

Разложим теперь выражение, стоящее под знаком интеграла в (3.19), по степеням Δp_1 так, чтобы результат интегрирования можно было представить через средние значения степеней. По (3.21) и (3.22) получаем следующее уравнение:

$$\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} + \frac{p_1}{m} \cdot \frac{\partial f^{(1)}}{\partial r_1} = b \frac{\partial}{\partial p_1} \cdot \left[p_1 f^{(1)} + \frac{\partial}{\partial p_1} (kT f^{(1)}) \right], \quad (3.23)$$

где $f^{(1)}$ можно толковать как одночастичную функцию распределения изображающей частицы.

Известно, что уравнения, подобные соотношению (3.23), называемому *уравнением Фоккера — Планка*, применяются для описания диффузионных процессов. Это говорит о том, что уравнениями такого рода определяется необратимая природа приближения к равновесию.

Термин „постоянная трения“, введенный для величины, определяемой по уравнению (3.20), объясняется соотношением (3.21), из которого ясно, что b определяет действующую на движущуюся частицу силу, пропорциональную скорости частицы и направленную противоположно ее движению.

Правую часть уравнения (3.23) можно, не обращаясь к динамике, истолковать на языке вероятностей. Эта точка зрения будет проведена в разд. 8.1 и 8.2.

Предположение, что постоянная трения не зависит от времени, связано с допущением, что речь идет о промежуточных времени, больших по сравнению со временем, необходимым для проведения измерения; если бы мы определили постоянную трения интегрированием по времени в бесконечных пределах, мы получили бы нуль. Другими словами, график постоянной трения имеет конечный горизонтальный участок и стремится к нулю на бесконечности.

Аналогичные рассуждения применимы и к бинарным функциям распределения. В этом случае удобно применять координаты и импульсы, соответствующие движению центра тяжести двух частиц и их относительному движению.

В дополнение к импульсам (3.5) и (3.6) определим еще следующие величины:

$$\mathbf{r}_+ = \frac{1}{2}(\mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_1), \quad \mathbf{r}_- = \frac{1}{2}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1), \quad (3.24)$$

$$\mathbf{F}_+ = \frac{1}{2}(\mathbf{F}_2 + \mathbf{F}_1), \quad \mathbf{F}_- = \frac{1}{2}(\mathbf{F}_2 - \mathbf{F}_1). \quad (3.25)$$

Бинарную функцию распределения определим так:

$$f^{(N)} = f^{(2)}(\mathbf{p}_+, \mathbf{p}_-, \mathbf{r}_+, \mathbf{r}_-) f^{(N-2; 1, 2)}. \quad (3.26)$$

Здесь второй множитель представляет собой условное распределение для $N-2$ частиц при фиксированных координатах и импульсах двух частиц. Это распределение имеет вид

$$f^{(N-2; 1, 2)} = \exp\left(-\frac{p_+^2 + p_-^2}{4mkT}\right) \left(1 - \frac{\mathbf{p}_+ \cdot \Delta\mathbf{p}_+ + \mathbf{p}_- \cdot \Delta\mathbf{p}_-}{2mkT}\right) f_0^{(N)}. \quad (3.27)$$

Мы снова будем предполагать, что корреляционная и автокорреляционная функции обращаются в нуль по истечении короткого промежутка времени.

Прибавим к обеим сторонам равенства (3.2) член

$$2 \langle \mathbf{F}_- \rangle_{\mathbf{p}_3} \dots \mathbf{r}_N \left(\frac{\partial f^{(2)}}{\partial \mathbf{p}_-} \right)$$

и положим n равным двум. Тогда при равновесии левая часть стремится к нулю и исчезает необходимость различать $\bar{f}^{(2)}$ и $f^{(2)}$. А далее, шаг за шагом, повторяется с не-

значительными изменениями приведенный выше вывод уравнения (3.27). Интегральное уравнение, соответствующее уравнению (3.19), будет иметь вид

$$\begin{aligned} \tau \left[\left(\frac{\partial}{\partial t} + \left(\frac{1}{2m} \right) \left(\mathbf{p}_+ \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_+} + \mathbf{p}_- \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_-} \right) + 2 \langle \mathbf{F}_- \rangle \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_-} \right] f^{(2)} = \\ = -f^{(2)} + \int f^{(2)} (\mathbf{p}_+ - \Delta \mathbf{p}_+, \mathbf{p}_- - \Delta \mathbf{p}_-) W(\Delta \mathbf{p}_+, \Delta \mathbf{p}_-) \times \\ \times d(\Delta \mathbf{p}_+) d(\Delta \mathbf{p}_-). \end{aligned} \quad (3.28)$$

Теперь вместо скалярной постоянной трения нам придется рассматривать три тензорные величины

$$\mathbf{b}_{\mu\nu} = \frac{2}{mkT} \int_{t-\tau}^t \langle \mathbf{F}(t+t') \mathbf{F}(t) \rangle dt', \quad (3.29)$$

где индексы μ и ν стоят вместо $+$ и $-$. Тензоры трения ввиду сделанных предположений не зависят от времени, но могут зависеть от координат и импульсов частиц 1 и 2.

Относительную силу можно подразделить на *прямую* и *косвенную*; последняя дает нам *эффект ближнего порядка*, преобладающий в жидкостях¹⁾:

$$\mathbf{F}_- = - \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{r}_-} - \sum_{j=3}^N \left\{ \left[\frac{\partial \Phi}{\partial (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_2)} \right] - \left[\frac{\partial \Phi}{\partial (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_1)} \right] \right\}.$$

Первый член разложения входит в постоянные трения с множителем τ и поэтому им можно пренебречь. Соответственно этому при вычислении тензоров трения относительную силу можно заменить относительной косвенной силой.

Средние и среднеквадратичные приращения импульсов и средние произведения приращений выражаются через тензоры трения и пропорциональны величинам

$$\begin{aligned} \langle \Delta \mathbf{p}_+ \rangle &= -\tau \sum_{\nu} \mathbf{b}_{+\nu} \cdot \mathbf{p}_{\nu}, \\ \langle \Delta \mathbf{p}_- \rangle &= -\tau \sum_{\nu} \mathbf{b}_{-\nu} \cdot \mathbf{p}_{\nu} - 2 \int_{t-\tau}^t \langle \mathbf{F} \rangle dt, \\ \langle \Delta \mathbf{p}_{\mu} \Delta \mathbf{p}_{\nu} \rangle &= 4mkT \mathbf{b}_{\mu\nu} \tau. \end{aligned} \quad (3.30)$$

¹⁾ См. дополнительную литературу [43a]. — *Прим. ред.*

Средними значениями более высоких степеней приращений так же, как и ранее, можно пренебречь.

В конечном итоге получаем следующее дифференциальное уравнение:

$$\begin{aligned} & \left[\frac{\partial}{\partial t} + \left(\frac{1}{2m} \right) \left(\sum_{\mu} \mathbf{p}_{\mu} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{\mu}} \right) + 2 \langle \mathbf{F}_{-} \rangle \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_{-}} \right] f^{(2)} = \\ & = \sum_{\mu\nu} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_{\mu}} \cdot \left\{ \mathbf{b}_{\mu\nu} \cdot \left[\mathbf{p}_{\nu} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_{\nu}} \cdot (2mkT \mathbf{b}_{\mu\nu}) \right] \right\} f^{(2)} + \\ & + \left(\frac{2}{\tau} \int_{t-\tau}^t \langle \mathbf{F}_{-} \rangle \cdot \frac{\partial f^{(2)}}{\partial \mathbf{p}_{-}} dt \right) - \left(\frac{2}{\tau} \frac{\partial f^{(2)}}{\partial \mathbf{p}_{-}} \cdot \int_{t-\tau}^t \langle \mathbf{F}_{-} \rangle dt \right). \quad (3.31) \end{aligned}$$

Можно принять, что два последних члена взаимно уничтожаются. Остающееся уравнение будет того же типа, что и (3.23). Постоянные трения, входящие в уравнения (3.30), получаются усреднением по $N-3$ частицам, а не по $N-2$. Это может существенно сказаться на численном значении и температурной зависимости констант.

В последующих главах будет показано, что кинетическое уравнение (3.15) и уравнение Фоккера — Планка (3.31) могут быть использованы для вывода коэффициентов переноса, в частности коэффициентов вязкости и теплопроводности в газах и жидкостях.

Интерпретация явлений необратимости, данная в предыдущих разделах, связана с существованием процессов, вероятность которых пропорциональна времени. В газах такими процессами являются столкновения. В жидкостях они еще не идентифицированы, но их существование непосредственно подразумевается в сделанном нами предположении, что постоянные трения имеют конечную и не зависящую от времени величину.

IV

Г Л А В А

Вязкость и теплопроводность газов

4.1. Стационарные неравновесные распределения

Коэффициенты вязкости и теплопроводности определяются соответственно через стационарные *скорость сдвига* и *градиент температуры* и могут быть, таким образом, получены из не зависящей от времени функции распределения. Кинетическое уравнение (3.15) имеет следующее не зависящее от времени решение:

$$f_0(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1) = \frac{\rho}{m} \frac{1}{(2mkT)^{3/2}} \exp\left(-\frac{|\mathbf{p}_1 - m\mathbf{c}|^2}{2mkT}\right), \quad (4.1)$$

где плотность ρ , скорость дрейфа \mathbf{c} и температура T — однородны. Мы не можем определенно утверждать, что не существует еще какого-либо другого независимого от времени решения, но предполагается, что такового нет.

В стационарном вязком течении при постоянной скорости сдвига (равной $1/2 \mathbf{a}$) и бесконечно малой скорости расширения

$$\mathbf{a} : \mathbf{l} = 0 \quad (4.2)$$

скорость дрейфа будет линейной функцией координат

$$\mathbf{c} = \mathbf{a} \cdot \mathbf{r}_1. \quad (4.3)$$

Функцию распределения можно записать в виде

$$f = [1 + (\mathbf{a} : \mathbf{w})] f_0, \quad (4.4)$$

где \mathbf{w} — неизвестная (тензорная) функция импульса \mathbf{p}_1 , определяемая подстановкой (4.4) в (3.15). Если величина \mathbf{a} достаточно мала, то отклонения от равновесия будут небольшими, но в большинстве случаев зависящими от времени. Однако, если все члены с квадратами и более высокими степенями \mathbf{a}

опустить, мы получим неоднородное линейное уравнение для w , которое дает независимое от времени решение

$$\frac{1}{mkT} \left[a : \left(p_1 p_1 - \frac{1}{3} p_1^2 I \right) \right] = -\frac{1}{m} a : \int f_0(p_2, r_2) [w(p'_2) + w(p'_1) - w(p_2) - w(p_1)] p_- B dB d\beta dp_2. \quad (4.5)$$

В этом уравнении второй член в левой части введен для того, чтобы удовлетворить условию (4.2).

Аналогичным образом для постоянного градиента температуры (равного aT_0) температура и плотность будут линейными функциями координат. Предполагая, что давление однородно и что соотношение между давлением, плотностью и температурой соответствует локальному равновесию:

$$T = T_0(1 + a \cdot r_1), \quad (4.6)$$

$$\rho = \rho_0(1 - a \cdot r_1), \quad (4.7)$$

мы можем записать функцию распределения в виде

$$f = (1 + a \cdot w) f_0, \quad (4.8)$$

где w — неизвестная (векторная) функция от p_1 , определяемая подстановкой (4.8) в (3.15). Если a достаточно мало, то отклонение от равновесия невелико, но в общем случае зависит от времени. Если, однако, отбросить все члены второго порядка и с более высокими степенями a , мы получим неоднородное линейное уравнение для w , которое имеет независимое от времени решение

$$a \cdot \left(\frac{p_1^2}{2mkT} - \frac{5}{2} \right) p_1 = -a \cdot \int f_0(p_2, r_2) [w(p'_2) + w(p'_1) - w(p_2) - w(p_1)] p_- B dB d\beta dp_2, \quad (4.9)$$

где T написано вместо T_0 .

Стационарные неравновесные функции распределения получаются из решений уравнений (4.5) и (4.9). При выводе этих распределений мы используем тензорные обозначения, которые в конечном итоге не более сложны, чем координатная запись, но делают вывод гораздо более ясным.

4.2. Методика вычислений

Уравнения (4.5) и (4.9) должны удовлетворяться для любой составляющей вектора или тензора, поскольку в пространстве нет преимущественного направления; это дает возможность упростить уравнения:

$$\frac{1}{mkT} \left(p_1 p_1 - \frac{1}{3} p_1^2 \right) = - \frac{1}{m} \int f_0(p_2) [w(p'_2) + w(p'_1) - w(p_2) - w(p_1)] p_{-B} dB d\beta dp_2, \quad (4.10)$$

$$\left(\frac{p_1^2}{2mkT} - \frac{5}{2} \right) p_1 = - \int f_0(p_2) [w(p'_2) + w(p'_1) - w(p_2) - w(p_1)] p_{-B} dB d\beta dp_2. \quad (4.11)$$

Эти уравнения в компактной форме выражают систему из пяти или трех уравнений для такого же числа неизвестных функций, причем каждая функция зависит от трех составляющих импульса как независимых переменных. Число переменных как независимых, так и зависимых заметно уменьшается при введении эмпирического предположения относительно угловой зависимости неизвестных функций. В справедливости такого предположения можно убедиться, подставляя полученные решения в уравнения и проверяя, удовлетворяются ли они этими решениями для любого тензора a или соответственно вектора a . В соответствии с этим мы принимаем, что неизвестные функции зависят от углов так же, как и левая часть решаемого уравнения. Таким образом,

$$w(p_1) = \left[p_1 p_1 - \frac{1}{3} p_1^2 \right] G_c(p_1), \quad (4.12)$$

$$w(p_1) = \left[\frac{p_1^2}{2mkT} - \frac{5}{2} \right] p_1 G_T(p_1), \quad (4.13)$$

где G_c и G_T — теперь единственные неизвестные функции; они скалярны и зависят от одной скалярной переменной.

Для определения этих функций аналитические методы непригодны, а численные методы не позволяют уяснить общих свойств полученных результатов. Ниже дано приближенное решение этих уравнений частично аналитическим методом. Этот метод заключается в замене неизвестных функций G_c и G_T константами, которые подбираются таким образом, чтобы

обеспечить наилучшее приближение для значений потока импульса или энергии.

Умножим обе части уравнения (4.10) на $(\mathbf{p}_1 \mathbf{p}_1) f_0(p_1) d\mathbf{p}_1$, а (4.11) — на $\mathbf{p}_1 (p_1^2/2mkT) f_0(p_1) d\mathbf{p}_1$. Интегрированием по $d\mathbf{p}_1$ мы получим среднее взвешенное от наших уравнений, причем их левые части становятся равными

$$\frac{1}{mkT} \int f_0(p_1) \left[(\mathbf{p}_1 \mathbf{p}_1 - \frac{1}{3} p_1^2 \mathbf{1}) : (\mathbf{p}_1 \mathbf{p}_1) \right] d\mathbf{p}_1$$

и

$$\frac{1}{2mkT} \int f_0(p_1) \left[\frac{p_1^2}{2mkT} - \frac{5}{2} \right] p_1^2 d\mathbf{p}_1.$$

Эти выражения пропорциональны соответственно потокам импульса и энергии, что следует из уравнений (1.11) и (1.13) (где вторые слагаемые в правых частях малы в случае газов), а также из уравнений (4.12) и (4.13) и из предположения, что G_c и G_T должны быть постоянными. Интегрирование в правых частях осуществимо, так как \mathbf{p}'_1 и \mathbf{p}'_2 согласно (3.9)—(3.11), выражаются как функции \mathbf{p}_1 , \mathbf{p}_2 , B и β . После интегрирования уравнения разрешаются относительно G_c и G_T . Полученные решения дают для потоков импульса и энергии, вычисленных на основании левой части равенств (4.10) и (4.11), очень близкие значения по сравнению с полученными согласно правой части этих равенств.

Этот вывод приближенно неравновесного распределения должен, вообще говоря, соответствовать точности, с которой известны необходимые опытные данные. Если же требуется большая точность, то ее можно достигнуть с помощью предположения, что G_c и G_T являются полиномами невысокого порядка от p_1 . Коэффициенты разложения и в этом случае получаются методом наилучшего приближения. С другой стороны, для повышения точности можно избрать и численный метод.

Приближенный вывод имеет ряд особенностей и будет описан в следующем разделе.

4.3. Определение коэффициентов переноса

Для вывода коэффициента вязкости уравнение (4.10) следует умножить на $:\mathbf{p}_1 \mathbf{p}_1$. Тот же результат в конечном итоге

получится, если из соображений удобства левая часть будет умножена на $:(\mathbf{p}_1 \mathbf{p}_1 - \frac{1}{3} p_1^2 \mathbf{l})$, а правая часть на

$$:-\frac{1}{4}\left[\left(\mathbf{p}'_2 \mathbf{p}'_2 - \frac{1}{3} p'^2_2 \mathbf{l}\right) + \left(\mathbf{p}'_1 \mathbf{p}'_1 - \frac{1}{3} p'^2_1 \mathbf{l}\right) - \left(\mathbf{p}_2 \mathbf{p}_2 - \frac{1}{3} p^2_2 \mathbf{l}\right) - \left(\mathbf{p}_1 \mathbf{p}_1 - \frac{1}{3} p^2_1 \mathbf{l}\right)\right]. \quad (4.14)$$

В соответствии с (3.11) выражение (4.14) упрощается, принимая вид

$$:[2(\mathbf{K} \cdot \mathbf{p}_-)^2 \mathbf{K} \mathbf{K} - (\mathbf{K} \cdot \mathbf{p}_-)(\mathbf{K} \mathbf{p}_- + \mathbf{p}_- \mathbf{K})]. \quad (4.15)$$

Под знак интеграла в уравнение (4.10) следует подставить скалярный квадрат тензора (4.15). При вычислении скалярных произведений можно воспользоваться уравнениями (3.12) и соотношениями

$$\mathbf{l} : \mathbf{l} = 3, \quad (\mathbf{p}_1 \mathbf{p}_1) : \mathbf{l} = p_1^2, \quad (\mathbf{p}_1 \mathbf{p}_1) : (\mathbf{p}_1 \mathbf{p}_1) = p_1^4. \quad (4.16)$$

Применяя эти соотношения и умножая на $f_0(p_1) d\mathbf{p}_1$, мы полностью вычисляем левую часть уравнения (4.10) и упрощаем правую часть:

$$10\rho kT = \left(\frac{\rho}{4m}\right)^2 G_c (2\pi mkT)^{-3} \int \exp\left(-\frac{p_+^2 + p_-^2}{4mkT}\right) (\mathbf{K} \cdot \mathbf{p}_-)^2, \quad (4.17)$$

$$[p_-^2 - (\mathbf{K} \cdot \mathbf{p}_-)^2] p_- B d\mathbf{B} d\beta d\mathbf{p}_+ d\mathbf{p}_-.$$

Так как угол отклонения не зависит от \mathbf{p}_+ и β , интегрирование по этим переменным можно выполнить в общем виде. При этом получаем

$$G_c = \frac{(\pi m)^{1/2}}{\rho (kT)^{3/2} J}, \quad (4.18)$$

где

$$J = \int e^{-p^2} p^5 f(p) d\mathbf{p},$$

$$f(p) = \sin^2 \psi(p, B) B d\mathbf{B}, \quad (4.19)$$

$$\mathbf{p} = \frac{\mathbf{p}_-}{(4mkT)^{1/2}};$$

здесь f — дифференциальное сечение столкновения, J — его средневзвешенное значение. При определении J угол столкнове-

ния следует рассматривать как функцию безразмерной переменной \mathbf{p} , а не \mathbf{p}_- , так что сечение будет зависеть от температуры.

Средний поток импульса равен

$$\mathbf{P} = G_c \frac{\rho}{m^2} (2\pi m k T)^{3/2} \int e^{-p_1^2 / 2mkT} \mathbf{p}_1 \mathbf{p}_1 \left[\mathbf{a} : \left(\mathbf{p}_1 \mathbf{p}_1 - \frac{1}{3} p_1^2 \mathbf{l} \right) \right] d\mathbf{p}_1.$$

Интеграл вычисляется путем разложения подынтегрального выражения по декартовым координатам; как и следовало ожидать, он равен тензору \mathbf{a} , умноженному на скаляр:

$$\mathbf{P} = 2\rho (kT)^2 G_c \mathbf{a}. \quad (4.20)$$

Тогда коэффициент вязкости после подстановки (4.18) в (4.20) определяется как множитель при \mathbf{a} :

$$\eta = \frac{5}{4} (\pi m k T)^{1/2} \frac{1}{J}. \quad (4.21)$$

На этом аналитический метод себя исчерпывает. Если не рассматривать крайне упрощенных моделей (например, твердые сферы или частицы, взаимодействующие по простому степенному закону), вычисление углов отклонения и соответственно J требует применения численных методов.

Переходя к рассмотрению теплопроводности, следует прежде всего отметить, что благодаря форме функции распределения поток вещества должен быть равен нулю:

$$G_T \int f_0(p_1) \left[\frac{p_1^2}{2mkT} - \frac{5}{2} \right] p_1^2 d\mathbf{p}_1 = 0.$$

Мы определили функцию распределения в предположении, что давление однородно при стационарных градиентах температуры и плотности. Такое соотношение между потоком и градиентом давления представляется характерным для классической механики; в общем случае очевидных оснований для его справедливости не существует.

При выводе функции распределения мы воспользуемся методом, аналогичным вышеприведенному выводу для вязкости.

