Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Г. А. Мартынов, Термодинамика и гидродинамика (статистическое обоснование). 2. Термодинамическое равновесие, *ТМФ*, 2003, том 134, номер 2, 325–336

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf153>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением
<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 3.85.7.115

26 апреля 2023 г., 14:19:17

ТЕРМОДИНАМИКА И ГИДРОДИНАМИКА (СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ) 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Показано, что в состоянии термодинамического равновесия иерархия ББГКИ вырождается в равновесную иерархию. Из последней, в свою очередь, могут быть получены как фундаментальная система уравнений, описывающая состояние вещества внутри корреляционной сферы радиуса $R \approx 10^{-7}$ см, так и каноническое распределение Гиббса, которое согласно существующим представлениям описывает состояние сразу всей макроскопической системы. Показано, что на самом деле распределение Гиббса также является локальным, т.е. описывает состояние вещества только внутри корреляционной сферы; в термостате, окружающем эту сферу, распределение Гиббса вырождается в константу. Утверждается, что оба указанных подхода эквивалентны друг другу.

Ключевые слова: равновесная иерархия ББГКИ, локальный подход, распределение Гиббса, уравнение Орнштейна–Цернике, корреляционная сфера, термостат.

1. ВВЕДЕНИЕ

В данной статье будет рассмотрено состояние термодинамического равновесия. Как и в предыдущей статье [1], теория строится на основе иерархии ББГКИ, т.е. в конечном счете на основе уравнений движения классической механики¹⁾. Цель работы — показать, что из иерархии ББГКИ могут быть получены все результаты равновесной статистической механики, а также проанализировать связь между глобальным подходом Гиббса и локальным подходом Орнштейна–Цернике (под глобальным я понимаю рассмотрение состояния сразу всей макроскопической системы, занимающей объем V , под локальным — рассмотрение свойств вещества внутри физически бесконечно малого объема $\delta V = 4\pi R^3/3$, где $R \approx 10^{-7}$ см — радиус корреляционной сферы).

¹⁾ Ссылки на формулы предыдущей статьи будут даваться в виде ([1]–(15)) (ссылка [1], формула (15)).

* Институт физической химии РАН, Москва, Россия. E-mail: gamartyn@mtu-net.ru

2. РАВНОВЕСНАЯ ИЕРАРХИЯ ББГКИ

Определим состояние термодинамического равновесия как такое состояние, при котором все функции распределения $G_{(l)}$, заданные соотношениями ([1]–(11))

$$G_i = e^{\omega_i}, \quad G_{1,\dots,l} = e^{\Omega_{1,\dots,l}} \prod_{i=1}^l G_i, \quad \Omega_1 \equiv 0, \quad (1)$$

и все термические потенциалы $\omega_{(l)}$, определяемые соотношениями ([1]–(15))

$$\begin{aligned} \Omega_{12} &= \omega_{12}, \\ \Omega_{123} &= (\omega_{12} + \omega_{13} + \omega_{23}) + \omega_{123} \quad \text{и т. д.}, \end{aligned} \quad (2)$$

не зависят от времени t ,

$$\frac{\partial \omega_{(1)}}{\partial t} = 0, \quad \frac{\partial \Omega_{(l)}}{\partial t} = 0, \quad l = 1, 2, \dots \quad (3)$$

В этом случае уравнения иерархии ББГКИ ([1]–(13))

$$\begin{aligned} \frac{\partial \omega_1}{\partial t} &= -\frac{\vec{p}_1}{m} \frac{\partial \omega_1}{\partial \vec{r}_1} - \vec{F}_1 \frac{\partial \omega_1}{\partial \vec{p}_1} - \frac{\partial \vec{F}_1}{\partial \vec{p}_1}, \\ \frac{\partial \Omega_{(l)}}{\partial t} &= -\sum_{i=1}^l \left\{ (\vec{F}_{(l)} - \vec{F}_i) \frac{\partial \omega_i}{\partial \vec{p}_i} + \frac{\vec{p}_i}{m} \frac{\partial \Omega_{(l)}}{\partial \vec{r}_i} + \vec{F}_{(l)} \frac{\partial \Omega_{(l)}}{\partial \vec{p}_i} + \frac{\partial (\vec{F}_{(l)} - \vec{F}_i)}{\partial \vec{p}_i} \right\}, \end{aligned} \quad (4)$$

в которых силы $\vec{F}_{(l)}$, действующие на частицы, определены как

$$\vec{F}_{1,\dots,l}^{(i)} = -\frac{\partial U_{1,\dots,l}}{\partial \vec{r}_i} - \rho_0 \int_V d\vec{r}_{l+1} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial \Phi_{i,l+1}}{\partial \vec{r}_i} \exp[\omega_{l+1} + (\Omega_{1,\dots,l+1} - \Omega_{1,\dots,l})] \frac{d\vec{p}_{l+1}}{P^3}, \quad (5)$$