Уравнение (4.11) мы должны умножить на $\left(\frac{p_1^2}{2mkT} \mathbf{p}_1 \right)$. Однако удобнее вместо этого умножить левую часть на

$$\left(\frac{p_1^2}{2mkT} - \frac{5}{2} \right) \mathbf{p}_1.$$

а правую — на

$$\begin{aligned} &= -\frac{1}{4} \left[\left(\frac{p_2'^2}{2mkT} - \frac{5}{2} \right) \mathbf{p}_2' + \left(\frac{p_1'^2}{2mkT} - \frac{5}{2} \right) \mathbf{p}_1' - \right. \\ &\quad \left. - \left(\frac{p_2^2}{2mkT} - \frac{5}{2} \right) \mathbf{p}_2 - \left(\frac{p_1^2}{2mkT} - \frac{5}{2} \right) \mathbf{p}_1 \right]. \quad (4.22) \end{aligned}$$

В соответствии с теоремой о столкновениях вектор (4.22) будет равен

$$\begin{aligned} \frac{1}{2mkT} [-(\mathbf{p}_+ \cdot \mathbf{p}_-) \mathbf{K} + 2(\mathbf{K} \cdot \mathbf{p}_-)(\mathbf{K} \cdot \mathbf{p}_+) \mathbf{K} - \\ - (\mathbf{K} \cdot \mathbf{p}_+) \mathbf{p}_-] (\mathbf{K} \cdot \mathbf{p}_-). \quad (4.23) \end{aligned}$$

Скалярный квадрат вектора (4.23) следует подставить в подынтегральное выражение (4.11). Путем умножения на $f_0(p_1) d\mathbf{p}_1$ мы можем полностью вычислить левую часть (4.11) и упростить правую часть:

$$\begin{aligned} \frac{15}{2} kT = \frac{G_T}{32m^2 (2mkT)^{7/2} \pi^{3/2}} \int \exp \left(-\frac{p_+^2 + p_-^2}{4mkT} \right) \times \\ \times [(\mathbf{p}_+ \cdot \mathbf{p}_-)^2 + (\mathbf{K} \cdot \mathbf{p}_+)^2 p_-^2 - 2(\mathbf{K} \cdot \mathbf{p}_-)(\mathbf{K} \cdot \mathbf{p}_+)(\mathbf{p}_+ \cdot \mathbf{p}_-)] \times \\ \times (\mathbf{K} \cdot \mathbf{p}_-)^2 p_- B dB d\beta d\mathbf{p}_+ d\mathbf{p}_-. \end{aligned}$$

Усредняя, далее, по направлениям вектора \mathbf{p}_+ , мы должны учесть, что среднее по направлениям от любой нечетной степени компоненты \mathbf{p}_+ равно нулю, а среднее от квадрата любой декартовой компоненты \mathbf{p}_+ равно одной трети от среднего значения p_+^2 . Далее,

$$(\mathbf{K} \cdot \mathbf{p}_+)(\mathbf{p}_+ \cdot \mathbf{p}_-) = (\mathbf{K} \cdot \mathbf{p}_+)^2 (\mathbf{K} \cdot \mathbf{p}_-).$$

Таким образом, интегрирование по $d\mathbf{p}_+$ и β дает

$$G_T = 15 (\pi mkT)^{1/2} \rho J. \quad (4.24)$$

Средний поток энергии равен

$$\begin{aligned} Q = \frac{\rho}{2m^2} \left(\frac{1}{2mkT} \right)^{3/2} G_T \int \exp \left(-\frac{p_1^2}{2mkT} \right) \left(\frac{p_1^2}{2mkT} - \frac{5}{2} \right) (\mathbf{a} \cdot \mathbf{p}_1) \times \\ \times \frac{p_1^2}{2m} \mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_1. \end{aligned}$$

Разлагая по декартовым координатам, мы находим, что он равен вектору $\mathbf{a}T$, умноженному на скаляр:

$$\mathbf{Q} = \frac{5}{2T} m (kT)^2 G_T \mathbf{a}T. \quad (4.25)$$

Подставляя (4.24) в (4.25), получим коэффициент теплопроводности как множитель при $\mathbf{a}T$:

$$\lambda = \frac{75k^2 T \pi^{1/2}}{128m^{1/2}J}. \quad (4.26)$$

Сечения столкновения для теплопроводности и вязкости одинаковы, однако этот результат не обязательно должен сохраниться при более точном выводе. Отношение двух коэффициентов переноса не зависит от этого сечения:

$$\frac{\lambda}{\eta} = \frac{5}{2} \frac{3k}{m}. \quad (4.27)$$

Таким образом, мы видим, что коэффициенты переноса можно вывести из молекулярных свойств — массы и потенциала взаимодействия.

Функции распределения для смесей зависят не только от температуры и плотности, но и от концентрации, как от параметра. В этом случае кинетические уравнения устанавливаются для каждого типа молекул, причем учитывается различие между силами взаимодействия пар, состоящих из различных частиц. По этой причине математический аппарат оказывается более сложным, чем в случае простых газов, однако принципиально новых вопросов здесь не возникает; вывод коэффициентов переноса, включая коэффициенты диффузии и термодиффузии, проводится по той же схеме, что и в случае простых газов.

4.4. Приближение, основанное на средней длине свободного пробега

В предыдущих разделах дано законченное рассмотрение нарушений равновесного распределения в процессах переноса. Подводя итоги, мы можем сказать, что нарушения угло-

вого распределения могут быть получены из элементарных соображений симметрии; что касается зависимости функции распределения от абсолютной величины импульса, то здесь нарушения более сложны, но, к счастью, не так велики. Имея в виду эти результаты, мы можем предпринять попытку упростить теорию.

Применяя методы анализа размерностей к вязкому течению, мы замечаем, что коэффициент вязкости ($[\eta] = \text{масса/длина} \times \text{время}$) можно выразить через массу молекулы ($[m] = \text{масса}$), среднюю скорость теплового движения ($[(kT/m)^{1/2}] = \text{длина/время}$), среднее расстояние между молекулами ($[(V/N)^{1/3}] = \text{длина}$) и диаметр молекулы ($[r_0] = \text{длина}$). Используя первый член в (1.11) для определения потока импульса, мы сразу же получаем, что η пропорционально $(N/V)(mkT)^{1/2} L$, где множитель L имеет размерность длины; ввиду того что у нас имеются две единицы длины, этот множитель однозначно не определен. Требуется привлечение дальнейших динамических соображений в виде известной гипотезы, согласно которой молекулы передают импульс только на средней длине свободного пробега; в таком случае L отождествляется со средней длиной свободного пробега, которая равна $L \approx V/Nr_0^2$; таким образом,

$$\eta \approx \frac{(mkT)^{1/2}}{r_0^2}.$$

В некотором отношении эта аргументация вполне достаточна.

Однако попытки ряда авторов произвести количественные вычисления потока импульса без знания отклонений функции распределения от равновесного значения едва ли могут быть оправданы. В общепринятом выводе средний поток импульса в любой *точке* заменяется средним по *сферической поверхности*, окружающей эту точку; при усреднении используется функция равновесного распределения, что ведет к пренебрежению теми состояниями движения, в которых радиальная составляющая скорости положительна. В действительности такой вывод неудовлетворителен даже в качественном отношении, так как в этом случае получается, что давление пропорционально градиенту скорости, а не скорости сдвига.

Будучи применена к газовому цилиндру, находящемуся в состоянии равномерного вращения, элементарная теория приводит к появлению вязкостных напряжений той же величины, что и в ламинарном потоке, тогда как в действительности вязкостные напряжения отсутствуют.

Следовательно, кинетические теории, не учитывающие отклонений функций распределения от равновесных значений, могут быть верны только в очень ограниченной области их применимости.

Вязкость и теплопроводность жидкостей

5.1. Жидкое состояние¹⁾

Микрофизические теории жидкостей находятся в невыгодном положении по сравнению с теориями газов и твердых тел. Структура жидкостей, обычно описываемая как „ближний порядок“, весьма сложна для рассмотрения по сравнению со случайным расположением молекул в газах или упорядоченной кристаллической структурой твердых тел. Движение индивидуальных молекул в жидкости нельзя рассматривать независимо от движения других молекул, как это делается в случае газов. Такое важное понятие теории газов, как понятие столкновений, в случае жидкостей вообще не поддается определению, так как молекулы никогда не выходят из сферы взаимодействия со своими соседями. В отличие от твердых тел движение молекул в жидкостях нельзя разложить на независимые типы колебаний.

Жидкости обнаруживают характерные эмпирические закономерности; установлено, что свойства различных жидкостей взаимозаменяемы при замене таких масштабов, как единицы массы, объема и энергии. Другими словами, свойства жидкостей подчинены закону молекулярно-динамического подобия. Грубую оценку свойств жидкостей легко осуществить путем сравнения с известными стандартными веществами при „соответственных“ температуре и плотности. Как основание для теории закон подобия имеет сомнительную ценность, так как он справедлив лишь приближенно и то не всегда. В виде правила Этвеша и закономерностей парахора этот закон был положен в основу многих теорий, которые не оправдали

¹⁾ Подробное обсуждение ряда вопросов теории жидкого состояния см. в дополнительной литературе [43а, 44, 47]. —Прим. ред.

ожиданий. Более того, во многих случаях он затруднял экспериментальную проверку теорий; если некоторая молекулярная модель жидкого состояния претендует, хотя бы приближенно, на согласие с экспериментом, то это лишь говорит о том, что она подчиняется закону подобия, а этим свойством обладает большинство моделей.

Однако, несмотря на эти недостатки, основные принципы теории равновесных состояний успешно применяются и к жидкостям; некоторые из используемых рассуждений рассмотрены в разд. 2.2. Можно надеяться, что закон подобия будет в конечном счете обоснован и усовершенствован.

Вязкость жидкостей с давних пор привлекает внимание исследователей. От вязкости газов она существенно отличается отрицательным температурным коэффициентом и высокой чувствительностью к изменениям температуры. Вязкость возрастает с увеличением плотности, поэтому одно время считалось, что температурный коэффициент вязкости будет равен нулю, если его измерять при постоянной плотности. Бачинский [23] выразил вязкость через свободный объем и экспериментально проверил свою формулу на большом числе различных жидкостей. Однако Андраде [24] сумел показать, что сильный отрицательный температурный эффект остается даже при отсутствии теплового расширения; он соответствует формуле $\eta = \eta_0 \exp(\epsilon/kT)$, где ϵ — положительная константа, имеющая размерность энергии. В то время как сама эта формула получила всеобщее признание, ее интерпретация остается в значительной мере неясной, в особенности из-за того, что вязкость зависит как от температуры, так и от плотности. Экспоненциальная функция в формуле Андраде интерпретируется некоторыми авторами как функция равновесного распределения, причем ϵ рассматривается как отрицательная энергия; другие авторы рассматривают ее как формулу, обратную формуле равновесного распределения, считая ϵ положительной энергией „активации“.

Теплопроводность жидкостей привлекла меньше внимания, чем вязкость. Гретц [22] отметил, что температурная зависимость у этих двух коэффициентов переноса взаимно противоположна по знаку и что теплопроводность не сильно зависит от температуры. В этом отношении жидкости заметно отличаются от газов, для которых коэффициенты вязкости и теплопроводности взаимно пропорциональны.

Отсутствие каких-либо твердо установленных общих принципов в теории необратимых процессов дает почву для различных необоснованных спекуляций в истолковании коэффициентов переноса в жидкостях. В дальнейшем мы покажем, что последовательное применение понятий, разработанных в разд. 3.3, дает нам по крайней мере основу для рациональной теории.

В первую очередь можно отметить, что поток импульса и энергии в жидкостях в основном связан со вторыми членами в правых частях уравнений (1.11) и (1.13). Это является следствием плотной упаковки молекул; первые члены, преобладающие в случае газов, играют довольно незначительную роль в явлениях переноса в жидкостях.

5.2. Распределение по координатам

Функцию распределения, характерную для случая вязкого течения и теплопроводности, можно вывести из уравнения Фоккера — Планка, пользуясь рассуждениями, аналогичными тем, которые применялись в разд. 4.1. Так как интересующий нас поток импульса или энергии существенно зависит от координат (говоря точнее, от относительных координат пары частиц), необходимо вывести распределение вероятностей по координатам, а не по импульсам.

Бинарная функция распределения по координатам была определена равенством (1.8). Ее можно выразить либо как функцию координат \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 , либо, по уравнению (3.24), как функцию от \mathbf{r}_+ и \mathbf{r}_- ; последнее выражение предпочтительнее. Кроме функции распределения, определим следующие два вектора потока:

$$\mathbf{J}_+ = \frac{1}{2m} \int \mathbf{p}_+ f^{(2)} d\mathbf{p}_+ d\mathbf{p}_-, \quad (5.1)$$

$$\mathbf{J}_- = \frac{1}{2m} \int \mathbf{p}_- f^{(2)} d\mathbf{p}_+ d\mathbf{p}_-, \quad (5.2)$$

где \mathbf{p}_+ и \mathbf{p}_- определяются по (3.5) и (3.6).

Теперь умножим уравнение (3.31) на $d\mathbf{p}_+ d\mathbf{p}_-$ и проинтегрируем по импульсам, причем последними двумя членами уравнения здесь и в дальнейшем будем пренебрегать. В ре-

зультате получим уравнение непрерывности для двух молекул

$$\frac{\partial g^{(2)}}{\partial t} = - \left(\frac{\partial}{\partial r_+} \right) \cdot \mathbf{j}_+ - \left(\frac{\partial}{\partial r_-} \right) \cdot \mathbf{j}_-, \quad (5.3)$$

в которое входят три неизвестные функции: $g^{(2)}$, \mathbf{j}_+ и \mathbf{j}_- .

Для определения $g^{(2)}$ необходимы дополнительные уравнения; мы их получим, умножая уравнение (3.31) последовательно на $1/2 \mathbf{p}_+ d\mathbf{p}_+ d\mathbf{p}_-$ и на $1/2 \mathbf{p}_- d\mathbf{p}_+ d\mathbf{p}_-$. Интегрирование приводит к соотношению, зависящему от векторов потока и новых неизвестных функций, появляющихся в результате усреднения квадратов и перекрестных произведений компонент импульсов. Эти средние квадратичные мы заменим их равновесными значениями, которые нам известны. С помощью такого искусственного приема мы получим следующие уравнения:

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_+ &= \frac{1}{b} \left[\left(\frac{\partial}{\partial r_+} \right) \left(\frac{kT g^{(2)}}{m} \right) + \left(\frac{\partial \cdot}{\partial t} \right) \right], \\ \mathbf{j}_- &= \frac{1}{b} \left[\left(\frac{\partial}{\partial r_-} \right) \left(\frac{kT g^{(2)}}{m} \right) - \langle \mathbf{F} \rangle \left(\frac{g^{(2)}}{m} \right) + \left(\frac{\partial \mathbf{j}}{\partial t} \right) \right]. \end{aligned} \quad (5.4)$$

В этих уравнениях тензоры трения, определенные по (3.30), заменены скалярными постоянными b , которые, однако, не идентичны с постоянными b , определенными по (3.20). Если постоянная трения достаточно велика, то производными по времени в (5.4), которые пропорциональны $1/b^2$, можно пренебречь. Можно показать, что ошибка, допущенная при замене средних квадратичных значений равновесными, также имеет порядок $1/b^2$.

Подставляя (5.4) в (5.3), получим дифференциальное уравнение для $g^{(2)}$, в которое в качестве независимых переменных входят только координаты и время, в то время как импульсы полностью исключаются. Это уравнение, известное под названием *уравнения Смолуховского*, имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial g^{(2)}}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial r_-} \cdot \left[\left(\frac{\partial}{\partial r_-} \right) \left(\frac{kT}{m} g^{(2)} \right) - \frac{\langle \mathbf{F}_- \rangle}{bm} g^{(2)} \right] + \\ &+ \frac{\partial}{\partial r_+} \cdot \left[\left(\frac{\partial}{\partial r_+} \right) \left(\frac{kT}{m} g^{(2)} \right) \right] + O\left(\frac{1}{b^2}\right). \end{aligned} \quad (5.5)$$

Точность может быть повышена путем сохранения всех членов, пропорциональных $1/b^2$, и пренебрежения членами

порядка $O(1/b^3)$. С помощью довольно громоздких выкладок можно показать, что в этом случае уравнение (5.4) заменяется уравнением четвертого порядка. В дальнейшем эти уравнения нами не используются, а нарушение равновесного распределения определяется с помощью уравнения Смолуховского.

Уравнение (5.4) удовлетворяется функцией равновесного распределения, которая может быть записана в виде

$$\begin{aligned} g_0^{(2)}(\mathbf{r}_+, \mathbf{r}_-) &= v(\mathbf{r}_+) \frac{1}{mV} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right), \\ \langle \mathbf{F}_- \rangle &= -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_-}, \\ v &= \int g^{(2)} d\mathbf{r}_-. \end{aligned} \quad (5.6)$$

Здесь $U(\mathbf{r}_-; T)$ — эффективная потенциальная энергия, зависящая от относительных координат и от температуры, как от параметра; величина v пропорциональна локальной плотности и в случае равновесия постоянна. В неравновесном случае можно положить

$$g^{(2)} = g_0^{(2)}(1 + w), \quad (5.7)$$

где w — малая поправка к функции распределения. Кроме случая $w = 0$, не существует не зависящих от времени решений уравнения (5.6). Как и в теории газов, из (5.5) получаются уравнения, которые отличаются только членами, содержащими скорость сдвига и градиент температуры во второй степени, и допускают не зависящие от времени решения, характеризующие стационарные неравновесные распределения.

5.3. Коэффициенты переноса

В теории вязкого течения к правой части уравнения (5.5) добавляются члены, связанные со скоростью дрейфа,

$$\mathbf{a} \cdot \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_+} (g^{(2)} \mathbf{r}_+) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_-} (g^{(2)} \mathbf{r}_-) \right],$$

где $1/2 \mathbf{a}$ — скорость сдвига. Выражая функцию распределения в виде (5.7) и пренебрегая членами с квадратами и более высокими степенями \mathbf{a} и произведениями \mathbf{a} на w , мы получим неоднородное дифференциальное уравнение, определяющее распределение, соответствующее стационарному вяз-

кому течению. Это уравнение допускает решение, которое является произведением функции от \mathbf{r}_+ на функцию от \mathbf{r}_- . С коэффициентом вязкости связан только второй множитель. Записывая \mathbf{r} вместо \mathbf{r}_- и \mathbf{F} вместо \mathbf{F}_- , мы получим уравнение для определения функции распределения в относительных координатах

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \nabla^2 w + \frac{1}{kT} (\mathbf{F} \cdot \nabla w) = \left(\frac{1}{kT}\right)^2 b m \mathbf{F} \cdot \mathbf{a} \cdot \mathbf{r}. \quad (5.8)$$

Из этого уравнения следует, что относительное движение пары молекул в вязком потоке носит характер вынужденной диффузии, наложенной на свободное диффузионное движение, возникающее из-за наличия скорости дрейфа, которая поддерживается за счет внешних воздействий.

Для того чтобы найти независимое от времени решение уравнения (5.8), положим, что $a_{xy} = a$, а другие компоненты \mathbf{a} равны нулю. Тогда правая часть уравнения (5.8) в функции полярных углов ϑ и φ приобретет следующий вид:

$$\frac{abmFr}{k^2T^2} \sin^2 \vartheta \cos \varphi \sin \varphi.$$

В этом случае уравнение (5.8) удовлетворяется функцией

$$w = au(r) \sin^2 \vartheta \cos \varphi \sin \varphi, \quad (5.9)$$

так как оператор в левой части сохраняет вид угловой функции. Незвестная функция $u(r)$ определяется дифференциальным уравнением

$$u'' + \left(\frac{2}{r} + \frac{F}{kT}\right) u' - \frac{6u}{r^2} = \frac{bm}{k^2T^2} rF. \quad (5.10)$$

Коэффициент вязкости получается в виде

$$\eta = \frac{N_p}{2m} \int \exp\left(-\frac{U(r)}{kT}\right) u(r) K(r) r^3 \sin^5 \vartheta \cos^2 \varphi \sin^2 \varphi dr d\vartheta d\varphi, \quad (5.11)$$

где U выражено как функция $r = \frac{1}{2} |(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)|$, а

$$K(r) = \left[\frac{\partial \chi(r')}{\partial \mathbf{r}'} \right]_{(r' = 2r)}.$$

Нам остается получить функцию $u(r)$ путем решения уравнения (5.10). Легко убедиться, что оно допускает част-

ное решение $1/2bm(r/kT)^2$, которое не зависит от вида функции $F(r)$. В общее решение дифференциального уравнения входят две постоянные интегрирования. Для определения этих постоянных необходимо принять, что функция $u(r)$ стремится к нулю на бесконечности; в противном случае нарушение равновесного распределения будет возрастать с увеличением расстояния между молекулами.

Необходимо также другое условие; на первый взгляд имеет смысл потребовать, чтобы $u(0) = 0$, так как в противном случае u будет на бесконечно малых расстояниях стремиться к бесконечности как $1/r^3$. Однако при выполнении этого условия функция $u(r)$ будет исчезать на больших расстояниях пропорционально $1/r^3$ (проверка этого не сложна, и мы ее опускаем), приводя в конечном итоге к сильной анизотропии потока, что неправдоподобно.

С другой стороны, соображения, по которым $u(0)$ не может достигать бесконечности, не являются категорическими, если интеграл (5.11) остается конечным. В соответствии с этим мы постулируем, что нарушение равновесного распределения на больших межмолекулярных расстояниях стремится к нулю на один порядок быстрее, чем отрицательная третья степень расстояния, т. е.

$$\lim_{r \rightarrow \infty} r^3 u(r) = 0. \quad (5.12)$$

Этим условием однозначно определяется решение уравнения (5.10). Функция $u(0)$ достигает бесконечности, а вычисленная вязкость остается конечной.

Так как условие (5.12) необычного рода, то нам доставляет удовлетворение тот факт, что оно подкрепляется математическими доводами: если, сохраняя члены порядка $1/b^2$, мы заменим уравнение (5.5) соответствующим уравнением четвертого порядка, то условие (5.12) по-прежнему определит однозначное решение, из которого можно получить конечное значение вязкости; альтернативное же условие $u(0) = 0$ приводит к неопределенности, так как оно совместимо с различными решениями.

Уравнение (5.10) можно проинтегрировать обычными численными методами. Точность результата зависит от той точности, с которой известна функция $F(r)$.

Даже не выполняя точного интегрирования, можно показать, что функция $u(r)$ имеет тенденцию достигать больших значений в областях высокой потенциальной энергии. Это приводит к значительному нарушению равновесного распределения, уменьшающемуся с ростом температуры. Так возникает температурная зависимость вязкости, которая может быть выражена экспоненциальной формулой Андраде. Однако для температурной зависимости до сих пор не удалось вывести какое-либо простое выражение.

Все специфические свойства функции распределения являются прямым следствием граничного условия (5.12) и не были бы получены, если бы мы применили альтернативное условие. Физическое истолкование функции распределения этого типа может быть получено путем обычных рассуждений: в вязком потоке молекулы должны протискиваться между соседними молекулами, преодолевая силы отталкивания; положения с высокой потенциальной энергией, которые в случае равновесия мало населены, приобретают в соответствии с этим в вязком потоке необычно высокую вероятность.

С помощью этой теории вязкости оказалось возможным объяснить многие неясные до того вопросы, но в отношении количественных результатов до сих пор достигнуто мало. Однако можно показать, что теория объясняет наблюдаемое различие в температурной зависимости вязкости и теплопроводности.

Однородные градиенты температуры и плотности можно представить в трехмерном пространстве, пользуясь соотношениями

$$\begin{aligned} T &= T_0(1 + \mathbf{a} \cdot \mathbf{r}), \\ \rho &= \rho_0(1 - \mathbf{A} \cdot \mathbf{r}), \end{aligned} \quad (5.13)$$

где постоянные \mathbf{a} и \mathbf{A} связаны друг с другом условием постоянства давления, которое, однако, не имеет столь простого вида, как в случае газов. Поток энергии определяется выражением

$$\langle \mathbf{Q} \rangle = \frac{N^2}{4V} \int [\mathbf{r}_- \mathbf{K}(r_-) + \chi(2r_-) \mathbf{I}] \cdot \mathbf{j}_+ d\mathbf{r}_+ d\mathbf{r}_-,$$

где вектор \mathbf{j}_+ определяется уравнением (5.1) и пропорционален \mathbf{a} . Он зависит от нарушения равновесного распределения [уравнение (5.7)]. Это выражение выводится из

уравнения (5.5), видоизмененного в соответствии с (5.13). Из этого уравнения следует, что молекулярное движение носит характер вынужденной диффузии под действием неоднородности температуры, поддерживаемой за счет внешних причин. Путем предварительного решения исследуется зависимость w от относительных координат. При бесконечном разделении w должна приводить к однородному градиенту плотности; это граничное условие сильно отличается от условия (5.12). В качестве второго условия принимается, что $u(0) = 0$; это условие было отброшено в теории вязкого течения, однако теперь оно необходимо для того, чтобы средний поток не был бесконечно большим.

Этих условий достаточно, чтобы показать, что нарушение равновесного радиального распределения в стационарном тепловом потоке отличается от нарушения, соответствующего вязкому течению, и что здесь уже нет преимущественной вероятности для положений с высоким значением потенциальной энергии. Коэффициент теплопроводности может в соответствии с этим не зависеть заметно от температуры.

Приведенные рассуждения целиком основаны на использовании бинарных функций распределения как для равновесного состояния, так и для процессов переноса. Обоснованность такого подхода может быть доказана только экспериментальной проверкой, которая пока отсутствует. Поэтому не исключена возможность, что окажется необходимым применить тернарные функции распределения или другие математические методы.

Другим и более существенным недостатком теории является отсутствие сведений относительно постоянной трения (3.20) или тензоров трения (3.30). Они являются единственными параметрами в уравнениях Смолуховского, которые не определяются из термодинамических свойств жидкости. Не имея сведений относительно этих величин, едва ли возможно практически осуществить экспериментальную проверку теории.

Корреляционные функции межмолекулярного взаимодействия играют в теории переноса в жидкостях такую же роль, как сечение столкновения в случае газов. Их вывод связан с интегрированием уравнений движения механики в пределах конечного интервала времени, позволяющего полностью учесть совместное движение большого числа частиц.

Порядок величины этих функций был получен Кирквудом [37], который предположил, что автокорреляционная функция в зависимости от времени имеет вид гауссовой кривой. Последнюю легко оценить для малых интервалов времени, а затем проэкстраполировать. В результате получаем

$$b = \frac{(2\pi)^{1/2} \langle F_1^2 \rangle}{6kT\omega}, \quad (5.14)$$

где F_1 — сила, действующая на молекулу, а ω — круговая частота ее колебаний. Эта грубая оценка не претендует на большую точность.

Можно показать, что простые механические модели жидкости, описывающие, например, движение частицы в усредненном поле соседних частиц, мало пригодны; из таких моделей обычно следует, что постоянные трения стремятся к нулю или к бесконечности; конечные значения получаются только при весьма искусственных предположениях. Вывод автокорреляционной функции межмолекулярного взаимодействия выходит за пределы возможностей обычных методов аналитической механики.

Достигнуть прогресса в этом вопросе, по-видимому, возможно посредством учета случайного характера движения молекул. Молекулы в жидкости локализованы в течение длительных промежутков времени, но энергия может передаваться на большие расстояния даже в молекулярном масштабе времени посредством звуковых волн. Таким образом, автокорреляционная функция в соответствии с уравнением (8.14) должна быть тесно связана со спектральным распределением звуковых волн, если рассматривать их как функции времени и подвергнуть гармоническому анализу. Исследовать детали этого спектрального распределения легче, чем проследить за движением молекулы.

В настоящее время успешно проводятся исследования по разработке количественного вывода корреляционных функций; хотя до сих пор количественные результаты не получены, этот недостаток теории в ближайшее время будет, по-видимому, устранен.

Статистическая квантовая механика. Общая теория

6.1. Функции распределения

При попытке описать динамические процессы с максимально возможной точностью мы обнаруживаем глубокое различие между ньютоновской и квантовой механикой. Однако в статистических теориях устанавливаются связи между статистическими средними; в этом случае разрыв сужается и сводится в сущности к деталям, а не к принципиальным положениям¹⁾. Ниже мы покажем, что теории, сформулированные в предыдущих разделах, можно с незначительным видоизменением приспособить к требованиям квантовой механики. При выводе необходимых соотношений мы будем пользоваться формулами квантовой механики и матричного исчисления.

В квантовой механике наблюдаемые величины классической физики представляются операторами, причем классические соотношения между физическими величинами, вообще говоря, сохраняют свою форму и для операторов; это относится, в частности, к определению (1.2) функции Гамильтона. Уравнения движения и уравнение Лиувилля теперь формулируются в виде

$$\frac{dp_j}{dt} = \frac{i}{\hbar} [Hp_j - p_j H], \quad \frac{dr_j}{dt} = \frac{i}{\hbar} [Hr_j - r_j H], \quad (6.1)$$

$$-\frac{\partial f^{(N)}}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} [Hf^{(N)} - f^{(N)}H], \quad (6.2)$$

где \hbar — постоянная Планка, а $\hbar = \hbar/2\pi$.

¹⁾ Эта точка зрения автора представляется субъективной. — *Прим. перев.*

Здесь операторы \mathbf{p}_j и \mathbf{r}_j подчиняются правилу коммутации

$$\mathbf{p}_j \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_j \mathbf{p}_j = \left(\frac{\hbar}{i} \right) \mathbf{I}.$$

Координаты и импульсы различных частиц всегда коммутативны. „Статистический оператор“ $f^{(N)}$ определяется таким образом, чтобы в любом матричном представлении диагональная сумма матричного произведения $f^{(N)}A$ равнялась математическому ожиданию наблюдаемой величины A . Матричные компоненты $f^{(N)}$ обычно усредняются по их фазам. Нам нет необходимости подробно рассматривать абстрактную алгебру операторов, так как мы будем пользоваться таким представлением $f^{(N)}$, в котором отчетливо выступает тесная связь операторного представления с классической статистической механикой.

Обозначим через $\psi_b(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t)$ набор волновых функций системы; они могут, хотя это и не обязательно, соответствовать стационарным состояниям. В соответствии с принципами волновой механики волновые функции должны быть либо полностью симметричны, либо полностью антисимметричны по отношению к перестановкам частиц (соответственно „бозоны“ и „фермионы“).

Волновые функции зависят в общем случае от спиновых переменных, но на данном этапе эту зависимость можно не учитывать. С помощью волновых функций статистический оператор может быть представлен в виде

$$\begin{aligned} f^{(N)}(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; t) = \\ = \left(\frac{1}{h\pi} \right)^{3N} \sum_b c_b \int \int \psi_b^*(\mathbf{r}_1 - \mathbf{s}_1, \dots, \mathbf{r}_N - \mathbf{s}_N) \times \\ \times \psi_b(\mathbf{r}_1 + \mathbf{s}_1, \dots, \mathbf{r}_N + \mathbf{s}_N) \exp \frac{2i \sum \mathbf{p}_n \cdot \mathbf{s}_n}{\hbar} \prod_n d\mathbf{s}_n, \quad (6.3) \end{aligned}$$

где переменные \mathbf{s}_n — приращения координатных векторов, а коэффициенты c_b — положительные постоянные, удовлетворяющие условию $\sum c_b = 1$. В уравнении (6.3) символы \mathbf{p}_j и \mathbf{r}_j уже не операторы, а обычные величины, так что $f^{(N)}$ имеет вид функции распределения в фазовом пространстве. Она действительна и симметрична по отношению к переста-

новкам частиц. Принципиальная невозможность приписать положению и импульсу некоторой частицы одновременные числовые значения учитывается в функции $f^{(N)}$ тем, что ее знак различен в разных областях фазового пространства.

Математические ожидания любой функции динамических переменных вычисляются как средние значения, как если бы $f^{(N)}$ представляла собой функцию распределения вероятностей. Это можно показать, рассматривая сначала „проекции“ $f^{(N)}$ на пространство координат или пространство импульсов, т. е. $\int f^{(N)} d\mathbf{p}_n$ и $\int f^{(N)} d\mathbf{r}_n$. Они соответствуют истинным функциям распределения вероятностей по координатам и импульсам соответственно и могут применяться для усреднения всех функций динамических переменных, которые не содержат некоммутирующих множителей.

Применение $f^{(N)}$ для вычисления средних значений динамических функций, зависящих от произведений некоммутирующих величин, следует из соответствия между классической и квантовой механикой: если $A(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ — функция классических динамических переменных, то соответствующий квантовомеханический оператор получается из интеграла Фурье

$$\begin{aligned} A(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{r}_1, \dots) &= \\ &= \int \alpha(\pi_1, \dots, \pi_N, \rho_1, \dots, \rho_N) \times \\ &\times \exp [i(\pi_1 \cdot \mathbf{p}_1 + \dots \rho_1 \cdot \mathbf{r}_1 + \dots)] \prod_n d\pi_n d\rho_n \quad (6.4) \end{aligned}$$

путем замены классических величин \mathbf{p}_j и \mathbf{r}_j под знаком интеграла квантовыми операторами. В этом случае оказывается, что среднее от квантовомеханической величины A , полученное обычным методом, согласуется со средним значением классической величины A , полученным путем усреднения с помощью функции распределения (6.3).

Это соответствие применимо также и к зависящим от времени величинам. Разложим классическую функцию времени в степенной ряд. Квантовомеханические операторы, соответствующие классическим коэффициентам разложения, вычисляются описанным выше методом. Если классическая

функция времени удовлетворяет уравнениям движения, то это справедливо и для квантовомеханической функции времени, так как форма уравнений в обеих теориях одинакова. Статистическое среднее от функций времени можно соответственно получить с помощью функции распределения (6.3).

Приведенные функции распределения получаются из (6.3) так же, как и в классической теории.

В соответствии с распределением (6.3) уравнение Лиувилля в квантовой механике принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial f^{(N)}}{\partial t} + \sum_j \frac{\mathbf{p}_j}{m} \cdot \frac{\partial f^{(N)}}{\partial \mathbf{r}_j} = \\ = - \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{\hbar}{2}\right)^{2l} \frac{(-1)^l}{(1+2l)!} \left(\sum_{n=1}^N \frac{\delta}{\delta \mathbf{r}_n} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_n} \right)^{2l+1} \Phi f^{(N)}, \quad (6.5) \end{aligned}$$

где Φ — потенциальная энергия взаимодействия, а оператор $\delta/\delta \mathbf{r}_l$ (в отличие от $\partial/\partial \mathbf{r}_l$) действует только на Φ , но не на $f^{(N)}$. Дифференциальный оператор в правой части уравнения (6.5) можно при необходимости заменить интегральным оператором.

Интегралы по времени от уравнения (6.5) можно выразить через трансформационную функцию в фазовом пространстве $K(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$:

$$\begin{aligned} f^{(N)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_1, \dots, t + \tau) = \\ = \int K(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_1, \dots; \mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{p}'_1, \dots; \tau) f^{(N)} \times \\ \times (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_1, \dots; t) \prod d\mathbf{p}'_j d\mathbf{r}'_j. \end{aligned}$$

Ядро этого интегрального уравнения симметрично и является решением уравнения (6.5), соответствующим определенным начальным условиями, выраженным через дельта-функции:

$$K_{\tau=0} = \prod \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}'_j) \delta(\mathbf{p}_j - \mathbf{p}'_j).$$

Вывод теоремы вириала в квантовой механике почти аналогичен классическому выводу, приведенному в разд. 1.4.

Функции φ отличаются от классических только симметризацией:

$$\varphi = \frac{1}{2} \sum_j (\mathbf{r}_j \mathbf{p}_j + \mathbf{p}_j \mathbf{r}_j)$$

и

$$\varphi = \sum_j \left[\frac{1}{2} (p_j^2 \mathbf{r}_j + \mathbf{r}_j p_j^2) - \sum_{l \neq j} \chi_{jl} (\mathbf{r}_j + \mathbf{r}_l) \right].$$

Первый член в этом выражении можно также положить равным $\mathbf{p}_j \cdot -\mathbf{r}_j \cdot -\mathbf{p}_j$, где первый и последний множители образуют скалярное произведение.

При вычислении производной $d\varphi/dt$ вместо классических уравнений (1.3) используются квантовомеханические уравнения (6.2). Если не считать некоторого усложнения, вызванного применением алгебры некоммутирующих величин, вывод почти не отличается от приведенного в разд. 1.4. В итоге оказывается, что уравнения (1.11)–(1.13) остаются справедливыми и в квантовой механике; средние величины, входящие в эти уравнения, вычисляются с помощью статистического оператора в соответствующем представлении. Этот результат можно было бы предугадать заранее, так как классические уравнения не содержат произведений переменных, которые не коммутируют в квантовой механике; в (1.13) импульс центра тяжести коммутирует с относительными координатами.

Приведенных в этом разделе доводов достаточно для перевода всей классической статистической механики на язык квантовой теории, поскольку форма окончательных выражений остается в обеих теориях одинаковой. Результаты тождественны в предельном случае больших квантовых чисел, что на практике соответствует высокой температуре и низкой плотности.

6.2. Равновесие

Независимое от времени решение уравнения (6.3) имеет место в том случае, когда $f^{(N)}$ является некоторой функцией оператора энергии. Если система ограничена конечным объемом, она обладает дискретными энергетическими уровнями. При этом оператор $f^{(N)}$ в энергетическом представлении изобразится диагональной матрицей. Обозначая через ω_n крат-

ность энергетических уровней, мы в соответствии с (2.1) получим

$$f^{(N)} = f_0^{(N)} = \frac{1}{Z(T, V)} e^{-E_n/kT} \omega_n. \quad (6.6)$$

Здесь кратность уровня ω_n замещает роль классического дифференциала $d\omega(E)$. Статистическая сумма Z определяется соотношением

$$Z(T, V) = \sum_n e^{-E_n/kT} \omega_n. \quad (6.7)$$

Термодинамические функции вычисляются по уравнениям (2.4).

Если требуется получить функцию распределения, выраженную через координаты и импульсы, можно воспользоваться уравнением (6.3); в этом случае коэффициенты c_b будут иметь вид $\exp(-E_n/kT)/Z$.

В этой формулировке характерное различие между классической и квантовой теориями равновесных состояний выступает как следствие дискретной природы энергетического спектра. Фактически в квантовой механике во многих случаях допустимо записывать энергетический спектр в виде непрерывного распределения; но и в этом случае распределение квантовых состояний по энергиям может значительно отличаться от классического выражения $d\omega/dE$.

В теории равновесных состояний имеются два альтернативных подхода, особенно удобных для квантовомеханических расчетов, несмотря на то, что первоначально они были разработаны применительно к классической механике.

Пусть некоторая система полностью изолирована от окружающей среды, так что ее энергия строго постоянна. Тогда только один-единственный уровень (или ряд близко расположенных уровней) обладает ощутимой вероятностью, тогда как остальные уровни в высшей степени маловероятны. На заполненном уровне все квантовые состояния предполагаются равновероятными („микроканонический ансамбль“).

Термодинамическая энергия будет равна механической энергии, т. е.

$$U = E. \quad (6.8)$$

В этом приближении энтропия определяется через распределение квантовых состояний по энергиям, причем постули-

руется равенство

$$S = k \ln W(E), \quad (6.9)$$

где

$$W = \sum_{E_n \leq E} \omega_n \quad (6.10)$$

представляет собой фазовый объем, который приближенно равен классическому фазовому объему, деленному на h^{3N} .

Следует отметить, что истинная функция распределения для системы не входит в явном виде в определение энтропии: температура, при которой некоторый уровень будет заполнен, определяется по термодинамической формуле $dU = T dS$. Таким образом, „температуру“ можно приписать каждому энергетическому уровню динамической системы даже в том случае, если система не находится в равновесии (см. разд. 8.3).

Другой, альтернативный, подход также основан на определении энтропии; однако здесь она уже не является энтропией равновесного состояния и связана с функциями распределения в фазовом пространстве, а не с какими-либо динамическими величинами.

Рассмотрим некоторую систему (простейшим примером такой системы является молекула газа), тесно связанную с другими системами того же рода. Обозначим энергетические уровни системы через ϵ , а их кратности через $\omega(\epsilon)$. Предполагается, что все конфигурации обладают одинаковой вероятностью, причем под *конфигурацией* мы будем понимать любое произвольное квантовое состояние данной системы. „Распределение“ определяется очевидным образом путем задания числа систем, находящихся на данном энергетическом уровне одиночной частицы. Ввиду сделанных предположений вероятность распределения будет равна числу таких перестановок систем, с которыми совместимо данное распределение. Учитывая это, мы получим, что *равномерное* распределение объектов по большому числу „ящиков“ обладает большей вероятностью, чем такое распределение, когда все объекты собраны в одном ящике, а остальные ящики пусты. Численное значение вероятности распределения в функции числа $q(\epsilon)$ систем на уровне ϵ по известным формулам комбинаторики равно

$$\left[\sum_{\epsilon} q(\epsilon) \right] ! \prod_{\epsilon} \frac{[\omega(\epsilon)]^{q(\epsilon)}}{q(\epsilon)!}. \quad (6.11)$$

Числа $q(\epsilon)$ подчиняются условию

$$\sum_i q(\epsilon) = N, \quad (6.12)$$

где число систем N фиксировано. Так как ансамбль, состоящий из N систем, предполагается изолированным, то вводится еще дополнительное условие, выражающее закон сохранения энергии:

$$\sum_i \epsilon q(\epsilon) = E, \quad (6.13)$$

где значение E фиксировано.

Согласно „принципу Больцмана“, логарифм вероятности (6.11) (с точностью до коэффициента пропорциональности) интерпретируется как энтропия системы; в отличие от (6.9) энтропия определяется не через динамические величины, а через функции распределения, которые не обязательно должны быть равновесными и фактически даже не обязательно должны быть функциями распределения динамических переменных (см. разд. 8.3). Применяя асимптотическую формулу Стирлинга

$$\ln n! \approx n \ln n,$$

запишем выражение для энтропии в виде

$$S = k \left[N \ln N + \sum_i [q(\epsilon) \ln w(\epsilon) - q(\epsilon) \ln q(\epsilon)] \right]. \quad (6.14)$$

В соответствии с такой интерпретацией равновесное состояние определяется как распределение с максимальной энтропией, подчиняющееся условиям (6.12) и (6.13). Результат выражается через число систем, заполняющих определенные энергетические уровни при тепловом равновесии

$$q_0(\epsilon) = \text{const} \cdot e^{-\frac{\epsilon}{kT}}.$$

Этот ряд чисел $q(\epsilon)$ равен вероятности распределения по энергиям в одиночной системе и, таким образом, соответствует каноническому распределению.

При вычислении распределения через термодинамические функции применение статистической суммы не является необходимым, а зачастую просто неосуществимо. Вместо этого энергию и энтропию, а следовательно, и все термодинамические величины определяют по уравнениям (6.13) и (6.14).

В квантовой статистике теорема равнораспределения несправедлива. Ее место занимает теорема Нернста

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial S}{\partial V} = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial S}{\partial T} = 0,$$

согласно которой постулируется существование особой точки нулевой энтропии независимо от плотности или любого другого внешнего параметра. Предполагая энергетические уровни дискретными, легко показать справедливость теоремы Нернста, поскольку при достаточно низкой температуре все системы занимают основное энергетическое состояние с вероятностью, почти равной единице. Эта аргументация, однако, не охватывает обширных экспериментальных фактов, свидетельствующих о приближенном характере теоремы Нернста, поскольку на кривой энтропии обнаруживается горизонтальный участок при конечных значениях температуры.

В качестве звена, связывающего общую теорию равновесных состояний с ее приложениями, рассмотрим свойства простейших, хотя и несколько отвлеченных систем.

Пусть „газ“ состоит из одной-единственной частицы, заключенной в сосуд. Ее энергетические уровни даются соотношением

$$E(\xi, \eta, \zeta) = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2), \quad (6.15)$$

$$\xi, \eta, \zeta = 1, 2, \dots$$

Промежутки между всеми уровнями, за исключением самого нижнего, настолько малы, что энергию можно рассматривать как непрерывную переменную. Если приписать каждому состоянию фазовый объем, равный h^3 , число состояний в бесконечно малом объеме фазового пространства определится как $h^{-3} d\mathbf{p} \cdot d\mathbf{r}$. Интегрируя по координатам и направлениям импульса, мы найдем число состояний между p и $p + dp$, которое будет равно $(4\pi V h^{-3}) p^2 dp$. По формуле $p = (2mE)^{1/2}$ получим распределение квантовых состояний по энергиям

$$\omega(E) = \frac{dW}{dE} = 4\pi 2^{1/2} m^{3/2} E^{1/2} V h^{-3}, \quad (6.16)$$

где W определяется по (6.10). Согласно (6.7), статистическая сумма газа, состоящего из одной молекулы, будет

равна

$$Z(1) = \frac{V}{h^3} (2\pi m kT)^{3/2}. \quad (6.17)$$

В классической теории статистическая сумма газа, состоящего из N частиц, равна

$$Z(N) = [Z(1)]^N.$$

Это соответствует статистически независимым частицам. Квантовая теория газа изложена в разд. 7.1.

Другим классом простейших систем являются гармонические осцилляторы. Их энергетические уровни равны

$$E(n) = \left(\frac{1}{2} + n\right)\epsilon, \quad (6.18)$$

$$n = 0, 1, 2, \dots,$$

где ϵ/h — классическая частота осциллятора. Для статистической суммы, средней энергии и теплоемкости соответственно получаем выражения

$$Z(\epsilon) = \frac{1}{1 - e^{-\epsilon/kT}}, \quad (6.19a)$$

$$\langle E(\epsilon) \rangle = \frac{\epsilon}{e^{\epsilon/kT} - 1}, \quad (6.19b)$$

$$\frac{d\langle E(\epsilon) \rangle}{dT} = k \left(\frac{\epsilon}{kT} \right)^2 \frac{e^{\epsilon/kT}}{(e^{\epsilon/kT} - 1)^2}, \quad (6.20)$$

а среднее квантовое число определяется по формуле

$$\langle n(\epsilon) \rangle = \frac{1}{e^{\epsilon/kT} - 1}. \quad (6.21)$$

Для последующих ссылок рассмотрим осциллятор, квантовые числа которого ограничены значениями 0 и 1. Тогда уравнения (6.19) и (6.21) заменяются на

$$Z(\epsilon) = 1 + e^{\epsilon/kT}, \quad (6.22)$$

$$\langle n(\epsilon) \rangle = \frac{1}{e^{\epsilon/kT} + 1}. \quad (6.23)$$

Эти формулы понадобятся нам в квантовой теории газов и твердых тел.

6.3. Необратимость

Можно ожидать, что и в квантовой механике интерпретация необратимости связана с существованием процессов, вероятность которых возрастает пропорционально времени. Процессы такого рода в квантовой механике хорошо известны; их существование легко обнаруживается в тех случаях, когда применима зависящая от времени теория возмущений. В частности, это имеет место в случае слабо связанных систем и в случае столкновений.

Пусть некоторая консервативная система подвергается возмущению благодаря взаимодействию с другой системой. В результате этого возмущения возникают переходы между стационарными состояниями невозмущенных систем. Вероятность переходов связана с матричными элементами U_{jk} энергии возмущения; индексы относятся к стационарным состояниям невозмущенной системы. Можно показать, что вероятность перехода в течение времени τ определяется соотношением

$$\Omega(j, k, \tau) = 2 |U_{jk}|^2 \frac{1 - \cos \frac{E_j - E_k}{\hbar} \tau}{(E_j - E_k)^2}, \quad (6.24)$$

где E_j и E_k — невозмущенные энергетические уровни. Согласно уравнению (6.24), эта вероятность ничтожно мала во всех случаях, кроме $E_j = E_k$, но даже в этом случае она пропорциональна только τ^2 .

Вместо вычисления вероятности перехода между двумя стационарными состояниями можно вычислить вероятность перехода из данного начального состояния в полосу конечных состояний $w_k \Delta E_k$, занимающих ширину ΔE_k энергетического спектра. Эта вероятность равна

$$\sum_k \Omega(j, k, \tau) = \frac{2}{\pi} |U_{jk}|^2 w_k \tau. \quad (6.25)$$

Этого выражения для вероятности достаточно для рассмотрения случайных процессов.

Приведенный здесь вывод можно сравнить с крупнозернистым распределением в классической механике. Интервал времени не должен быть слишком велик, чтобы предотвратить возможность многократных переходов, но он должен

быть больше, чем $\Delta E_k/h$. Здесь очевидно соответствие с классическим периодом повторения столкновений и продолжительностью столкновения.

Для приспособления классических теорий переноса к квантовой механике целесообразно пересмотреть кинетическое уравнение (3.15) с точки зрения квантовомеханической теории столкновений. Сечения столкновения определяются как функции угла отклонения, относительного импульса и момента импульса $A(\psi, \mathbf{p}_-, L)$; так как L ограничено дискретными значениями, классическое интегрирование по B заменяется суммированием по L . Обозначим сумму таких сечений через A . Если известен потенциал взаимодействия, сечение столкновения может быть получено из непосредственного решения волнового уравнения и подставлено в явном виде в кинетическое уравнение вместо классического сечения. Кроме того, должно быть принято во внимание влияние симметрии или антисимметрии волновых функций. Свойства симметрии приводят к статистической корреляции между различными частицами. В то время как в классической механике вероятность столкновения пропорциональна числу частиц в начальном состоянии, вероятность в квантовой механике зависит также и от числа частиц в конечном состоянии. Квантовомеханическое кинетическое уравнение было получено Уленбеком и Юлингом [43] в виде ¹⁾

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}_1} = \int \{f(\mathbf{p}'_1)[1 \pm f(\mathbf{p}_1)]f(\mathbf{p}'_2)[1 \pm f(\mathbf{p}_2)] - \\ - f(\mathbf{p}_1)[1 \pm f(\mathbf{p}'_1)]f(\mathbf{p}_2)[1 \pm f(\mathbf{p}'_2)]\} p_- A d\mathbf{K} d\mathbf{p}_2, \quad (6.26)$$

где верхний и нижний знаки применяются соответственно к частицам с симметричной и антисимметричной волновой функцией, а A — квантовомеханическое сечение.

Более строго следовало бы исходить из квантового аналога уравнения Лиувилля (6.5); тогда кинетическое уравнение, как и при классическом выводе, получилось бы в результате вывода уравнения, определяющего приведенную функцию распределения, интегрирования его по времени и учета эффекта низкой плотности. Такой вывод получен, но

¹⁾ О выводе кинетического уравнения в квантовой механике см. также дополнительную литературу [84, 85, 89, 90]. — *Прим. ред.*

он более сложен, чем в классической теории, и несколько менее убедителен, так как на промежуточных этапах используются различные приближения, влияние которых трудно поддается оценке.

Роль уравнения Фоккера — Планка в квантовой механике полностью еще не выяснена, однако показано, каким образом классическое уравнение Фоккера — Планка (3.23) должно быть дополнено путем введения поправочных членов, если отклонения от классической теории невелики.

Принципы и методы, намеченные выше, дают возможность перейти к тем приложениям статистической механики, в которых учитываются специфически квантовые эффекты.

Статистическая квантовая механика.

Приложения

7.1. Газы

В соответствии с принципами квантовой механики индивидуальные молекулы неразличимы; этот факт находит выражение в симметрии или антисимметрии волновых функций и приводит к статистической корреляции между молекулами даже при отсутствии сил взаимодействия между ними.

Газ должен рассматриваться как ансамбль статистически независимых волн де Бройля, причем каждая волна представляет состояние одной частицы. Амплитуды волн квантованы в соответствии с правилами, применимыми к гармоническим осцилляторам [см. уравнение (6.18)].

Квантовое число n или, точнее, $n(\epsilon)$ интерпретируется как число частиц, занимающих одночастичное состояние с уровнем энергии ϵ . Число осцилляторов на этом уровне в соответствии с уравнением (6.16) равно $\omega(\epsilon)$, а для частиц со спином равно целому кратному от этого выражения.

Мгновенное состояние газа характеризуется числом осцилляторов частоты ϵ/h , квантовые числа которых равны $n(\epsilon)$. Совокупность этих чисел, обозначаемых через $q[n(\epsilon)]$, можно рассматривать как вероятность распределения по $n(\epsilon)$. Это распределение в случае термодинамического равновесия определяется по закону Больцмана.

В соответствии с этим энтропия газа

$$S = k \sum_{\epsilon} \omega(\epsilon) \sum_{n(\epsilon)} q[n(\epsilon)] \ln q[n(\epsilon)] \quad (7.1)$$

должна быть исследована на максимум при условии, что функция распределения нормирована:

$$\sum_{n(\epsilon)} q[n(\epsilon)] = 1, \quad (7.2)$$

что полная энергия фиксирована:

$$\sum_{\epsilon} \epsilon \omega(\epsilon) \langle n(\epsilon) \rangle = E, \quad (7.3)$$

а полная сумма квантовых чисел равна числу частиц:

$$\sum_{\epsilon} \omega(\epsilon) \langle n(\epsilon) \rangle = N, \quad (7.4)$$

где

$$\langle n(\epsilon) \rangle = \sum_{n(\epsilon)} n(\epsilon) q[n(\epsilon)]. \quad (7.5)$$

При учете последнего условия функция распределения должна отличаться от канонического распределения для гармонических осцилляторов и вместо этого будет иметь вид

$$q[n(\epsilon)] = e^{\frac{n(\epsilon)(\mu-\epsilon)}{kT}} \left(1 - e^{\frac{\mu-\epsilon}{kT}}\right). \quad (7.6)$$

Средние квантовые числа будут равны

$$\langle n(\epsilon) \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\mu-\epsilon}{kT}} - 1}, \quad (7.7)$$

или, если $n(\epsilon)$ ограничены значениями 0 и 1,

$$q[n(\epsilon)] = \frac{e^{\frac{n(\epsilon)(\mu-\epsilon)}{kT}}}{1 + e^{\frac{\mu-\epsilon}{kT}}}, \quad \langle n(\epsilon) \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\mu-\epsilon}{kT}} + 1}. \quad (7.8)$$

В этих выражениях μ является параметром, зависящим от температуры и, возможно, от плотности, но не от ϵ или $n(\epsilon)$. Этот параметр определяется как *химический потенциал* газа.

В волновой модели газа мы полностью отказываемся от всех различий между индивидуальными частицами; ограничение квантовых чисел нулем и единицей справедливо для *фермионов* и является выражением *принципа запрета* (принцип Паули); неограниченный ряд квантовых чисел справедлив для *бозонов*.

Суммы в уравнениях (7.1) — (7.4) обычно (но не всегда) можно заменить интегралами. Функция состояния системы строго не вычисляется; термодинамические функции обычно

выводятся из химического потенциала, который определяется по уравнению (7.4).

При высоких температурах и малых плотностях величина

$$\frac{\mu}{kT} = \ln \frac{\rho h^3}{m^{3/2} (2\pi kT)^{3/2}}$$

имеет большое отрицательное значение; в этом случае членом ∓ 1 в знаменателе равенств (7.7) и (7.8) можно пренебречь и совокупность значений $\langle n(\epsilon) \rangle$ будет эквивалентна классической функции распределения для ансамбля из N независимых частиц.

При низких температурах и больших плотностях необходимо делать различие между бозонным и фермионным газами. В последнем случае μ должна изменить знак и приобрести положительное значение, для того чтобы удовлетворить уравнению (7.4). Тогда $\langle n(\epsilon) \rangle = 1$ для $\epsilon \leq \mu$ и $\langle n(\epsilon) \rangle = 0$ для $\epsilon > \mu$.

Сферическая поверхность $\epsilon = \mu$ в пространстве импульсов носит название *поверхности Ферми*. Она может быть слегка волнистой под влиянием возмущений. Столкновения между частицами могут иметь место только вблизи поверхности, так как на большей глубине нет вакантных мест для возможных конечных состояний. Энергия в этом случае не зависит от температуры и пропорциональна некоторой степени плотности, а именно $\sim \rho^{2/3}$. Теплоемкость при постоянном объеме будет пропорциональна первой степени абсолютной температуры, но коэффициент пропорциональности чрезвычайно мал, что ограничивает возможности ее наблюдения.

В бозонных газах при низкой температуре μ приближается к нулю, но не может изменять знак. Сумму в левой части равенства (7.4) уже нельзя заменить интегралом, ибо это привело бы к неразрешимости уравнения. Однако можно в явном виде выразить первый член суммы, а остальные члены заменить интегралом, после чего уравнение приобретает вид

$$\frac{1}{e^{\frac{\mu}{kT}} - 1} + \frac{4\pi V 2^{1/2} m^{3/2}}{h^3} \int_{\epsilon_1}^{\infty} \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{kT}} - 1} = N. \quad (7.9)$$

Здесь энергия основного состояния равна нулю по определению, а ϵ_1 — энергия первого возбужденного уровня. Температура перехода определится выражением

$$\Theta = \frac{h^2}{2\pi mk} \left(\frac{\rho}{2,612m} \right)^{2/3}.$$

Если $T > \Theta$, то второй член в (7.9) будет превосходить число, стоящее в правой части равенства, если не имеет места $\mu \approx -kT$. В таком случае первым членом можно пренебречь. Если $T < \Theta$, то второй член становится заметно меньше числа, стоящего в правой части, и первый член должен восполнить эту разность. Тогда $\mu \approx -kT/N$, что много меньше нижнего предела интегрирования (пропорционального $(1/N)^{2/3}$). Когда температура становится ниже Θ , повышение числа частиц приводит к заполнению основного состояния, тогда как функция распределения для остальных частиц сильно не меняется. Это явление известно под названием *конденсации Бозе — Эйнштейна*¹⁾ ввиду его сходства с обычной конденсацией паров. Давление не зависит от плотности в пределах конечной области изменения объема. Температурный коэффициент теплоемкости меняется скачком (переход третьего рода). Для гелия с молекулярным объемом $27,6 \text{ см}^3$ температура перехода равна $3,1^\circ \text{ К}$.

Если принять во внимание влияние слабого гравитационного поля при условии $k\Theta \gg mgV^{1/3}$, где g — ускорение силы тяжести, то распределение квантовых состояний для высоких энергий будет иметь вид

$$\omega(\epsilon) = \frac{\pi}{\epsilon_0} \left[\frac{\epsilon_0}{\alpha} - \frac{3}{4} \right],$$

где

$$\epsilon_0 = \frac{h^2}{8mV^{2/3}},$$

и

$$\alpha = \left(\frac{9mh^2g^2}{32} \right)^{1/3}.$$

¹⁾ С эйнштейновской конденсацией в основном состоянии связано явление сверхтекучести жидкого He II . Основы микроскопической теории сверхтекучести заложены Н. Н. Боголюбовым, см. дополнительную литературу [69 — 71, 74]. — *Прим. перев.*

Тогда при температуре вблизи Θ будет иметь место переход второго рода, при котором удельная теплоемкость меняется скачком на

$$-2,612 \frac{9Nk}{8} \left(\frac{mgV^{1/3}}{k\Theta} \right)^{1/2}.$$

Следовательно, силовое поле влияет на характер скачка, связанного с конденсацией.

Статистическая квантовая механика идеальных газов была успешно применена к электронам в металлах и позволила объяснить отсутствие электронной теплоемкости, несмотря на наличие „свободных“ электронов проводимости. Она даже с успехом была применена к электронам в простых атомах с учетом электрических сил. Явление конденсации Бозе — Эйнштейна связано со скачкообразным изменением теплоемкости в жидком гелии с атомным весом 4, который является бозонным, тогда как изотоп с атомным весом 3, будучи фермионным, не обнаруживает перехода подобного рода.

Применение теории к реальным газам, однако, принесло разочарование. Гелий является единственным известным газом, не ожижаемым при температуре, при которой квантовые эффекты становятся заметными. Однако эффекты взаимного притяжения молекул имеют тот же порядок величины, так что анализ зависимости между давлением и объемом в газообразном гелии до сих пор окончательно не завершен.

Для вычисления коэффициентов переноса необходимо найти соответствующие сечения столкновения. Начальное относительное движение частиц определяется волновой функцией типа плоской волны $\sim \exp(2\pi i p z / \hbar)$. Конечное состояние обладает волновой функцией, которую обычно представляют в виде

$$\sim \frac{\hbar}{4\pi p r} \sum_l (1 + 2l) [e^{2i\delta_l} - 1] P_l(\cos \vartheta),$$

где r — расстояние между сталкивающимися частицами, P_l — полиномы Лежандра, а δ_l — фазовые постоянные. Они должны быть определены непосредственным интегрированием волнового уравнения, в которое входит потенциальная энергия взаимодействия. Эти фазовые постоянные близко соответствуют классическим углам отклонения. Каждый член в написанном нами ряду представляет столкновение с данным моментом количества движения $L = l\hbar$, $l = 0, 1, 2, \dots$

Кинетическое уравнение (6.26) используется для вычисления коэффициентов переноса в полной аналогии с классическим кинетическим уравнением. Фактически выражение для вязкости (4.21) остается справедливым при условии, что уравнение (4.19) заменяется на

$$j(p) = \frac{h^2}{\pi m k T p^2} \sum_l \tau_l \frac{(l+1)(l+2)}{(l+3/2)} \sin^2 [\delta_{l+2}(p) - \delta_l(p)]. \quad (7.10)$$

В этом выражении свойства симметрии волновых функций учитываются коэффициентами τ_l . В бозонном газе $\tau_l = 0$ для нечетных и $\tau_l = 1$ для четных значений l . Для фермионов с противоположными спинами применяются те же самые коэффициенты. Для фермионов с параллельными спинами $\tau_l = 1$ для нечетных и $\tau_l = 0$ для четных значений l . В естественном фермионном газе, где вероятность двух параллельных спинов в три раза больше вероятности антипараллельных, следует взять τ_l равным $3/4$ и $1/4$ для нечетных и четных значений l соответственно.

Точность вычисления фазовых постоянных, как правило, довольно значительно зависит от точности потенциала взаимодействия. Однако для низких энергий возможные погрешности в потенциальной энергии и, следовательно, в теории переноса, вообще говоря, играют меньшую роль, чем эффекты симметрии, выражающие различие между газом бозонов и фермионов.

Рассчитанные вязкости для двух газообразных изотопов гелия находятся в удовлетворительном соответствии с экспериментом в области температур между 1 и 4° К. Это соответствие дает единственный пример непосредственной проверки квантовой теории газов.

Вычисление других коэффициентов переноса не представляет каких-либо трудностей, но мы до сих пор не располагаем экспериментальными данными, с которыми их можно было бы сопоставить.

7.2. Твердое состояние

Чтобы избежать сложных общих формулировок, связанных с геометрией кристаллов, мы рассмотрим только простейшие кубические решетки. При этом мы будем предпо-

лагать, что твердые вещества представляют собой химические элементы и не являются электронными проводниками электричества или тепла.

Решетка описывается совокупностью векторов \mathbf{R} , декартовы координаты которых являются целыми кратными от основной длины. Каждый узел решетки или, точнее, малый объем, окружающий узел решетки, занят частицей с массой m . Обозначая смещение частиц относительно узловых точек через $\mathbf{r}_\mathbf{R}$, выразим потенциальную энергию кристалла в виде

$$\Phi = \Phi_0 + \Phi_2 + \Phi_3, \quad (7.11)$$

где Φ_0 — отрицательная константа, равная энергии связи решетки в целом, а

$$\Phi_2 = \frac{1}{2} \sum \mathbf{A}(\mathbf{R}_i \mathbf{R}_j') : \mathbf{r}_\mathbf{R} \mathbf{r}_{\mathbf{R}'} \quad (7.12)$$

определяет гармонические силы, пропорциональные и противоположные смещениям. Ангармонический член

$$\Phi_3 = \frac{1}{6} \sum \mathbf{B}(\mathbf{R}_i \mathbf{R}_j' \mathbf{R}_k'') : \mathbf{r}_\mathbf{R} \mathbf{r}_{\mathbf{R}'} \mathbf{r}_{\mathbf{R}''} \quad (7.13)$$

мал, и им в первом приближении можно пренебречь.

Ввиду этих предположений движение частиц можно представить в виде ряда колебаний (*типов колебаний*), которые определяются как синхронные колебания всех атомов. На каждый данный тип колебаний не оказывают влияния другие, имеющиеся в решетке, колебания. В математическом выражении колебания представляются линейной комбинацией атомных смещений

$$\mathbf{U}_\mathbf{f} = \mathbf{u}(\mathbf{f}, \mathbf{R}) \cdot \mathbf{r}_\mathbf{R}. \quad (7.14)$$

Зависимость их от времени определяется уравнением движения маятника

$$\frac{d^2 \mathbf{U}_\mathbf{f}}{dt^2} = - [\omega(\mathbf{f})]^2 \mathbf{U}_\mathbf{f}, \quad (7.15)$$

где ω — круговая частота. Энергия каждого типа колебаний является интегралом движения.

Для определения частот и коэффициентов всех колебаний в общем случае системы N гармонически связанных частиц необходимо решить уравнение степени $3N$. Ввиду периодичности решетки или, говоря более специальным языком,

трансляционной симметрии решетки, достаточно решить систему уравнений третьей степени. Известно, что эти колебания решетки имеют вид

$$U_i = U_i^0 \exp[i\omega(\mathbf{f})t] \sum_{\mathbf{R}} \exp(i\mathbf{f} \cdot \mathbf{R}). \quad (7.16)$$

Колебания решетки подобны акустическим стоячим волнам, которые также являются синхронно и взаимно независимыми. В дальнейшем мы будем разлагать каждый тип колебаний на две бегущие волны, волновые векторы которых имеют противоположные знаки.

В квантовой механике отдельные типы колебаний рассматриваются таким же путем, как и в классической физике. Энергии этих колебаний дискретны и равны $(1/2 + n)\hbar\omega$ в соответствии с уравнением (6.18). Квантовые числа $n(\omega)$ можно рассматривать как числа „фононов“ или звуковых квантов с энергией ω . Фононам приписывается импульс, равный $c\hbar\omega$, где c — скорость звука.

Произведение

$$U_i^0 U_j^{0*} \sum_{\mathbf{R}} \exp[i\mathbf{R} \cdot (\mathbf{f} - \mathbf{f}')] \quad (7.17)$$

равно нулю, если $\mathbf{f} \neq \mathbf{f}'$. Если колебания рассматриваются как функции векторов решетки, то они должны обладать свойством ортогональности. Их можно в общем случае рассматривать как волновые функции фононов.

Так как имеют место два поперечных и один продольный типы колебаний, совместимых с каждым волновым вектором, то типы колебания, или состояния фонона, должны характеризоваться „спиновой переменной“ s , которая может принимать три значения. Для упрощения записи эта спиновая переменная, где это возможно, опускается.

Несмотря на то что понятие фонона является не более чем образным выражением, оно все же полезно, позволяя объединить статистические теории газообразного и твердого состояний. Если обозначить энергию фонона через ϵ , а число типов колебаний в бесконечно малой области вблизи ϵ через $\omega(\epsilon)d\epsilon$, то поведение кристалла во многих отношениях можно изучать как свойства фононного газа.

Термодинамические величины кристаллического твердого тела в соответствии с этим будут равны сумме термодина-

мических функций отдельных типов колебаний. В частности, свободная энергия будет равна

$$F = \int \left[\frac{1}{2} \epsilon - kT \ln(1 - e^{-\epsilon/kT}) \right] \omega(\epsilon) d\epsilon, \quad (7.18)$$

а по (6.20) молярная теплоемкость выражается в виде

$$C_V = k \int_0^\infty \left(\frac{\epsilon}{kT} \right)^2 \frac{e^{\epsilon/kT}}{(e^{\epsilon/kT} - 1)^2} \omega(\epsilon) d\epsilon. \quad (7.19)$$

Функция $\omega(\epsilon)$ должна подчиняться требованию

$$\int_0^\infty \omega(\epsilon) d\epsilon = 3N. \quad (7.20)$$

Ввиду последнего условия правая часть равенства (7.19) при высокой температуре будет равна $3Nk$ для любой функции $\omega(\epsilon)$. При низких температурах играют роль только небольшие значения энергий ϵ , а для этих энергетических уровней кристалл можно рассматривать как идеальный фононный газ. Распределение однофононных состояний по импульсам идентично соответствующему распределению для материальных частиц, т. е. $(4\pi V/h^3) p^2 dp$. Учитывая связь между импульсом и энергией, получим распределение по энергиям

$$\omega(\epsilon) d\epsilon = \frac{12\pi V \epsilon^2}{(hc)^3} d\epsilon \quad (7.21)$$

вместо (6.16); в этой формуле множителем 3 учитываются три значения „спиновой переменной“. Теплоемкость при постоянном объеме для низких температур по (7.21) и (7.19) будет равна

$$C_V = k \frac{12\pi V (kT)^3}{(hc)^3} \int_0^\infty \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} x^4 dx.$$

Интеграл дает только численный множитель, так что теплоемкость пропорциональна кубу температуры. Чтобы вывести формулу для интерполяции между надежными значениями теплоемкости при высокой и низкой температуре, мы предположим, что выражение (7.21) справедливо ниже определенного предела энергии, тогда как за его пределами

$\omega(\epsilon) = 0$. Этот предел выбирается таким образом, чтобы выполнялось условие (7.20). В терминах „дебаевской температуры“ Θ , которая является эмпирической константой, характерной для данного твердого тела, предельную энергию можно выразить в виде $k\Theta/h$. Кривая теплоемкости тогда будет иметь вид

$$C_V = 9kN \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} x^4 dx. \quad (7.22)$$

В этом выражении интеграл является функцией температуры и находится из таблиц или вычисляется численным интегрированием. Согласие этой формулы с измерениями лучше, чем можно было ожидать на основании предположений, сделанных при ее выводе.

Переходя теперь к переносу тепла в твердом теле, мы тотчас замечаем, что фононы, обладая свойствами волн, способны передавать энергию на любое расстояние независимо от градиента температуры. Такой перенос тепла скорее напоминает процесс излучения, чем процесс теплопроводности. Однако эксперимент с несомненностью показывает, что теплота передается через кристаллические твердые тела только при наличии неоднородности температуры.

В качестве предпосылки к возникновению стационарных градиентов температуры необходимо, чтобы фононы могли обмениваться энергией. Такой обмен возможен, если принять во внимание ангармонические члены (7.13) в выражении потенциальной энергии (7.11). Эти члены можно выразить в функции отдельных типов колебаний. Решая (7.14) относительно \mathbf{r}_R и подставляя в (7.13), мы получим эту часть потенциальной энергии в виде ряда, в котором каждый член зависит от произведения трех типов колебаний:

$$\Phi_3 = \sum_{\mathbf{f}'\mathbf{f}''} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'\mathbf{R}''} \mathbf{b}(\mathbf{f} \dots \mathbf{R} \dots) \exp \times \\ \times (i[\mathbf{f} \cdot \mathbf{R} + \mathbf{f}' \cdot \mathbf{R}' + \mathbf{f}'' \cdot \mathbf{R}'']) U_{\mathbf{f}} U_{\mathbf{f}'} U_{\mathbf{f}''}. \quad (7.23)$$

Тензоры третьего ранга \mathbf{b} являются, по крайней мере в принципе, известными величинами.

Каждый член в уравнении (7.13) можно использовать для вычисления матричного элемента, определяющего в соответствии с (6.25) вероятность перехода между состояниями

с двумя типами колебаний и состоянием с одним типом колебания или обратно. Процессы такого рода известны под названием *трехфононных столкновений*. Матричные элементы в общем случае обращаются в нуль, когда осуществляется суммирование по узлам решетки, так как экспоненциальные функции меняют знак и сокращаются. Неисчезающие матричные элементы соответствуют только таким процессам, в которых

$$\mathbf{f} + \mathbf{f}' + \mathbf{f}'' = 0 \quad (7.24)$$

или

$$\mathbf{R} \cdot (\mathbf{f} + \mathbf{f}' + \mathbf{f}'') = 2\pi. \quad (7.25)$$

Эти условия совместно с условием $\mathbf{R} = \mathbf{R}' = \mathbf{R}''$ приводят к тому, что экспоненциальные функции становятся равными единице. Сумма в (7.23) в соответствии с этим остается конечной, если удовлетворяются условия (7.24) или (7.25). Закон сохранения энергии в переходе выражается в требовании, чтобы частоты были связаны соотношением

$$\omega(\mathbf{f}) + \omega(\mathbf{f}') = \omega(\mathbf{f}'') \quad (7.26)$$

или сходным уравнением.

Если волновые векторы удовлетворяют условию (7.24), то вероятность перехода будет конечной; однако такие процессы не должны приводить к наличию теплового сопротивления, так как волновой вектор при столкновении сохраняется; таким образом, радиационный перенос энергии через решетку не предотвращается. Если волновые векторы удовлетворяют условию (7.25), то волны рассеиваются; такого рода переходы называются *процессами переброса*¹⁾; они приводят к местному накоплению энергии и создают градиент температуры.

Таковы основы теории теплопроводности в кристаллических твердых телах. Матричные элементы, вычисленные по (7.26), используются для определения вероятностей перехода

¹⁾ Процессы переброса получили как в английской, так и в немецкой и французской литературе наименование Umklapp-процессов (или U-процессов), заимствованное из немецкой статьи Пайерлса [55], где это понятие введено впервые. — *Прим. перев.*

в трехфононных столкновениях. Если обозначить число фононов в равновесном состоянии через

$$q_0(f) = \frac{1}{e^{-\omega(f)/kT} - 1},$$

то неравновесное распределение определяется в виде

$$q(f) = q_0(f)(1 + v),$$

где v — неизвестная функция от f . В случае стационарного градиента температуры эта функция должна удовлетворять кинетическому уравнению, подобному (3.15):

$$\frac{\partial \omega}{\partial f} \cdot \frac{\partial T}{\partial R} = \int \{A[v(f'') - v(f') - v(f)] - B[v(f''') + v(f') - v(f)]\} df'. \quad (7.27)$$

В этом уравнении коэффициенты A и B зависят от трех волновых векторов и соответствующих частот и полностью определяются с помощью теории возмущений. Величина R рассматривается как непрерывная переменная, поскольку градиент температуры определяется только в пределах таких областей, которые велики по сравнению с периодом кристаллической решетки. Тройка волновых векторов соответствует процессам переброса.

Решения этого уравнения еще не получены. Пока еще невозможно вычислить количественно теплопроводность кристаллов, причем математические трудности в решении уравнения (7.27) не являются единственным препятствием к этому. С помощью функции распределения $q(f)$ коэффициенты переноса можно получить только посредством уравнения (1.13), к которому эта функция непосредственно не применима.

Однако теория дает возможность получить полуколичественные результаты, которые находятся в соответствии с экспериментом. Найдено, что при высоких температурах коэффициент теплопроводности пропорционален $1/T$. Это очень хорошо согласуется с теоретическим результатом, вытекающим из температурной зависимости коэффициентов уравнения (7.27). Когда температура снижается, вероятность

процессов переброса заметно убывает и роль этих процессов в образовании теплового сопротивления кристаллов при низких температурах стремится к нулю. Приобретают значение другие процессы, как, например, рассеяние фононов на дефектах решетки или границах зерен; и здесь снова экспериментальные результаты согласуются с выводами теории.

Теория явлений переноса в кристаллах и в классических жидкостях в настоящее время еще несовершенна по ряду причин. В классической жидкости оказывается трудным точно установить те микрофизические случайные процессы, от которых зависит необратимость; но функции молекулярного распределения и их оценка находятся в наших руках. В кристаллах подробные сведения об элементарных случайных процессах недостаточны для вывода соответствующих функций распределения.

К сожалению, мы мало что можем сказать о квантовой теории жидкого состояния. Экспериментальные исследования жидкого гелия дают обширные данные, интерпретация которых в настоящее время проводится почти целиком на основе модельных представлений, не связанных с какой-либо фундаментальной теорией. Попытки вывести выражения для распределения энергетических уровней и термодинамических параметров ведутся, но пока лишь с ограниченным успехом. Однако в этом отношении имеются обнадеживающие перспективы.

Обычно принимается, что нижние возбужденные состояния жидкого гелия должны рассматриваться как фононный газ, не отличающийся от состояний кристаллических решеток. Эта точка зрения подтверждается измерениями теплоемкости, которая оказалась пропорциональной T^3 при температуре ниже $0,6^\circ \text{K}$. Однако в жидкостях фононы не могут рассматриваться с помощью линейных преобразований координат атомов. Отдельные колебания можно определить только как пространственные компоненты Фурье в разложении плотности. Несмотря на эту трудность, многие авторы достигли некоторых успехов в определении вклада фононных переменных в функцию Гамильтона и в уравнения движения.

Теории придется преодолеть еще серьезные математические трудности, но можно ожидать, что она достигнет больших успехов в изучении квантовых жидкостей.

7.3. *H*-теорема Больцмана

В разд. 2.1 и 6.2 теория равновесных состояний выводится из постулатов, которые не обязательно являются следствиями принципов динамики. Исследование возможного механического обоснования теории теплового равновесия приводит к важным выводам, которые кратко рассматриваются в этом разделе. Рассуждения ограничиваются классической теорией; соответствующие квантовомеханические доказательства несколько более сложны, но принципиально ничем не отличаются.

В *эргодической теореме*, высказанной Нейманом и Биркгофом¹⁾, утверждается, что чрезвычайно широкий класс динамических систем обладает особенностью „забывать“ свои начальные условия движения по истечении относительно малого времени. В соответствии с этим фазовая траектория покрывает подпространство постоянной энергии с почти равномерной плотностью. Средние по времени от механических величин приближаются к не зависящим от времени предельным значениям, которые практически соответствуют средним значениям теории равновесных состояний.

Справедливость этой теоремы зависит от условия, что энергия является, по существу, единственным „интегралом движения“, т. е. единственной функцией координат и импульсов, которая остается не зависящей от времени.

Если принять эту точку зрения, состояние теплового равновесия должно, по определению, представлять собой среднее по времени от всех состояний движения механической системы. Полностью допускаются спонтанные флуктуации, которые приводят к временным отклонениям от равновесия. Однако здесь нет места для каких бы то ни было необратимых процессов. По этой причине такой подход далек от лабораторных условий.

Другого рода ответ на вопрос дает *H*-теорема, которую мы здесь представим в ее первоначальном виде. Ее вывод дан для газов, но может быть обобщен.

¹⁾ Эргодическая теорема наиболее полно рассмотрена в работах А. Я. Хинчина (см. дополнительную литературу [240—48]). Оригинальный подход к эргодической проблеме и необратимости в термодинамике можно найти у Н. С. Крылова (см. дополнительную литературу [25]). — *Прим. ред.*

Для классического газа определение энтропии (6.14) принимает вид

$$S = -k \int f(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1) [\ln f(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1)] d\mathbf{p}_1 d\mathbf{r}_1, \quad (7.28)$$

где временная зависимость функции распределения определяется кинетическим уравнением (3.15). В этом случае временная зависимость энтропии будет иметь вид

$$\frac{dS}{dt} = -k \int \frac{\partial f}{\partial t} (1 + \ln f) d\mathbf{p}_1 d\mathbf{r}_1. \quad (7.29)$$

Если выполнить интегрирование, то первый член в правой части будет равен нулю. Таким образом,

$$\int \mathbf{p}_1 \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}_1} d\mathbf{r}_1 = 0. \quad (7.30)$$

Зависимость энтропии от времени, следовательно, полностью определяется интегралом в правой части равенства (3.15). Это выражение не изменится, если под знаком интеграла величины \mathbf{p}_2 , $-\mathbf{p}'_1$ или $-\mathbf{p}'_2$ заменить на \mathbf{p}_1 . Отсюда следует, что

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} = & -\frac{k}{4m} \int [f(\mathbf{p}'_1)f(\mathbf{p}'_2) - f(\mathbf{p}_1)f(\mathbf{p}_2)] \ln \frac{f(\mathbf{p}_1)f(\mathbf{p}_2)}{f(\mathbf{p}'_1)f(\mathbf{p}'_2)} \times \\ & \times p_- B dB d\beta d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}_1 d\mathbf{r}_1. \end{aligned} \quad (7.31)$$

Так как f неотрицательна, подынтегральное выражение в (7.31) также будет неотрицательным, откуда с необходимостью следует, что $dS/dt \geq 0$. Равенство получается только в том случае, если достигнуто равновесие, так что $f = f_0$. Определение энтропии (7.28) теперь оправдывается тем, что оно согласуется с законом ее необратимого возрастания.

Уравнение (7.31) известно под названием *H-теоремы*, которая объясняет равновесное состояние как результат необратимого изменения во времени. Хотя справедливость ее вывода нельзя принять без оговорок, существенно, что она приводит к равновесному распределению и объяснению необратимости.

Важность этих результатов станет очевидной, когда мы образуем альтернативное выражение для энтропии, которое

кажется столь же оправданным:

$$S = -k \int f^{(N)} \ln f^{(N)} \prod dp_j d\tau_j. \quad (7.32)$$

Если с помощью теоремы Лиувилля (1.4) определить изменение этой величины во времени, то мы получим, что $dS/dt = 0$. Это является выражением существенно обратимой природы уравнений механики. Необратимое изменение (7.28) связано с методикой крупнозернистости, которая применялась при выводе кинетического уравнения.

Определения энтропии, подобные (7.28) и (7.32), можно сформулировать с использованием промежуточных функций распределения, таких, как $f^{(2)}$, $f^{(3)}$, Смысл этих функций еще полностью не раскрыт, а лежащие в их основе комбинаторные соображения приводят к неясностям. Эти функции применимы к системам, не находящимся в состоянии равновесия.

*Диссипативные системы***8.1. Броуновское движение**

Совокупности молекул являются консервативными системами; в предыдущих главах показано, каким образом динамика этих систем приводит к *диссипации* в макроскопическом масштабе. Анализ необратимых процессов становится менее основательным, но и менее сложным, если диссипативные свойства систем или часть их диссипативных свойств включить в исходные предположения. Такого рода подход приводит к результатам, которые недоступны для любой последовательной молекулярной теории. В частности, оказывается возможным изучать нетермодинамические свойства систем, находящихся в тепловом равновесии, или же термодинамику систем, которые не находятся в состоянии равновесия. Эти две области исследования взаимосвязаны, а также многообразными путями связаны с теорией явлений переноса.

Рассмотрим сначала взвесь коллоидных частиц в жидкости, где частицы участвуют в случайном движении, которое со временем приводит к равномерному равновесному распределению по всему объему. Если принять во внимание тяготение, то равновесное распределение не будет равномерным (однородным), а будет зависеть от высоты согласно (2.1)

$$f(x) = \text{const} \cdot e^{-\frac{m_b g z}{kT}}, \quad (8.1)$$

где g — ускорение силы тяжести, а m_b — масса частицы, исправленная на архимедову силу.

Движение частиц приводит к флуктуациям их концентрации. Обозначим через V' малый объем внутри жидкости, а через N' — число частиц в этом объеме. Число N' беспо-

рядочно флуктуирует. Распределение вероятностей этой величины дается формулой Пуассона (9.15). Среднее значение и средний квадрат отклонение N' соответственно имеют вид

$$\langle N' \rangle = N \frac{V'}{V}, \quad \langle N'^2 \rangle - \langle N' \rangle^2 = \langle N' \rangle. \quad (8.2)$$

Если число N' наблюдать через равные промежутки времени достаточной длительности, то совместное распределение вероятностей $N'(t)$ и $N'(t + \tau)$ будет равно произведению двух индивидуальных распределений. Средний квадрат разности будет равен

$$\langle [N'(t + \tau) - N'(t)]^2 \rangle = 2 \langle N' \rangle. \quad (8.3)$$

Эти результаты являются следствием теории равновесия. В них не определяются промежутки времени, в течение которых появляются или снова исчезают отклонения от средней концентрации.

Временные эффекты выводятся из рассуждений другого рода. Обозначим через $f(x, t) dx$ число частиц в плоском слое жидкости между x и $x + dx$. Пусть $w(\xi; \tau; x)$ представляет собой распределение вероятностей для (положительных или отрицательных) смещений ξ , которые появляются за время τ и могут зависеть от x как от параметра. Функция w должна быть нормирована:

$$\int w d\xi = 1. \quad (8.4)$$

Предполагается, что вероятности больших смещений незначительны. Помимо этого ограничения, выбор распределения вероятностей совершенно произволен.

Баланс частиц, заполняющих некоторый слой жидкости, определяется уравнением

$$\tau \frac{\partial f}{\partial t} = -f(x) + \int \rho(x - \xi) w(\xi; \tau; x - \xi) d\xi. \quad (8.5)$$

Два последних члена в правой части равны числу частиц, уходящих из объема и поступающих в объем в течение вре-

мени τ благодаря случайным смещениям. С помощью разложения

$$\begin{aligned} f(x - \xi) w(\xi; \tau; x - \xi) &= \\ &= f(x) w(\xi; \tau; x) - \xi \frac{\partial}{\partial x} [f(x) w(\xi; \tau; x)] + \\ &\quad + \frac{1}{2} \xi^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} [f(x) w(\xi; \tau; x)] + O(\xi^3) \end{aligned}$$

уравнение (8.5) превращается в дифференциальное уравнение

$$\frac{\partial f}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\langle \xi \rangle}{\tau} f \right] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[\frac{\langle \xi^2 \rangle}{\tau} f \right], \quad (8.6)$$

в котором два коэффициента являются неизвестными. Один из них, $\langle \xi \rangle / \tau$, определяется с помощью предположения, которое характерно для систем с диссипативными свойствами; предполагается, что в присутствии гравитационного поля средняя скорость частиц определяется по формуле Стокса

$$\frac{\langle \xi \rangle}{\tau} = \frac{mg}{6\pi\eta a}, \quad (8.7)$$

где η — вязкость жидкости, а a — радиус частицы. Среднее квадратичное смещение определяется подстановкой равновесного распределения (8.1) в уравнение (8.6); так как поток массы в случае равновесия равен нулю, мы получаем

$$\frac{\langle \xi^2 \rangle}{\tau} = \frac{kT}{3\pi\eta a} \equiv 2D. \quad (8.8)$$

Последнее выражение не зависит от гравитационной силы. Поэтому уравнение (8.8) сохраняет справедливость при отсутствии этой силы или при $\langle \xi \rangle = 0$.

Функция f пропорциональна распределению вероятностей для определенной частицы. Результаты таких рассуждений экспериментально проверяются посредством наблюдения за положением одной и той же частицы через равные промежутки времени τ и вычисления по совокупности наблюдаемых смещений среднее квадратичное смещение. Таким путем Перрен сумел показать, что среднее квадратичное смещение частицы действительно пропорционально интервалу времени τ между наблюдениями.

Посредством несколько утомительных рассуждений эти результаты можно обобщить таким образом, что они будут определять зависимость от времени флуктуаций концентрации. Вместо (8.3) можно получить

$$\langle [N'(t + \tau) - N'(t)]^2 \rangle = 2N \frac{V'}{V} \left[1 - \frac{1}{V' (4\pi D\tau)^{3/2}} \int \int \exp\left(-\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{s}|^2}{4D\tau}\right) d\mathbf{r} d\mathbf{s} \right]. \quad (8.9)$$

Полученные результаты допускают различную интерпретацию. При отсутствии поля сил имеем $\langle \xi \rangle = 0$, так что

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}. \quad (8.10)$$

Этим уравнением определяется скорость диффузии, причем D — коэффициент диффузии. Перрен проверил это уравнение путем сравнения среднего квадратичного смещения для индивидуальной частицы с величиной D , полученной из диффузионных измерений. Зависимые от времени флуктуации в случае равновесия являются обратимыми, но тесно связаны с диффузией, которая необратима.

Флуктуации импульса взвешенных частиц вычисляются аналогичным методом. Обозначая компоненту линейного импульса через p , найдем

$$\langle p^2 \rangle = \frac{kT}{m}, \quad \frac{\langle \Delta p \rangle}{\tau} = -6 \frac{\pi \eta a}{m} p, \\ \frac{\langle (\Delta p)^2 \rangle}{\tau} = 12\pi \eta a kT.$$

Следует обратить внимание на тот факт, что эти соотношения согласуются с равенствами (3.21) и (3.22), если $6\pi\eta a$ обозначить через b . И действительно, уравнения Фоккера — Планка и Смолуховского впервые были сформулированы в связи с теорией броуновского движения. Уравнение, аналогичное (3.23), определяет функцию распределения по импульсам.

Эти же вопросы можно рассмотреть, применяя другой формализм, разработанный Ланжевеном. Уравнение движения частицы при этом записывается в виде

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{6\pi\eta a}{m} p + F(t), \quad (8.11)$$

где диссипативные свойства системы явно выражены первым членом в правой части; второй член представляет собой случайную силу, выраженную только через статистические величины. Так как F , по крайней мере формально, является функцией времени, ее можно представить в виде интеграла Фурье.

Мы будем предполагать, что F задана как функция времени в интервале от $-\Theta$ до Θ , а за пределами этого интервала равна нулю. С помощью преобразования Фурье $K'(\nu)$:

$$F(t) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{2\pi i \nu t} K'(\nu) d\nu \quad (8.12)$$

и теоремы Парсеваля, которая применима ко всем преобразованиям Фурье:

$$\int_{-\Theta}^{\Theta} |F(t)|^2 dt = \int_{-\infty}^{\infty} |K'(\nu)|^2 d\nu, \quad (8.13)$$

определим *спектральную плотность* функции $F(t)$ в виде

$$K(\nu) = \lim_{\Theta \rightarrow \infty} \frac{2}{\Theta} |K'(\nu)|^2. \quad (8.14)$$

Для систем гармонических осцилляторов эта функция частоты согласуется со спектральной плотностью распределения частот, которая обычно используется в физике.

Практически невозможно выразить случайные функции времени в явном виде. В противоположность этому их спектральную плотность указать нетрудно и даже существуют вполне правдоподобные предположения относительно вида этой функции.

По теореме Винера и Хинчина ¹⁾, спектральная плотность функции дает возможность определить ее автокорреляционную функцию с помощью преобразования Фурье

$$\lim_{\Theta \rightarrow \infty} \frac{1}{\Theta} \int_{-\Theta}^{\Theta} F(t) F(t + \tau) dt = \int_0^{\infty} K(\nu) \cos 2\pi \nu \tau d\nu. \quad (8.15)$$

¹⁾ См., например, дополнительную литературу [23]. — *Прим. перев.*

Применяя этот метод обобщенного гармонического анализа к уравнению Ланжевена (8.11), мы будем предполагать, что сила в максимально возможной степени случайна, понимая под этим, что ни один из периодов повторения не имеет преимущества перед другими; в соответствии с этим спектральная плотность должна быть постоянной („белый спектр“). Это предположение не строго соответствует действительности, так как $K(\nu)$ должна равняться нулю в предельном случае бесконечно больших частот; однако для целей настоящих рассуждений эта неточность не имеет большого значения.

Величина постоянной спектральной плотности определяется условием, что $\langle p^2 \rangle = 2mkT$, причем средние теперь определяются как средние по времени; тогда $K(\nu) = 24\pi\eta akT$. Интеграл по времени от автокорреляционной функции $F(t)$ будет равен

$$\int_0^{\infty} \langle F(t) F(t + \tau) \rangle d\tau = 6\pi\eta akT. \quad (8.16)$$

Если мы обозначим $6\pi\eta a$ через b , уравнение (8.16) станет формально тождественным с (3.20), хотя в последнем уравнении среднее значение получено из молекулярной функции распределения. Это совпадение впервые было замечено Саддеби [64]. Сущность его до сих пор еще полностью не раскрыта.

Броуновское движение является только одним из примеров случайных, или *стохастических*, процессов. Другие примеры кратко рассмотрены в следующем разделе.

8.2. Стохастические процессы

Громоздкого вывода постоянной трения, рассмотренного в разд. 6.1, можно избежать, воспользовавшись методами макроскопической физики, дающей возможность получить приближенное выражение для диссипативной силы. Этим методом легко можно решить ряд важных вопросов теории необратимых процессов и флуктуаций в равновесных состояниях.

а) Рассмотрим разбавленный раствор полярных молекул почти сферической формы в неполярной жидкости. В статическом электрическом поле Z функция углового распределе-

ния дается в виде

$$\frac{1}{2} \sin \vartheta f_0(\vartheta) d\vartheta = \frac{1}{2} \sin \vartheta \exp\left(\frac{\mu Z \cos \vartheta}{kT}\right) d\vartheta, \quad (8.17)$$

где μ — молекулярный дипольный момент, а ϑ — угол между осью диполя и направлением поля. Среднее значение индуцированного дипольного момента равно

$$\langle M(0) \rangle = \frac{\mu^2 Z}{3kT}, \quad (8.18)$$

причем в переменном поле

$$Z = Z_0 e^{i\omega t}.$$

Функция углового распределения определяется по уравнению Смолуховского

$$8\pi\eta a^3 \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \left[kT \frac{\partial f}{\partial \vartheta} - \mu Z f \right], \quad (8.19)$$

где сопротивление трения взято из макроскопической гидродинамики. Отыскав зависимое от времени решение этого уравнения, можно вычислить средний электрический момент, который изменяется во времени по синусоидальному закону и определяет действительную и мнимую компоненты емкости цепи:

$$M(\omega, t) = \frac{\mu^2 Z}{3kT} \frac{1 - \frac{i\omega}{D}}{1 + \frac{i\omega}{D}}, \quad D = \frac{kT}{4\pi\eta a^3},$$

где D — угловой коэффициент диффузии. Электрический момент можно обычными методами представить в виде действительной диэлектрической постоянной и угла потерь как функции частоты. Диэлектрическая постоянная постепенно убывает с ростом частоты от своего низкочастотного до высокочастотного предельного значения. Угол потерь равен нулю при низких и высоких частотах и обладает максимумом при $\omega = D$. Теория дает полуколичественное объяснение диэлектрических свойств полярных жидкостей; соответствие с экспериментом оказывается хорошим только при условии, что вязкость η в уравнении (8.19) рассматривается как эмпирический параметр.

б) Тепловое движение ионов в разбавленных растворах даже с точки зрения последовательно микрофизической теории

определяется теорией броуновского движения. Постоянная трения в этом случае легко вычисляется из электропроводности и обратно пропорциональна подвижности ионов.

Для бинарных одновалентных электролитов функция распределения для пар ионов находится путем решения дифференциальных уравнений типа уравнения Смолуховского. Вывод функций распределения в вязком потоке и напряжений существенно не отличается от выводов, приведенных в разд. 5.3. Если ионы обладают одинаковой подвижностью, приращение вязкости ($\eta - \eta_0$), связанное с междуионными силами, будет равно

$$\eta - \eta_0 = 8,18 \cdot 10^8 \frac{v^{1/2} \epsilon}{u (kT\delta)^{1/2}}, \quad (8.20)$$

где v — молярная концентрация, ϵ — заряд электрона (в электростатических единицах), δ — диэлектрическая постоянная, а u — подвижность ионов. Результаты этой теории находятся в хорошем соответствии с измерениями.

в) Теорию броуновского движения можно применить также и к макроскопическим системам. Рассмотрим, например, жесткий диск или катушку гальванометра, подвешенную на тонкой кварцевой нити. Она совершает беспорядочные крутильные колебания. Если через ω и β обозначить соответственно круговую частоту и угол поворота, а через J — момент инерции, то среднее квадратичное угловое смещение определится выражением

$$\langle [\varphi(\tau)]^2 \rangle = \frac{kT}{J\omega^2} \left\{ 1 - \exp(-\beta\tau) \left[\frac{2\beta^2}{4\omega^2 - \beta^2} \sin^2\left(\frac{1}{2}\tau \sqrt{4\omega^2 - \beta^2}\right) + \frac{\beta}{\sqrt{4\omega^2 - \beta^2}} \sin(\tau \sqrt{4\omega^2 - \beta^2}) + 1 \right] \right\}, \quad (8.21)$$

что соответствует серии последовательных наблюдений через равные промежутки времени τ . Если τ достаточно велико, выражение (8.21) приближается к равновесному значению, равному $kT/J\omega^2$.

г) Рассмотрим конденсатор емкостью C , пластины которого замкнуты на сопротивление R . Обозначим через Q заряд на пластинах. Он зависит от времени в соответствии с уравнением

$$\frac{dQ}{dt} = -\frac{Q}{RC} + j(t), \quad (8.22)$$

где j — случайный ток; известно, что $\langle j \rangle = 0$, $\langle Q \rangle = 0$ и $\langle Q^2 \rangle / 2C = 1/2 kT$. Уравнение (8.22) тождественно с (8.11), а соответствующие дополнительные условия будут также тождественными, если C заменить на m , а $1/RC$ заменить на $6\pi\eta a/m$. Отсюда следует, что

$$\frac{\langle (\Delta Q)^2 \rangle}{\tau} = \frac{2kT}{R}. \quad (8.23)$$

Эту и подобные формулы можно использовать для определения тепловых шумов в электрических цепях.

д) Локальные флуктуации плотности и других термодинамических величин частично определяются с помощью теории равновесных состояний. В подсистеме, состоящей из N' молекул и обладающей энергией E' , при достаточно высокой температуре

$$\langle E'^2 \rangle - \langle E' \rangle^2 \approx \frac{\langle E' \rangle^2}{N'}. \quad (8.24)$$

Временная зависимость этих флуктуаций может быть выражена через макроскопические коэффициенты переноса. Если определить локальную температуру T' исходя из средней кинетической энергии, избыток энергии можно интерпретировать как избыток температуры

$$\frac{E' - \langle E' \rangle}{\langle E' \rangle} = \frac{T' - T}{T}.$$

Весьма правдоподобно сделать предположение, что избыток температуры выравнивается *в среднем* с той же скоростью, с какой выравнивается разность температур в процессе теплопроводности. Этого предположения достаточно для выражения средней продолжительности жизни и среднего периода возврата флуктуаций через коэффициент теплопроводности.

При применении теории броуновского движения к флуктуирующим величинам предполагается, что скорость флуктуаций определяется уравнением Ланжевена, аналогичным (8.11). В этой теории возникновение и выравнивание флуктуаций вычисляются с единой точки зрения (Онзагер и Мачлуп [67]).

8.3. Обобщение термодинамики¹⁾

Рассмотрим теперь термодинамическую систему, которая поддерживается в неравновесном состоянии за счет внешней причины, так что в ней энергия рассеивается с постоянной скоростью, определяемой соответствующими макроскопическими коэффициентами переноса. Возникает вопрос, в какой мере при таких условиях применимы результаты термодинамики?

Возможности термодинамики оцениваются теперь выше, чем в то время, когда явной или скрытой целью всех физических теорий являлось сведение их к механике. С тех пор законы механики претерпели значительные изменения, тогда как справедливость термодинамики осталась непоколебленной. Термодинамические модели стали играть ту роль, которая раньше предназначалась исключительно для механических моделей.

В качестве примера приведем „температуру“, которая приписывается внутриядерному веществу и вычисляется из определения энтропии (6.9) на основании распределения квантовых состояний по энергиям. Это понятие часто применяется в ядерной физике, несмотря на то что выравнивание температуры не обязательно должно иметь место.

Еще бóльшая пропасть отделяет термодинамику от техники связи. В этой области „энтропия“ определяется с помощью выражения, аналогичного (6.14); входящие в определение энтропии распределения вероятностей относятся уже не к динамическим величинам, а к возможностям приема или восприятия сигналов. Несмотря на различный смысл, оба эти „энтропии“ имеют много общего, например тенденцию к самопроизвольному возрастанию. Многие авторы даже считают, что эта взаимосвязь представляет нечто большее, чем простую аналогию, полагая, что передача сигналов также является необратимым процессом.

Имея в виду эти обобщения, можно ожидать, что экстраполяция термодинамики равновесных состояний на стационарные неравновесные состояния допустима, если не тривиальна.

¹⁾ В данном разделе дается лишь весьма неполный и беглый обзор состояния термодинамики (или, точнее, феноменологической теории) необратимых процессов; подробнее см., например, [68] и дополнительную литературу [16, 37, 38, 92]. — *Прим. ред.*

Фактически, такое приложение термодинамики имеет ограниченный успех; оно оказалось отнюдь не тривиальным, оставив множество нерешенных проблем.

Такое применение термодинамики связано с определением смысла энтропии в неравновесных системах. Ответ на этот вопрос в известной степени дается H -теоремой. Однако надежная количественная мера энтропии может быть получена только вблизи состояния равновесия, когда отклонение энтропии от равновесного значения имеет меньший порядок величины, чем отклонения других термодинамических величин. Но скорость необратимого возрастания энтропии здесь более существенна, чем сама энтропия; такие процессы представляются билинейными функциями „сил“ X_n и „потоков“ Y_n , между которыми преобладает линейная зависимость

$$Y_m = \sum_n a_{mn} X_n. \quad (8.25)$$

Диагональные элементы матрицы a_{mn} представляют собой коэффициенты переноса, и их определение выходит за рамки термодинамических теорий. Связь необратимых процессов с недиагональными компонентами аналогична связи термодинамических переменных в равновесном состоянии. Соотношения между самими недиагональными элементами должны, следовательно, обнаруживать аналогию с соотношениями между термодинамическими величинами. В соответствии с этим утверждается, что

$$a_{nm} = a_{mn}. \quad (8.26)$$

Эти равенства известны как *соотношения взаимности* Онзагера.

Смысл этого формализма мы проиллюстрируем на примере термоэлектричества. „Силы“ равны или пропорциональны разностям потенциалов или температур. „Потоки“ пропорциональны потоку тепла и электрическому току. Недиагональные матричные элементы пропорциональны коэффициенту Пельтье и, следовательно, связаны с обратимым переносом тепла, сопровождающим необратимые процессы теплопроводности и электропроводности.

Этот формализм был успешно применен к термомолекулярному давлению в сильно разреженных газах, к термодиффузии и к аналогичным явлениям.

При разработке такой обобщенной термодинамики на передний план выдвинулись два положения, которые могут приобрести большое значение. *Принцип детального равновесия* утверждает, что в случае термодинамического равновесия переходы любого типа полностью уравниваются обратными переходами. Наряду со связью между необратимыми процессами и флуктуациями в равновесных состояниях этот принцип используется для вывода соотношений взаимности (8.26). Линейная форма уравнений (8.25) совместно с условиями симметрии (8.26) является математическим эквивалентом вариационного принципа, называемого *принципом наименьшей диссипации*.

Оба эти принципа являются объектом многочисленных исследований, связанных с их многообразной формулировкой и определением области их применимости.

Этим кратким разделом мы лишь в очень малой степени воздали должное тому новому разделу физики, который в настоящее время известен как *термодинамика необратимых процессов*¹⁾. Но следует иметь в виду, что изложенный здесь подход к теории необратимости лишь отдаленно связан с основной темой данной книги.

¹⁾ Термодинамика необратимых процессов, или, точнее, феноменологическая теория необратимых процессов, изучает необратимые процессы переноса различных видов: энергии, массы (вещества), количества движения, энтропии. Указанные процессы могут быть как стационарными (не зависящими от времени), так и, в общем случае, нестационарными (изменяющимися во времени). В последнем случае может иметь место взаимодействие между физическими процессами трех типов; процессами переноса, изменения состояния системы и процессами энергетического превращения, возникающими, в частности, при наличии в системе внутренних источников энергии.

Необходимо заметить, что в существующих руководствах по феноменологической теории необратимых процессов (Денбиг, де-Гроот, Пригожин) рассматриваются лишь такие процессы переноса, которые описываются линейными соотношениями градиентного характера. Вместе с тем, в этих руководствах совершенно не рассматриваются необратимые процессы переноса лучистой энергии, происходящие в неравномерно нагретых излучающих, поглощающих и рассеивающих средах. Основная векторная характеристика этих процессов (вектор излучения) имеет интегральный характер и, вообще, говоря, не сводится ни к каким простым дифференциальным соотношениям типа градиентного. — *Прим. ред.*

*Вероятность*¹⁾

9.1. Функции распределения и средние значения

В то время как *вероятность* представляет собой сложное и несколько противоречивое понятие, математические методы теории вероятностей являются элементарными, по крайней мере в той степени, в какой они необходимы для настоящей книги. Эти методы фактически не характерны только для вероятностных проблем, а применимы к функциям распределения всех видов. Опуская интерпретацию понятия вероятности, мы приведем в этом разделе лишь наиболее важные для наших целей теоремы и формулы.

Обозначим через x некоторую физическую переменную. Распределение вероятностей определяется неотрицательной функцией от x . Будем предполагать, что x является непрерывной переменной, а $f(x)$ — аналитической функцией. Позднее мы рассмотрим примеры, где x ограничено дискретными значениями.

Функция распределения вероятностей предполагается *нормированной* (если не сделаны иные предположения); под этим подразумевается, что

$$\int f(x) dx = 1, \quad (9.1)$$

причем интеграл берется по всей области изменения x . Существование этого и аналогичных интегралов включается в определение функции распределения.

¹⁾ В данной главе дается лишь самое элементарное с точки зрения современной теории вероятностей изложение некоторых ее теорем и формул. Систематическое изложение основных понятий и методов современной теории вероятностей и теории случайных процессов см., например, в дополнительной литературе [164, 166, 167, 174, 175, 179] — *Прим. ред.*

Многомерные функции распределения двух и, возможно, большего числа переменных определяются аналогичным образом. Они являются нормированными, если

$$\int \int f(x, y) dx dy = 1. \quad (9.2)$$

Многомерные функции можно использовать для определения *приведенных* функций распределения, как, например,

$$g(x) = \int f(x, y) dy, \quad h(y) = \int f(x, y) dx. \quad (9.3)$$

Если f нормирована, то g и h автоматически также будут нормированы. В общем случае одновременное значение $g(x)$ и $h(y)$ дает меньше сведений, чем знание $f(x, y)$. Другими словами, функция $f(x, y)$ обычно неоднозначно определяется функциями $g(x)$ и $h(y)$.

Условные функции распределения определяются как распределения по переменным одного ряда при задании определенных значений переменным другого ряда. В случае двух переменных распределение по x , условное по отношению к y , определится как

$$F(x; y) = \frac{f(x, y)}{g(y)}. \quad (9.4)$$

Относительно переменных x и y говорят, что они *статистически независимы*, если двумерную функцию распределения можно представить в виде произведения

$$f(x, y) = g(x) h(y). \quad (9.5)$$

В этом случае условная вероятность любой из переменных не зависит от значений остальных. Определение статистической независимости легко распространяется на любое произвольное число переменных. Переменные, которые не являются статистически независимыми, кратко характеризуются как *статистически коррелированные*¹⁾.

¹ Следует различать понятия независимости и некоррелированности случайных величин. Две независимые случайные величины всегда являются некоррелированными. Однако из некоррелированности случайных величин еще не вытекает их независимость. — *Прим. ред.*

Понятие статистической независимости является фундаментальным понятием в статистической физике. Переменные, представляющие такие объекты, между которыми нет никаких взаимодействий, должны быть статистически независимыми. Этот трюизм, однако, не является тривиальным, поскольку само существование других непредвиденных взаимодействий часто вводится путем статистических рассуждений.

Среднее значение (*математическое ожидание*) некоторой переменной, ее степени или любой другой функции этой переменной определяется как среднее взвешенное по функции распределения¹⁾

$$\begin{aligned}\langle x \rangle &= \int x f(x) dx, \\ \langle x^n \rangle &= \int x^n f(x) dx, \\ \langle p(x) \rangle &= \int p(x) f(x) dx.\end{aligned}\tag{9.6}$$

Математическое ожидание от случайной функции, вообще говоря, не совпадает с функцией от математического ожидания, т. е.

$$\langle p(x) \rangle \neq p(\langle x \rangle).\tag{9.7}$$

Это неравенство легко проверить. Тем не менее в учебниках иногда приводятся доказательства, в которых различие между правой и левой частями (9.7) пренебрегают.

Удобной мерой *дисперсии* функции распределения является средний квадрат отклонения

$$\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle \geq 0,\tag{9.8}$$

или, вернее, его квадратный корень. К числу средних значений, вычисляемых с помощью функции распределения по двум переменным, принадлежат $\langle x \rangle$, $\langle y^2 \rangle$, $\langle xy \rangle$, определение

¹⁾ Формулы (9.6) относятся только к непрерывным случайным величинам с плотностью распределения вероятностей $f(x)$. Математическое ожидание n -й степени случайной величины называется начальным моментом n -го порядка данной случайной величины. — *Прим. ред.*

которых очевидно. Выражение

$$q = \frac{\langle xy \rangle - \langle x \rangle \langle y \rangle}{[\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle \langle (y - \langle y \rangle)^2 \rangle]^{1/2}} \quad (9.9)$$

(а иногда также числитель этого выражения) называется *коэффициентом корреляции* переменных x и y . Можно показать, что $|q| \leq 1$. Равенство $q = 0$ является необходимым, но не достаточным условием для статистической независимости двух переменных¹⁾. На практике, однако, можно полагать, что две переменные приближенно статистически независимы, если их коэффициент корреляции равен нулю.

Если переменные являются функциями времени, важно выяснить статистическую независимость одной и той же переменной в различные моменты времени или разных переменных в различные моменты времени. Удобным, хотя и не строгим, критерием является обращение в нуль среднего произведения переменных в различные моменты времени. Эти средние произведения поэтому носят название *автокорреляционных функций* или просто *корреляционных функций*²⁾. Они играют большую роль в физической и нефизической статистике [см., например, уравнение (3.16)]. Аналогичным образом корреляционные функции определяются для переменных, являющихся функциями координат.

Рассмотрим теперь большое число переменных, причем будем предполагать, что они статистически независимы и их функции распределения вероятностей одинаковы. Обозначая эти переменные через x_1, x_2, \dots, x_N , а их обычные средние значения и средние квадраты отклонений соответственно через $\langle x \rangle$ и $\langle x^2 \rangle = \langle x \rangle^2$, мы определим суммарную переменную посредством равенства

$$X = x_1 + x_2 + \dots + x_N. \quad (9.10)$$

¹⁾ Так как из равенства нулю коэффициента корреляции между двумя случайными величинами еще не следует их независимость. Однако для двух независимых случайных величин коэффициент корреляции равен нулю. Для линейно связанных случайных величин коэффициент корреляции равен $+1$ или -1 . — *Прим. ред.*

²⁾ Более строгое определение корреляционной функции см., например, дополнительную литературу [164, 166, 242, 249]). — *Прим. ред.*

а ее многомерную функцию распределения в виде

$$F(x_1, x_2, \dots, x_N) = f(x_1) f(x_2) f(x_3) \dots f(x_N).$$

Непосредственно вычисляя средние значения по (9.6), мы найдем

$$X = N\langle x \rangle, \quad \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2 = N[\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2]. \quad (9.11)$$

Следовательно, среднее значение суммы возрастает пропорционально N , но дисперсия функции распределения возрастает пропорционально только $N^{1/2}$. Если N достаточно велико, то функция распределения обращается в нуль фактически везде, за исключением непосредственной окрестности среднего значения, вероятность которого достигает единицы. Это один из примеров действия *закона больших чисел*¹⁾.

Приведенные выше рассуждения сохраняют силу и для дискретных переменных, но в этом случае интегралы в уравнениях (9.1) — (9.3) (9.6) и должны быть заменены суммами.

В качестве примера важной функции распределения рассмотрим переменные x_n , способные принимать только два дискретных значения (a и b) с вероятностями α и $\beta = 1 - \alpha$ соответственно. Сумма, определенная по (9.10), может, следовательно, принимать значения

$$Na, \quad (N-1)a + b, \dots, (N-k) + kb, \dots, Nb;$$

$$\alpha^N, \quad N\alpha^{N-1}\beta, \dots, \binom{N}{k} \alpha^{N-k} \beta^k, \dots, \beta^N.$$

Вероятности значений суммы, перечисленные в нижней строке, выводятся путем непосредственных рассмотрений перестановок. Обозначая через p число переменных, имеющих значение b , мы можем представить совокупность этих вероятностей в виде функции распределения по переменной p

$$f(p; N) = \left[\left(\frac{1}{2} \right)^N \right] \frac{N! \alpha^{N-p} (1-\alpha)^p}{(N-p)! p!}. \quad (9.12)$$

¹⁾ Современные и общие формулировки закона больших чисел даны в работах А. Н. Колмогорова (см., например, дополнительную литературу [166, 167, 204]). — *Прим. ред.*

Это равенство называется *биномиальным распределением* или *распределением Бернулли*¹⁾. Оно может применяться к ряду повторных измерений, в которых делается выбор между двумя возможностями. Среднее значение p непосредственно связано с функцией распределения вероятностей по переменным x_n

$$\langle p \rangle = N\beta = N(1 - \alpha), \quad \langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2 = N\alpha(1 - \alpha). \quad (9.13)$$

Это один из примеров, когда среднее значение некоторой переменной может быть выражено через вероятность другой переменной. Подобный же случай имеет место при рассмотрении средних значений от $q(\epsilon)$ в (6.11), которые представляют распределение вероятностей по ϵ .

¹⁾ Обычная теоретико-вероятностная формулировка биномиального закона распределения вероятностей гласит: вероятность $P_n(m)$ того, что при проведении серии из n независимых испытаний событие A наступит m раз, равна

$$P_n(m) = \frac{n!}{m!(n-m)!} P^m (1-P)^{n-m},$$

где P — вероятность наступления события A в каждом отдельном испытании.

Важное значение для физических приложений теории вероятностей имеет полиномиальный закон распределения (представляющий собой обобщение биномиального закона), согласно которому вероятность $P_n(m_1, m_2, \dots, m_k)$ того, что при проведении серии из n независимых испытаний событие A_1 наступит m_1 раз, событие A_2 — m_2 раз, ..., событие A_k — m_k раз, равна

$$P_n(m_1, m_2, \dots, m_k) = \frac{n!}{m_1! m_2! \dots m_k!} P_1^{m_1} P_2^{m_2} \dots P_k^{m_k},$$

где $m_1 + m_2 + \dots + m_k = n$.

Применительно к классической статистике Больцмана полиномиальный закон может быть сформулирован следующим образом. Пусть в объеме V , разделенном на конечное число k ячеек, содержится n частиц (молекул). Тогда $P_n(m_1, m_2, \dots, m_k)$ представляет собой вероятность того, что в первой ячейке окажется m_1 частиц, во второй — m_2 частиц, ..., в k -й ячейке — m_k частиц. При этом термодинамическая вероятность состояния (т. е. число микросостояний, реализующих данное макросостояние), очевидно, определится следующим образом:

$$W = \frac{P_n(m_1, m_2, \dots, m_k)}{P_1^{m_1} P_2^{m_2} \dots P_k^{m_k}} = \frac{n!}{m_1! m_2! \dots m_k!}.$$

— Прим. ред.

Рассмотрим предельный вид распределения Бернулли. Придавая фиксированные значения вероятностям α и β , будем стремиться N к большим значениям. Факториалы в (9.12) удобно выразить по формуле Стирлинга $\ln(n!) = n[\ln n - 1]$. В предельном случае дискретную переменную p можно заменить непрерывной. Оказалось, что в этом случае

$$f(p; N) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} \exp\left(\frac{(p - \langle p \rangle)^2}{2[\langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2]}\right). \quad (9.14)$$

Это один из примеров *нормального распределения*, наиболее часто используемого в статистических исследованиях. *Центральная предельная теорема* вероятностей устанавливает, что сумма статистически независимых переменных распределена по закону нормального распределения, каковы бы ни были функции распределения для индивидуальных переменных.

Другой предел распределения Бернулли получается, если вероятность β уменьшается пропорционально числу переменных, так что $q = N\beta$ не зависит от N . Это предположение вовсе не является столь искусственным, как кажется на первый взгляд. Оно должно означать, что нас интересует доля переменных, имеющих значение b , а не их число. В этом предельном случае получаем

$$\begin{aligned} \lim_{\substack{N\beta=q \\ N \rightarrow \infty}} f(p; \beta; N) &= \frac{N(N-1)\dots(N-p+1)}{p!} \left(\frac{q}{N}\right)^N \left(1 - \frac{q}{N}\right)^{N-p} = \\ &= \frac{q^p}{p!} \left(1 - \frac{q}{N}\right)^N \frac{\left(1 - \frac{1}{N}\right)\left(1 - \frac{2}{N}\right)\dots\left(p - \frac{p-1}{N}\right)}{\left(1 - \frac{q}{N}\right)^p}. \end{aligned}$$

Дробь, стоящая в конце, стремится к единице и, поскольку

$$e^{-x} = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{x}{N}\right)^N,$$

мы получаем

$$f(p) = \frac{e^{-q}}{p!} q^p. \quad (9.15)$$

Эта формула известна как *распределение Пуассона*. Было установлено, что она применима к вероятности α -распада источника радиоактивного излучения (Резерфорд и Гей-

гер); это служит подтверждением того, что α -распад представляет собой случайное событие.

В качестве последнего замечания обратим внимание на выводы экспоненциальных распределений в разд. 6.2 и 7.1, которые основываются на соображениях комбинаторики, а не динамики.

9.2. Вероятность в физике

Физический смысл понятия вероятности является дискуссионным вопросом¹⁾, хотя практика статистиков приводит к однозначным результатам.

Наборы численных данных („образцов“), полученных из наблюдений, сравниваются с функциями распределения, вытекающими из теории. Заключение о соответствии с теорией или о расхождении с ней зависит от критериев, которые хотя и должны быть правдоподобны, но, вообще говоря, произвольны.

Понятие вероятности в неявном виде вносится в физику, когда мы приписываем некоторую ошибку результату измерения. Опыты с броуновским движением, исследования в области космического излучения и ядерной физики часто снабжают нас данными столь же неопределенного характера, с какими приходится иметь дело в экономической или социальной статистике.

Методы статистики применимы к этим примерам без всякой оговорки.

Однако имеется другая связь между вероятностью и физикой, которая и является главным предметом данной книги. Здесь вероятность вводится в теоретические рассуждения только в тот момент, когда результаты теории подвергаются экспериментальной проверке с помощью обычных измерений, таких, например, как калориметрические или вискозиметрические. Не делается никаких попыток накопления наблюдаемых образцов для сравнения их с функциями распределе-

¹⁾ Это утверждение автора не вполне точно. Верно только то, что существует несколько различных определений понятия вероятности случайного события различной степени общности: классическое, статистическое, аксиоматическое. Наиболее общим и строгим является аксиоматическое определение, вытекающее из аксиоматики теории вероятностей А. Н. Колмогорова, получившее всеобщее признание и самое широкое распространение. См. дополнительную литературу [171, 200]. — *Прим. ред.*

ния. Правда, с улучшением техники эксперимента непосредственная проверка функций распределения с помощью последовательного ряда измерений во времени могла бы оказаться возможной; однако это не повлияет на физический смысл теории в ее настоящем виде.

Еще слишком рано судить о том, не будет ли та исключительная роль, которую вероятность играет в теориях статистической физики, со временем сведена к роли обычной статистики. В конце концов имеется и обратная возможность, что обычная статистика со временем будет выведена из понятий, аналогичных тем, которые до сих пор относились только к области физических теорий.

ЛИТЕРАТУРА

К введению

По общим принципам теории равновесных состояний:

1. Tolman R. C., *The Principles of Statistical Mechanics*, Oxford, 1938.

(Соответствующих работ по теории необратимых процессов еще нет.)

Газы:

2. См. [19], разд. 10—12.

К разд. 1.4

Выражения для потоков импульса и энергии:

3. Eisenschitz R., *Phys. Rev.*, **99**, 1059 (1955).

Более ранние работы:

4. Born M., Green H. S., *Proc. Roy. Soc.*, **190A**, 455 (1947).
5. Irving J. H., Kirkwood J. G., *J. Chem. Phys.*, **18**, 817 (1950).

К разд. 2.2

Плотные газы:

6. Mayer J. E., Mayer M. G., *Statistical Mechanics*, New York, 1940, Chap. 13; русский перевод см. Майер Дж., Гепперт-Майер М., *Статистическая механика*, ИЛ, 1952.

Жидкости:

7. Born M., Green H. S., *Proc. Roy. Soc.*, **188A**, 10 (1946).
8. Kirkwood J. G., Lewinson V. A., Alder B. J., *J. Chem. Phys.*, **20**, 929 (1952).

Фазовые переходы:

9. Onsager L., *Phys. Rev.*, **65**, 117 (1944).

Электролиты:

10. Debye P., Hückler E., см. Debye P., *Collected Papers*, New York, 1954.

К разд. 3.1

Вывод уравнений переноса:

11. Kirkwood J. G., *J. Chem. Phys.*, **14**, 180 (1946).
12. Eisenschitz R., *Proc. Roy. Soc.*, **215A**, 29 (1952).

Альтернативные теории необратимых процессов:

13. Klein G., Prigogine I., *Physica*, **19**, 74, 89, 1053 (1953).
14. Bergmann P. G., Lebowitz J. L., *Phys. Rev.*, **99**, 578 (1955).

К разд. 3.2

Непосредственный вывод кинетического уравнения с помощью крупнозернистого распределения:

15. Kirkwood J. G., *J. Chem. Phys.*, **15**, 72 (1947).

Альтернативные теории:

16. Green M. S., *J. Chem. Phys.*, **25**, 836 (1956).

К разд. 3.3

17. См. [11] и [12], разд. 7.
18. Eisenschitz R., *Kolloid Z.*, **139**, 38 (1954).

К разд. 4.1—4.3

Математические методы:

19. Chapman S., Cowling T. G., *The Mathematical Theory of Non-uniform Gases*, Cambridge, 1939; русский перевод со второго издания см. Чепман С. и Каулинг Т., *Математическая теория неоднородных газов*, ИЛ, 1962.

К разд. 5.1

Обзор современного состояния теории:

20. Cole G. H. A., *Rep. Progr. Phys.*, **19**, 1 (1956).

Поверхностное натяжение в жидкостях:

21. Fowler R. H., *Proc. Roy. Soc.*, **159A**, 222 (1937).

Экспериментальные результаты и их элементарная интерпретация.

22. Graetz L., *Ann. Phys.*, **18**, 336 (1885).
23. Бачинский А., *Z. Phys. Chem.*, **84**, 643 (1913).
24. Andrade E. N. da C., *Phil. Mag.*, **17**, 497, 698 (1934).

Теория вязкой жидкости без использования функции распределения:

25. См. [4], разд. 4.

26. Eyring H., *J. Chem. Phys.*, **4**, 283 (1936).
27. Френкель Я., *Z. Phys.*, **35**, 652 (1926).
28. Fürth R., *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, **37**, 281 (1941).
29. Herzog R. O., Kudar H. C., *Z. Phys.*, **80**, 217 (1933).
30. Jäger G., *Handbuch der Physik*, B.9, Berlin, 1926, S. 458.

К разд. 5.2 и 5.3

Влияние температуры на коэффициенты переноса:

31. Eisenschitz R., *Proc. Phys. Soc.*, **52A**, 41 (1949).

Граничные условия при выводе вязкости:

32. Eisenschitz R., Suddaby A., *Proc. 2nd Int. Congr. Rheol.*, London, 1954.

Расчет численных величин

Вязкость:

33. Kirkwood J. G., Buff F. P., Green M. S., *J. Chem. Phys.*, **17**, 988 (1949).
34. Zwanzig R. W., Kirkwood J. G., Stripp K. F., Oppenheim I., *J. Chem. Phys.*, **21**, 2050 (1953).
(В этих выводах граничные условия не согласуются с формулой (5.12).)

Теплопроводность:

35. Zwanzig R. W., Kirkwood J. G., Oppenheim I., Alder B. I., *J. Chem. Phys.*, **22**, 783 (1954).
(В этом выводе выражение для потока тепла не согласуется с формулой (1. 13).)

Влияние электрического поля на вязкость жидкостей:

36. Eisenschitz R., Cole G. H. A., *Phil. Mag.*, **45**, 394 (1954).

Постоянная внутреннего трения:

37. См. [11], разд. 7.
38. Suddaby A., диссертация, London, 1954.
39. Turner R.E., диссертация, London, 1957.

К разд. 6.1

Распределения в фазовом пространстве:

40. Wigner E., *Phys. Rev.*, **40**, 749 (1932).
41. Moyal J. E., *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, **45**, 99 (1949).
42. Irving J. H., Zwanzig W., *J. Chem. Phys.*, **19**, 1173 (1951).

К разд. 6.3

Кинетическое уравнение в квантовой механике:

43. Uhlenbeck G. E., Uehling E. A., *Phys. Rev.*, **43**, 552 (1933).

Вывод кинетического уравнения:

44. Mori H., Ono S., *Progr. Theor. Phys.*, **8**, 327 (1952).
45. Ross J., Kirkwood J. G., *J. Chem. Phys.*, **22**, 1094 (1954).

Альтернативные теории необратимости в квантовой механике:

46. Temperley H. N. N., *Proc. Phys. Soc.*, **52**, 712 (1956).
47. Eizenschitz R., *Phil. Mag.*, **43**, 804, 1952 (жидкости).
48. van Hove L., *Physica*, **21**, 517 (1955) (необратимость без гипотезы хаоса фаз).

К разд. 7.1

Конденсация Бозе — Эйнштейна:

49. London F., *Phys. Rev.*, **54**, 948 (1938).
50. Гейликман Б. Т., *ЖЭТФ*, **27**, 118 (1954).

Вывод вязкости:

51. Uehling E. A., *Phys. Rev.*, **46**, 917 (1934).
52. de Boer J., Cohen E. G. D., *Physica*, **17**, 993 (1951).
53. Halpern O., Buckingham R. A., *Phys. Rev.*, **98**, 1626 (1955).

Экспериментальные исследования вязкости газообразного гелия:

54. Becker E. W., Misenta R., Schmelssner F., *Z. Phys.*, **137**, 126 (1954).

К разд. 7.2

Теплопроводность в твердых кристаллах:

55. Peierls R., *Ann. Phys.*, **3**, 1055 (1929).
56. Peierls R., *Quantum Theory of Solids*, Oxford, 1956: русский перевод см. Пайерлс Р., *Квантовая теория твердых тел*, ИЛ, 1956.
57. Klemens P. G., *Proc. Roy. Soc.*, **208A**, 108 (1951).

Фононы в жидкостях:

58. Tomonaga S., *Progr. Theor. Phys.*, **5**, 544 (1950).
59. Зубарев Д. Н., *ЖЭТФ*, **25**, 548 (1953).
60. Brueckner K. A., Sawada K., *Phys. Rev.*, **106**, 1117, 1128 (1957).

К разд. 7.3

Обзорная статья:

61. ter Haar D., *Rev. Mod. Phys.*, 27, 289 (1955); русский перевод см. Тер-Хар Д., Основания статистической механики, *Усп. Физ. Наук*, 59, № 4 (1956).

К разд. 8.1

Обзорная статья:

62. Chandrasekhar S., *Rev. Mod. Phys.*, 15, 1 (1943); русский перевод см. Чандрасекар С., Стохастические проблемы в физике и астрономии, ИЛ, 1947.

Спектральная плотность:

63. Ming Chen Wang, Uhlenbeck G. E., *Rev. Mod. Phys.*, 17, 323 (1945).
64. См. [38], разд. 15 и 16.

К разд. 8.2

Диэлектрические потери:

65. Debye P., *Polar Molecules*, New York, 1929; русский перевод см. Дебай П., Полярные молекулы, Гостехиздат, 1931.

Электролиты:

66. Falkenhagen H., *Phys. Z.*, 32, 110 (1931).

Флуктуации разного рода:

67. Onsager L., Machlup S., *Phys. Rev.*, 91, 1505 (1953).

К разд. 8.3

Термодинамика необратимых процессов вообще:

68. Denbigh K. G., *The Thermodynamics of the Steady State*, London, 1951; русский перевод см. Денбиг К., Термодинамика стационарных необратимых процессов, ИЛ, 1954.
69. Davies R. O., *Rep. Progr. Phys.*, 18, 858 (1956).
70. Ehrenberg W., *Phil. Mag.*, 34, 396 (1943).

Случайные процессы и соотношения взаимности:

71. Green M. S., *J. Chem. Phys.*, 20, 1281 (1952).

Техника связи и термодинамика:

72. Brillouin L., *Science and Information Theory*, New York, 1956; русский перевод см. Бриллюэн Л., Наука и теория информации, Физматгиз, 1960.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА ¹⁾

I. Статистическая физика и теория необратимых процессов

А. Общие руководства и монографии

1. Абрикосов А. А., Горьков Л. П., Дзялошинский И. Е., Методы квантовой теории поля в статистической физике, Физматгиз, 1962.
2. Амбарцумян В. А., Мустель Э. Р., Северный А. Б., Соболев В. В., Теоретическая астрофизика, Гостехиздат, 1952.
3. Биркгоф, Динамические системы, Гостехиздат, 1941.
4. Боголюбов Н. Н., Проблемы динамической теории в статистической физике, Гостехиздат, 1946.
- 4а. Боголюбов Н. Н., Лекції з квантової статистики, Київ, 1949.
5. Боголюбов Н. Н., Медведев Б. В., Поливанов М. К., Вопросы теории дисперсионных соотношений, Физматгиз, 1958.
- 6а. Бонч-Бруевич В. Л., Тябликов С. В., Метод функций Грина в статистической механике, Физматгиз, 1961.
6. Босворт П. Ч. Л., Процессы теплового переноса, Гостехиздат, 1957.
7. Вонсовский С. В., Шур Я. И., Ферромагнетизм, Гостехиздат, 1948.
8. Владимиров В. С., Математические задачи односкоростной теории переноса частиц, Изд-во АН СССР, 1961.
9. Вейль Г., Теория групп и квантовая механика, ОНТИ, 1936.
10. Вукалович М. П., Кириллин В. А., Ремизов С. А., Силецкий В. С., Тимофеев В. Н., Термодинамические свойства газов.
11. Гайтлер В., Квантовая теория излучения, ИЛ, 1956.
12. Гейзенберг В., Физические основы квантовой теории, Гостехиздат, 1932.
13. Гиббс Дж., Термодинамические работы, ИЛ, 1950.

¹⁾ Добавлена редактором перевода. В настоящий список не включены работы, приводимые автором в основном списке литературы, — *Прим. ред.*

14. Гиббс Дж., Основные принципы статистической механики, Гостехиздат, 1946.
15. Гиршфельдер Д., Кертисс Ч., Берд Р., Молекулярная теория газов и жидкостей, ИЛ, 1961.
16. де-Гроот С., Термодинамика необратимых процессов, ИЛ, 1956.
17. De Groot S. R., Mazur P., Non-Equilibrium Thermodynamics, Amsterdam, 1962.
18. Грю К., Иббе Т., Термическая диффузия в газах, Гостехиздат, 1956.
19. Гуревич Л. Э., Основы физической кинетики, Гостехиздат, 1940.
20. Дирак П. А. М., Принципы квантовой механики, ИЛ, 1960.
21. Зоммерфельд А., Термодинамика и статистическая физика, ИЛ, 1955.
22. Карлеман Т., Математические задачи кинетической теории газов, ИЛ, 1960.
23. Киттель, Элементарная статистическая физика, ИЛ, 1960.
24. Кондратьев К. Я., Лучистый теплообмен в атмосфере, Гидрометиздат, 1956.
25. Крылов Н. С., Работы по обоснованию статистической физики, под ред. В. А. Фока (со статьей А. Б. Мигдала и В. А. Фока «Взгляды Н. С. Крылова на обоснование статистической физики»), Изд-во АН СССР, 1950.
26. Cox R. T., Statistical Mechanics of Irreversible Change, Baltimore, 1955.
27. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Статистическая физика (классическая и квантовая), Гостехиздат, 1951.
28. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Механика сплошных сред, Гостехиздат, 1953.
29. Левич В. Г., Введение в статистическую физику, Гостехиздат, 1954.
30. Леонтович М. А., Статистическая физика, Гостехиздат, 1944.
31. Майер Дж., Гепперт-Майер М., Статистическая механика, 1952.
32. Марчук Г. И., Методы расчета ядерных реакторов, Атомиздат, 1962.
33. Massignon D., Mécanique statistique des fluides, Paris, 1957.
34. Мотт Н., Месси Г., Теория атомных столкновений, ИЛ, 1951.
35. Münster A., Statistische Thermodynamik, Berlin, 1956.

36. Münster A., Prinzipien der statistischen Mechanik, Handbuch der Physik, B. III, 2, Berlin, 1959.
37. Пригожин И., Введение в термодинамику необратимых процессов, ИЛ, 1960.
38. Prigogine I., Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes, 2nd rev. ed., New York, London, 1961.
39. Самойлович, Термодинамика и статистическая физика, Гостехиздат, 1954.
40. Соболев В. В., Перенос лучистой энергии в атмосфере звезд и планет, Гостехиздат, 1956.
41. Ступоченко Е. В., Доценко Б. Б., Стаханов И. П., Самуйлов Е. В., Методы расчета кинетических коэффициентов воздуха при высоких температурах, Изд-во АН СССР, 1959.
- 41а. Тер-Хар Д., Введение в физику систем многих частиц, ИЛ, 1961.
42. Терлецкий Я. П., Динамические и статистические законы физики, Изд-во МГУ, 1950.
43. Фаулер Р., Гуггенгейм Э., Статистическая термодинамика, ИЛ, 1949.
- 43а. Фишер И. З., Статистическая теория жидкостей, Физматгиз, 1961.
44. Френкель Я. И., Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1945.
45. Хартри Д., Расчеты атомных структур, ИЛ, 1960.
46. Хант Дж. А., Марковские процессы и потенциалы, ИЛ, 1962.
47. Хилл Т., Статистическая механика, ИЛ, 1960.
48. Хинчин А. Я., Математические основания статистической механики, Гостехиздат, 1943.
49. Хинчин А. Я., Математические основания квантовой статистики, Гостехиздат, 1961.
50. Хинчин А. Я., Об аналитическом аппарате физической статистики, Труды Матем. ин-та АН СССР, т. 33, 1950.
51. Чандрасекар, Перенос лучистой энергии, Гостехиздат, 1953.
52. Швидковский Е. Г., Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов, Гостехиздат, 1955.
53. Шредингер Э., Статистическая термодинамика, ИЛ, 1948.

Б. Журнальные статьи

54. Амбарцумян В. А., О рассеянии света атмосферами планет, *Астрон. журн.*, 19, № 5, 1942.
55. Амбарцумян В. А., К задаче о диффузном отражении света, *ЖЭТФ*, 13, № 9—10, 1943.
56. Амбарцумян В. А., К вопросу о диффузном отражении света мутной средой, *ДАН СССР*, 38, № 8, 1943.
57. Амбарцумян В. А., Диффузия света через рассеивающую среду большой оптической толщи, *ДАН СССР*, 43, № 3, 1944.
58. Амбарцумян В. А., *J. Phys. USSR*, 8, 65 (1944).
59. Амбарцумян В. А., О числе рассеяний при диффузии фотонов в мутной среде, *ДАН Арм. ССР*, 8, № 3 (1948).
60. Ахиезер А. И., Ахиезер И. А., Ситенко А. Г., К теории флуктуаций в плазме, *ЖЭТФ*, 41, № 2 (1961).
61. Биберман Л. М., К теории диффузии резонансного излучения, *ЖЭТФ*, 17, 416 (1947).
62. Биберман Л. М., К теории рассеяния света в изотропных средах, *ЖЭТФ*, 23, № 1 (1952).
63. Bloch C., de Dominicis C., *Nucl. Phys.*, 7 (1958).
64. Блохинцев Д. И., Принцип детального равновесия и квантовая механика, *ЖЭТФ*, 17, № 10 (1947).
65. Блохинцев Д. И., Элементарные частицы и поле, *Усп. физ. наук*, 42 (1950); 44 (1951).
66. Боголюбов Н. Н., Разложения по степеням малого параметра в теории статистического равновесия, см. [46], дополнение.
67. Боголюбов Н. Н., Кинетические уравнения, *ЖЭТФ*, 16, № 8 (1946).
68. Боголюбов Н. Н., *Изв. АН СССР*, сер. физ., 9, № 1 (1947).
69. Боголюбов Н. Н., Энергетические уровни неидеального бозе-эйнштейновского газа, *Вестн. МГУ*, № 7, 43 (1947).
70. Боголюбов Н. Н., *J. Phys. USSR*, 9, 23 (1947).
71. Боголюбов Н. Н., Кинетические уравнения в теории сверхтекучести, *ЖЭТФ*, 18, № 7 (1948).
72. Боголюбов Н. Н., О новом методе в теории сверхпроводимости, *ЖЭТФ*, 34, № 1 (1958).
73. Боголюбов Н. Н., Об одном вариационном принципе в задаче многих тел, *ДАН СССР*, 119, № 2 (1958).
74. Боголюбов Н. Н., Вопросы теории сверхтекучести Бозе- и Ферми-систем, *Вестн. АН СССР*, № 4 (1958).

75. Боголюбов Н. Н., О принципе компенсации и методе самосогласованного поля, *УФН*, **67**, № 4 (1959).
76. Боголюбов Н. Н., Гуров К. П., Кинетическое уравнение в квантовой механике, *ЖЭТФ*, **17**, № 7 (1947).
77. Боголюбов Н. Н., Зубарев Д. Н., *ЖЭТФ*, **29** (1955).
78. Боголюбов Н. Н., Зубарев Д. Н., Церковников Ю. А., К теории фазового перехода, *ДАН СССР*, **117**, № 5 (1957).
79. Боголюбов Н. Н., Медведев Б. В., Поливанов М. К., К вопросу об индефинитивной метрике в квантовой теории поля, *Научн. докл. Высш. шк., физ.-мат. науки*, № 2 (1958).
80. Боголюбов Н. Н., Тябликов С. В., Приближенные методы вторичного квантования в квантовой теории магнетизма, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **21**, № 6 (1957).
81. Боголюбов Н. Н., Тябликов С. В., Запаздывающие и опережающие функции Грина в статистической физике, *ДАН СССР*, **126**, № 1 (1959).
82. Бриллюэн Л., Термодинамика, статистика и информация, *Усп. физ. наук*, **77**, № 2 (1962).
83. Бункин Ф. В., К теории электромагнитных флуктуаций в неравновесной плазме, *ЖЭТФ*, **41**, № 1 (1961).
84. Ван-Хов Л., Квантовомеханические возмущения и кинетическое уравнение, см. сб. «Вопросы квантовой теории необратимых процессов», ИЛ, 1961.
85. Van Hove L., The Problem of Master Equations, *Proc. Int. School Phys. Enrico Fermi, course 14*, New York, London, 1961; см. также *Physica*, **23**, 441 (1957).
86. Владимиров В. С., Об интегро-дифференциальном уравнении переноса, *Изв. АН СССР, сер. мат.*, **21** (1957).
87. Владимиров В. С., Численное решение кинетического уравнения для сферы, *Вычислит. матем.*, № 3 (1958).
88. Владимирский В. В., Терлецкий Я. П., *ЖЭТФ*, **15**, № 4 (1945).
89. Вонсовский С. В., *ЖЭТФ*, **16**, 908 (1948).
90. Гринвуд Д., Кинетическое уравнение в теории электропроводности металлов, см. сб. «Вопросы квантовой теории необратимых процессов», ИЛ, 1961.
91. de Groot S. R., Non-Equilibrium Thermodynamics of Systems in an Electromagnetic Field, *J. Nucl. Energy*, **C2**, № 1—4 (1961).
92. де-Гроот С., Термодинамика неравновесных процессов, см. сб. «Термодинамика необратимых процессов», ИЛ, 1962.

93. Гуров К. П., К квантовой гидродинамике, *ЖЭТФ*, 18, № 2 (1948).
94. Давыдов Б., Квантовая механика и термодинамическая необратимость, *ЖЭТФ*, 16, № 2 (1946).
95. Давыдов Б. И., Померанчук И. Я., *ЖЭТФ*, 9 (1939).
96. Давыдов Б. И., Померанчук И. Я., *J. Phys. USSR*, 2, 147 (1940).
97. Зубарев Д. Н., Термодинамическая эквивалентность статистических ансамблей, *Научн. докл. Высш. шк., физ.-мат. науки*, № 6 (1958).
98. Зубарев Д. Н., К теории вириальных разложений для неидеальных газов, *ДАН СССР*, 118, № 5 (1958).
- 98а. Зубарев Д. Н., Двухмерные функции Грина, *УФН*, 71, 71 (1960).
99. Зубарев Д. Н., Статистический оператор для неравновесных систем, *ДАН СССР*, 140, № 1 (1961).
100. Кадомцев Б. Б., О функции влияния в теории переноса лучистой энергии, *ДАН СССР*, 113, № 3 (1957).
101. Капица П. Л., Теплоперенос и сверхтекучесть гелия. II, *ЖЭТФ*, 11 (1941).
102. Кирквуд Дж., Статистическая механика процессов переноса, см. сб. «Термодинамика необратимых процессов», ИЛ, 1962.
103. Клейн М., Законы термодинамики, см. сб. «Термодинамика необратимых процессов», ИЛ, 1962.
104. Климонтович Ю. Л., О методе «вторичного квантования» в фазовом пространстве, *ЖЭТФ*, 33, № 4 (1957).
105. Климонтович Ю. Л., О пространственно-временных корреляционных функциях системы частиц с электромагнитными взаимодействиями, *ЖЭТФ*, 34, № 1 (1958).
106. Климонтович Ю. Л., К статистической теории неравновесных процессов в системе электронов, взаимодействующих с колебаниями решетки. *Физика металлов и сплавов*, 14, № 4 (1962).
107. Климонтович Ю. Л., Силин В. П., К теории флуктуаций распределений частиц в плазме, *ЖЭТФ*, 42, № 1 (1962).
108. Климонтович Ю. Л., Темко С. В., О кинетических уравнениях для систем частиц, взаимодействующих с колебаниями решетки, *ЖЭТФ*, 35, № 5 (1958).
109. Cohen E. G. D., Generalisation of the Boltzmann Equation the

- Higher Densities, Proc. Int. School Phys. Enrico Fermi, Course 14, New York, London, 1961.
110. Кондратьев К. Я., К вопросу о приближении Шварцшильда в теории переноса излучения, *Учен. зап. МГУ*, сер. физ., № 9 (1956).
111. Кондратьев К. Я., Манолова М. П., Угловое распределение интенсивности радиации, отраженной подстилающими поверхностями, *Вестн. МГУ*, № 10 (1957).
112. Кондратьев К. Я., Сендериха И. Л., О приближенных уравнениях переноса радиации, *Изв. АН СССР*, сер. геофиз., № 5 (1959).
113. Константинов О. В., Перель В. И., Квантовая теория пространственной дисперсии электрической и магнитной восприимчивостей, *ЖЭТФ*, № 3, 37 (1959).
114. Кубо Р., Статистическая механика необратимых процессов. I, см. сб. «Вопросы квантовой теории необратимых процессов», ИЛ, 1961.
115. Кубо Р., Некоторые вопросы статистическо-механической теории необратимых процессов, см. сб. «Термодинамика необратимых процессов», ИЛ, 1962.
116. Кубо Р., Иокота М., Намажима С., Статистическая механика необратимых процессов. II, см. сб. «Вопросы квантовой теории необратимых процессов», ИЛ, 1961.
117. Кубо Р., Хасегава Х., Хашицума Н., Квантовая теория гальваномагнитных явлений (обоснование теории), см. сб. «Вопросы квантовой теории необратимых процессов». ИЛ, 1961.
118. Кузнецов Е. С., Лучистый теплообмен в движущейся жидкой среде, *Изв. АН СССР*, сер. геогр. и геофиз., № 1 (1941).
119. Кузнецов Е. С., Распределение температуры по вертикали при лучистом равновесии, *Труды Ин-та теор. геофиз.*, 1 (1946).
120. Кузнецов Е. С., Лучистое равновесие газовой оболочки, окружающей абсолютно черную сферу, *Изв. АН СССР*, сер. геофиз., № 3 (1954).
121. Кузнецов Е. С., Общий метод построения приближенных уравнений переноса лучистой энергии, *Изв. АН СССР*, сер. геогр. и геофиз., № 4 (1951).
122. Ландау Л. Д., The Theory of Super-Fluidity of Helium II, *J. Phys.*, 7, 1 (1941).
123. Ландау Л. Д., К гидродинамике гелия II, *ЖЭТФ*, 14, № 3—4 (1944).

- 123а. Ландау Л. Д., Халатников И. М., Теория вязкости гелия II. Столкновение элементарных возбуждений в гелии II, *ЖЭТФ*, 19, № 7 (1949).
124. Магалинский В. Б., Терлецкий Я. П., О статистической теории неравновесных процессов, *Ann. d. Phys.*, 7, 296 (1960).
- 124а. Мазур П., Статистическая механика необратимых процессов, см. сб. «Термодинамика необратимых процессов», ИЛ, 1962.
125. Millikin J. W., Principles of Invariance in Transport Theory, *J. Math. Analysis and Applic.*, 3, № 3 (1961).
126. Минин И. Н., О световом режиме в мутной среде, *Изв. АН СССР*, сер. геофиз., № 5 (1956).
127. Минин И. Н., Уравнение переноса излучения с учетом рефракции, *Оптика и Спектроскопия*, 5, 337 (1958).
- 127а. Минин И. Н., К теории диффузии излучения в полубесконечной среде, *ДАН СССР*, 120, № 1 (1958).
128. Милантьев В. П., Вычисление временных корреляций по методу Гиббса, *Вестн. МГУ*, физика, астрон., № 4 (1960).
- 128а. Милантьев В. П., Вычисление моментов по методу Гиббса, *Вестн. МГУ*, физика, астрон., № 5 (1961).
- 128б. Милантьев В. П., О флуктуациях в распределенных системах, *Изв. вузов, «Физика»*, № 5 (1961).
- 128в. Милантьев В. П., Попов Ю. А., Тепловые флуктуации плазмы, *Вестн. МГУ*, физика, астрон., № 4 (1962).
129. Мойэл Д., Квантовая механика как статистическая теория. см. сб. «Вопросы причинности в квантовой механике», ИЛ, 1955.
130. Монтролл Е., О статистической механике процессов переноса, см. сб. «Термодинамика необратимых процессов», ИЛ, 1962.
131. Невский А. С., Уравнения лучистой энергии и подобие излучающих систем, *ЖТФ*, 10, № 18 (1940).
132. Невский А. С., Теплообмен излучением в поглощающем слое, *Изв. АН СССР*, отд. техн. наук, № 5—6 (1942).
133. Ono Syn, Variational Principles in Thermodynamics and Statistical Mechanics of Irreversible Processes, *Advances Chem. Phys.*, 3 (1961).
134. Плешанов А. С., Общий расчет состава и термодинамический анализ произвольных реагирующих газовых систем, см. сб. «Физическая газодинамика газов высоких температур», Изд-во АН СССР, 1962.
135. Повзнер А. Я., Об уравнении Больцмана кинетической теории газов, *Матем. сб.*, 58, № 1 (1962).

136. Померанчук И., *Phys. Rev.*, **60** (1941).
137. Померанчук И., *J. Phys. USSR*, **4** (1941).
138. Попов К., О приложении уравнений термодинамики необратимых процессов к системам с исчезающим компонентом, *ЖФХ*, **36**, № 5 (1962).
139. Предводителев А. С., О тепловом движении в конденсированных средах и об их уравнениях состояния, *Вестн. МГУ*, № 3 (1949).
140. Предводителев А. С., О молекулярно-кинетическом рассмотрении первого правила Чэпмана-Жуге, см. сб. «Физическая газодинамика, теплообмен и термодинамика газов высоких температур», Изд-во АН СССР, 1962.
141. Rosenbrock H. H., The Approach to a Stable Steady State Far from Equilibrium, *Proc. Phys. Soc.*, **80**, № 4 (1960).
142. Rosenfeld L., Questions of Irreversibility and Ergodicity, *Proc. Int. School Phys. Enrico Fermi, Course 14*, New York, London, 1961.
143. Соболев В. В., Перенос излучения в неоднородной среде, *ДАН СССР*, **111**, № 5 (1956).
144. Соболев В. В., Диффузия излучения в среде конечной оптической толщины, *Астрон. журн.*, **34**, № 3 (1957).
145. Ступоченко Е. В., Функции распределения неравновесных систем при наличии явлений переноса, *ЖЭТФ*, **18**, 539 (1948).
- 145а. Ступоченко Е. В., Доценко Б. Б., Стаханов И. П., Самуйлов Е. В., Термодинамические свойства воздуха в интервале температур от 1000 до 12 000° К и интервале давлений от 0,001 до 1000 атм, см. сб. «Физическая газодинамика», Изд-во АН СССР, 1959.
146. Суринов Ю. А., Лучистый обмен при наличии поглощающей и рассеивающей среды, *Изв. АН СССР*, отд. техн. наук, № 9, № 10 (1952).
147. Суринов Ю. А., О некоторых вопросах теории переноса излучения в поглощающей среде, *ДАН СССР*, **123**, № 5 (1958).
148. Суринов Ю. А., Исследование переноса лучистой энергии в поглощающей среде, *Научн. докл. Высш. шк.*, физ.-мат. науки, № 5 (1958).
149. Суринов Ю. А., Решение смешанной задачи о лучистом теплообмене при наличии поглощающей и рассеивающей среды, *Изв. вузов, «Физика»*, № 1 (1962).
150. Терлецкий Я. П., *ДАН СССР*, **17**, № 8 (1945).

151. Фабрикант В. А., О получении отрицательного коэффициента поглощения при разряде в газовой смеси, *ЖЭТФ*, 41, № 2 (1961).
152. Фейгельсон Е. М., Распределение температуры земной атмосферы по высоте при наличии лучистого и вертикального турбулентного теплообмена, *Изв. АН СССР*, сер. геогр. и геофиз., 14, № 4 (1950).
153. Фенъеш И., Теоретико-вероятностное обоснование и истолкование квантовой механики, см. сб. «Вопросы причинности в квантовой механике», ИЛ, 1955.
154. Фок В. А., О некоторых интегральных уравнениях математической физики, *ДАН СССР*, 36, № 4—5 (1942).
155. Фок В. А., О некоторых интегральных уравнениях математической физики, *Матем. сб.*, 14 (56), № 1—2 (1944).
156. Фок В. А., *Изв. АН СССР*, сер. физ., 18, № 2 (1954).
157. Фок В. А., О каноническом преобразовании в классической и квантовой механике, см. [20], приложение, а также *Вестн. МГУ*, № 16 (1959).
158. Френкель Я. И., Замечания к квантово-полевой теории материи, *УФН*, 42 (1950); 44 (1951).
159. Hollingér H. B., Molecular Chaos and the Boltzmann Equation, *J. Chem. Phys.*, 36, № 12 (1962).
160. Ziegler H., Die statistischen Grundlagen der irreversiblen Thermodynamic, *Ingr.-Arch.*, № 5, 31 (1962).
161. Czaja W., Zur thermodynamischen Theorie irreversibler Prozesse, *Helv. Phys. Acta*, 34, № 8 (1961).

II. Теория вероятностей, теория случайных процессов и теория информации

А. Общие руководства и монографии

162. Бернштейн С. Н., Теория вероятностей, Гостехиздат, 1946.
163. Borel E., Valeur, pratique et philosophie des probabilités, Paris, 1939.
164. Вентцель Е. С., Теория вероятностей, Физматгиз, 1962.
165. Вудворд Ф. М., Теория вероятностей и теория информации с применениями в радиолокации, изд-во «Сов. радио», 1945.
166. Гнеденко Б. В., Курс теории вероятностей, Физматгиз, 1961,

167. Гнеденко Б. В., Колмогоров А. Н., Предельные теоремы для сумм независимых случайных величин, Гостехиздат, 1949.
168. Голдман С., Теория информации, ИЛ, 1957.
169. Дуб Дж. Л., Вероятностные процессы, ИЛ, 1956.
170. Дынкин Е. Б., Основания теории марковских процессов, 1959.
171. Колмогоров А. Н., Основные понятия теории вероятностей, ОНТИ, 1936.
172. Колмогоров А. Н., Об аналитических методах в теории вероятностей, *Усп. мат. наук*, 5 (1938).
173. Колмогоров А. Н., Теория передачи информации, см. сб. «Сессия АН СССР по научным проблемам автоматизации производства», Изд-во АН СССР, 1957.
174. Крамер Г., Случайные величины и распределения вероятностей, ИЛ, 1947.
175. Крамер Г., Математические методы статистики, ИЛ, 1948.
176. Лозв М., Теория вероятностей, ИЛ, 1962.
177. Пугачев В. С., Теория случайных функций, Физматгиз, 1962.
178. Романовский В. И., Дискретные цепи Маркова, Гостехиздат, 1949.
179. Феллер В., Введение в теорию вероятностей и ее приложения, ИЛ, 1952.
180. Хинчин А. Я., Основные законы теории вероятностей, Гостехиздат, 1932.
181. Хинчин А. Я., Асимптотические законы теории вероятностей, Гостехиздат, 1936.
182. Хинчин А. Я., Предельные законы для сумм независимых случайных величин, ОНТИ, 1938.
183. Хинчин А. Я., Математические основания статистической механики, Гостехиздат, 1943.
184. Хинчин А. Я., Математические основания квантовой статистики, Гостехиздат, 1961.
185. Эшби У. Р., Введение в кибернетику, ИЛ, 1958.
186. Яглом А. М., Яглом И. М., Вероятность и информация, Физматгиз, 1960.

Б. Журнальные статьи

187. Бернштейн С. Н., О законе больших чисел, *Сообщ. Харьк. мат. об-ва*, 16 (1918).
188. Бернштейн С. Н., Распространение предельной теоремы тео-

- рии вероятностей на суммы зависимых величин, *Усп. мат. наук*, № 10 (1944).
189. Гнеденко Б. В., К теории предельных теорем для сумм независимых случайных величин, *Изв. АН СССР*, сер. мат., 181—232, 643—647 (1939).
190. Гнеденко Б. В., О росте однородных случайных процессов с независимыми приращениями, *Изв. АН СССР*, сер. мат., 7 (1943).
191. Гнеденко Б. В., Предельные теоремы для сумм независимых случайных величин, *Усп. мат. наук*, № 10 (1944).
192. Гнеденко Б. В., Локальная предельная теорема для плотностей, *ДАН СССР*, 95 (1954).
193. Doob J. L., Markov Chains — Denumerable Case, *Trans. Am. Math. Soc.*, 58 (1945).
194. Doob J. L., Brownian Motion on a Green Space, *Теор. вероятн. и ее примен.*, 2, 1 (1957).
195. Дынкин Е. Б., Функционалы от траекторий марковских случайных процессов, *ДАН СССР*, 104, 641 (1955).
196. Дынкин Е. Б., Одномерные непрерывные строго марковские процессы, *Теор. вероятн. и ее примен.*, 1, 1 (1956).
197. Засухин В. Н., К теории многомерных стационарных случайных процессов, *ДАН СССР*, 33, 435 (1941).
198. Золоторев В. М., Об аналитических свойствах устойчивых законов распределения, *Вестн. МГУ*, № 1 (1956).
199. Ito K., On Stochastic Differential Equations, *Mem. Am. Math. Soc.*, 4 (1951); см. также *Математика*, 1, 1 (1957).
200. Колмогоров А. Н., Общая теория меры и исчисление вероятностей, см. Сб. трудов секции точных наук Комкадемии, т. I, 1929.
201. Колмогоров А. Н., Über die Summen durch den Zufall bestimmter unabhängiger Größen, *Math. Ann.*, 99 (1928).
202. Колмогоров А. Н., Ueber das Gesetz des iterierten Logarithmus, *Math. Ann.*, 101 (1929).
203. Колмогоров А. Н., Bemerkungen zu meiner Arbeit «Ueber die Summen Zufälliger Größen», *Math. Ann.*, 102 (1930).
204. Колмогоров А. Н., Sur la loi forte des grands nombres, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 191 (1930).
205. Колмогоров А. Н., Eine Verallgemeinerung des Laplace-Liapounoffschen Satzes, *Изв. АН СССР* (1931).

206. Колмогоров А. Н., Sulla forma generale di una processo stocastico omogeneo (una problema di Bruno de Finetti), *Rend. R. Accad. Naz. Lincei, cl. sci. fis. mat. nat.*, 15, № 6 (1932).
207. Колмогоров А. Н., Zur Theorie der stetigen zufälligen Prozesse, *Math. Ann.*, 108 (1933).
209. Колмогоров А. Н., Zufällige Bewegungen, *Ann. of Math.*, 35 (1935).
210. Колмогоров А. Н., Anfangsgründe der Markoffschen Ketten mit unendlich vielen möglichen Zuständen, *Матем. сб.*, 1 (43) (1936).
211. Колмогоров А. Н., Цепи Маркова со счетным числом возможных состояний, *Бюлл. МГУ*, 1, № 3 (1937).
212. Колмогоров А. Н., Zur Umkehrbarkeit der statistischen Naturgesetze, *Math. Ann.*, 113 (1937).
213. Колмогоров А. Н., Об аналитических методах в теории вероятностей, *Усп. мат. наук*, № 5 (1938).
- 213а. Колмогоров А. Н., Упрощенное доказательство эргодической теоремы Биркгофа—Хинчина, *Усп. мат. наук*, № 5 (1938).
214. Колмогоров А. Н., Sur l'interpolation et extrapolation des suites stationnaires, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 208 (1939).
215. Колмогоров А. Н., Кривые в гильбертовском пространстве, инвариантные по отношению к однопараметрической группе движений, *ДАН СССР*, 26 (1940).
216. Колмогоров А. Н., Стационарные последовательности в гильбертовском пространстве, *Бюлл. МГУ*, 2, № 6 (1941).
217. Колмогоров А. Н., Интерполирование и экстраполирование стационарных случайных последовательностей, *Изв. АН СССР, сер. мат.*, 5 (1941).
218. Колмогоров А. Н., Роль русской науки в развитии теории вероятностей, *Учен. зап. МГУ*, № 91 (1947).
219. Колмогоров А. Н., Статистическая теория колебаний с непрерывным спектром, см. Юбил. сб. АН СССР, ч. I, 1947.
220. Колмогоров А. Н., Локальная предельная теорема для однородных цепей Маркова, *Изв. АН СССР, сер. мат.*, 13 (1950).
221. Колмогоров А. Н., К вопросу о дифференцируемости переходных вероятностей в однородных по времени процессах Маркова со счетным числом состояний, *Учен. зап. МГУ, матем.*, № 148 (1951).
222. Колмогоров А. Н., Некоторые работы последних лет в области предельных теорем теории вероятностей, *Вестн. МГУ*, № 10 (1953).

223. Колмогоров А. Н., Теория передачи информации, см. сб. «Сессия АН СССР по научным проблемам автоматизации производства», Изд-во АН СССР, 1957.
224. Колмогоров А. Н., Теория вероятностей, см. сб. «Математика в СССР за 40 лет (1917—1957)».
225. Колмогоров А. Н. и др., Исследование уравнения диффузии, соединенной с возрастанием количества вещества, и его применение к одной биологической проблеме, *Бюлл. МГУ*, 1, № 6 (1937).
226. Колмогоров А. Н., Дмитриев Н. А., Ветвящиеся случайные процессы, *ДАН СССР*, 56, № 1 (1947).
227. Колмогоров А. Н., Мищенко Е. Ф., Понтрягин Л. С., Об одной вероятностной задаче оптимального управления, *ДАН СССР*, 145, № 5 (1962).
228. Колмогоров А. Н., Прохоров Ю. В., Zufällige Funktion und Grenzverteilungssätze. Bericht über die Tagung Wahrscheinlichkeitsrechnung und Math. Statistik (Berlin, 1954), Deutsch. Verlag der Wissensch., Berlin, 1956.
- 228а. Колмогоров А. Н., Розанов Ю. А., Об условиях сильного перемешивания гауссовского стационарного процесса, *Теор. вероятн. и ее примен.*, 5, № 2 (1960).
229. Колмогоров А. Н., Севастьянов Б. А., Вычисление финальных вероятностей для ветвящихся случайных процессов, *ДАН СССР*, 56, № 8 (1947).
230. Крылов Н. М., Боголюбов Н. Н., Sur les propriétés ergodiques de l'équation de Smoluchowsky, *Bull. Soc. Math. France*, 64, 49—56 (1936).
231. Крылов Н. М., Боголюбов Н. Н., Sur les probabilités en chaîne, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 204, 1386—1388 (1937).
232. Линник Ю. В., К теории неоднородных цепей Маркова, *Изв. АН СССР*, сер. мат., 13, 65—94 (1949).
233. Линник Ю. В., Сапогов Н. А., Многомерный интегральный и локальный законы для неоднородных цепей Маркова, *Изв. АН СССР*, сер. мат., 13, 533—556 (1950).
234. Прохоров Ю. В., Об усиленном законе больших чисел, *Изв. АН СССР*, сер. мат., 14, 523—536 (1950).
235. Прохоров Ю. В., Распределение вероятностей в функциональных пространствах, *Усп. мат. наук*, 8, № 3 (1953).
236. Севастьянов Б. А., Теория ветвящихся случайных процессов, *Усп. мат. наук*, 6, № 6 (1951).
237. Феллер В., К теории стохастических процессов, *Усп. мат. наук*, № 5 (1938).

238. Хинчин А. Я., Sur la loi des grandes nombres, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 188, 477—479 (1929).
239. Хинчин А. Я., Учение Мизеса о вероятностях и принципы физической статистики, *Усп. физ. наук*, 9, № 2 (1929).
240. Хинчин А. Я., Zu Birkhoffs Lösung des Ergodenproblems, *Math. Ann.*, 107 (1933).
241. Хинчин А. Я., Zur Theorie der unbeschränkt teilbaren Verteilungs-gesetze, *Матем. сб.*, 2, № 44, 79—120 (1937).
242. Хинчин А. Я., Теория корреляции стационарных стохастических процессов, *Усп. мат. наук*, 5, 42—52 (1938).
243. Хинчин А. Я., Теория затухающих спонтанных эффектов, *Изв. АН СССР, сер. мат.*, 3, 313—322 (1938).
244. Хинчин А. Я., Основные теоремы теории информации, *Усп. матем. наук*, 11, № 1 (1956).
245. Хинчин А. Я., Частотная теория Р. Мизеса и современные идеи теории вероятностей, *Вопр. философии*, № 1, 2 (1961).
246. Ченцов Н. Н., Винеровские случайные поля от нескольких параметров, *ДАН СССР*, 106, 607—610 (1956).
247. Яглом А. М., О статистической обратимости броуновского движения, *Матем. сб.*, 24, 457—492 (1949).
248. Яглом А. М., Введение в теорию стационарных случайных функций, *Усп. мат. наук*, 8, № 5 (1952).
249. Яглом А. М., Корреляционная теория процессов со случайными стационарными приращениями, *Матем. сб.*, 37, 141—196 (1955).

О Г Л А В Л Е Н И Е

Предисловие редактора русского перевода	5
Предисловие автора	9
<i>Глава I.</i> Классическая механика частиц	13
<i>Глава II.</i> Обзор классической теории равновесных состояний	20
<i>Глава III.</i> Необратимость	25
<i>Глава IV.</i> Вязкость и теплопроводность газов	37
<i>Глава V.</i> Вязкость и теплопроводность жидкостей	47
<i>Глава VI.</i> Статистическая квантовая механика. Общая теория	57
<i>Глава VII.</i> Статистическая квантовая механика. Приложения	70
<i>Глава VIII.</i> Диссипативные системы	86
<i>Глава IX.</i> Вероятность	98
Л и т е р а т у р а	107
Дополнительная литература	112

Р. Айзеншиц
**СТАТИСТИЧЕСКАЯ
ТЕОРИЯ
НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ**

Редактор *В. Я. ФРИДМАН*
Художник *Л. Г. Ларский*
Художественный редактор *Н. В. Зотова*
Технический редактор *Е. С. Потапенкова*

Сдано в производство 26/II 1963 г.

Подписано к печати 22/VI 1963 г.

Бумага $84 \times 108^{1/32} = 2$ бум. л.

6,6 печ. л.

Уч.-изд. л. 5,8. Изд. № 20/0279

Цена 61 коп. Зак. 1189

**ИЗДАТЕЛЬСТВО
ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**
Москва, 1-й Рижский пер., 2

Типография № 2 им. Евг. Соколовой
УЦБ и ПП Ленсовнархоза
Ленинград, Измайловский пр., 29

616