принимают вид

$$\begin{aligned} \frac{\vec{p}_1}{m} \frac{\partial \omega_i}{\partial \vec{r}_1} + \vec{F}_1 \frac{\partial \omega_1}{\partial \vec{p}_1} + \frac{\partial \vec{F}_1}{\partial \vec{p}_1} &= 0, \\ \sum_{i=1}^l \left\{ (\vec{F}_{(l)} - \vec{F}_i) \frac{\partial \omega_i}{\partial \vec{p}_i} + \frac{\vec{p}_i}{m} \frac{\partial \Omega_{(l)}}{\partial \vec{r}_i} + \vec{F}_{(l)} \frac{\partial \Omega_{(l)}}{\partial \vec{p}_i} + \frac{\partial (\vec{F}_{(l)} - \vec{F}_i)}{\partial \vec{p}_i} \right\} &= 0. \end{aligned} \quad (6)$$

Эти уравнения инвариантны по отношению к одновременной замене импульсов $\vec{p}_i$ на $-\vec{p}_i$. Такая замена возможна лишь в том случае, когда все входящие в них функции зависят только от $\vec{p}^2 \equiv p_i^2$, т.е. когда

$$\omega_i = \omega(p_i^2), \quad \Omega_{(l)} = \Omega_{(l)}(p_i^2), \quad \vec{F}_{(l)} = \vec{F}_{(l)}(p_i^2) \quad (7)$$

(зависимость от координаты $\vec{r}_i$ мы здесь не указываем). Из условий (7) и формулы ([1]–(9))

$$m\rho(\vec{r}, t)\vec{v}(\vec{r}, t) = \rho_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \vec{p} G_{(1)} \frac{d\vec{p}}{P^3} \quad (8)$$

находим, что в состоянии термодинамического равновесия скорость движения жидкости $\vec{v} = 0$.

Поскольку $\partial(\dots)/\partial\vec{p}_i = 2\vec{p}_i[\partial(\dots)/\partial p_i^2]$, то уравнения (6) могут быть записаны в виде

$$\begin{aligned} \vec{p}_1 \left(\frac{1}{m} \frac{\partial \omega_1}{\partial \vec{r}_1} + 2\vec{F}_1 \frac{\partial \omega_1}{\partial p_1^2} + 2 \frac{\partial \vec{F}_1}{\partial p_1^2} \right) = 0, \\ \sum_{i=1}^l \vec{p}_i \left\{ 2(\vec{F}_{(l)} - \vec{F}_i) \frac{\partial \omega_i}{\partial p_i^2} + \frac{1}{m} \frac{\partial \Omega_{(l)}}{\partial \vec{r}_i} + 2\vec{F}_{(l)} \frac{\partial \Omega_{(l)}}{\partial p_i^2} + 2 \frac{\partial \vec{F}_{(l)}}{\partial p_i^2} \right\} = 0. \end{aligned} \quad (9)$$

Как известно, уравнения Гамильтона, лежащие в основе всей статистической механики, а также следующие из них уравнения неравновесной иерархии ББГКИ инвариантны относительно преобразования Галилея

$$\vec{r}' = \vec{r} + \frac{\vec{p}_0}{m}t, \quad \vec{p}' = \vec{p} + \vec{p}_0, \quad (10)$$

где $\vec{p}_0/m$ – произвольная скорость движения инерциальной системы координат. Очевидно, что инвариантными должны быть и уравнения равновесной иерархии (9), что возможно только при выполнении определенных условий.

Так как гамильтониан системы зависит от разности координат $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$, то инвариантность относительно преобразования координат во всех членах уравнений (9) выполняется автоматически. Сложнее обстоит дело с зависимостью от импульсов.

Заменяем в (9) импульсы $\vec{p}_i$ на $\vec{p}'_i - \vec{p}_0$. В результате все уравнения (9) принимают вид

$$\sum_i (\vec{p}'_i - \vec{p}_0) \{ \dots \} = 0. \quad (11)$$

Выбирая значения произвольной константы $\vec{p}_0$ таким образом, чтобы разности $\vec{p}'_i - \vec{p}_0$ поочередно обращались в нуль, обнаружим, что, ничего не меняя в системе по существу, мы тем не менее можем произвольно менять вид уравнений, определяющих состояние этой системы. Устранить этот артефакт можно, если предположить, что в (11) каждая из фигурных скобок равна нулю в отдельности,

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{m} \frac{\partial \omega_1}{\partial \vec{r}_1} + 2\vec{F}_1 \frac{\partial \omega_1}{\partial p_1^2} + 2 \frac{\partial \vec{F}_1}{\partial p_1^2} \right) = 0, \\ \left\{ 2(\vec{F}_{(l)} - \vec{F}_1) \frac{\partial \omega_1}{\partial p_1^2} + \frac{1}{m} \frac{\partial \Omega_{(l)}}{\partial \vec{r}_1} + 2\vec{F}_{(l)} \frac{\partial \Omega_{(l)}}{\partial p_1^2} + 2 \frac{\partial \vec{F}_{(l)}}{\partial p_1^2} \right\} = 0. \end{aligned} \quad (12)$$

Но так как входящие в (12) функции инвариантны относительно одновременных перестановок индексов i координат $\vec{r}_i$ и импульсов $\vec{p}_i$, то выполнение равенств (12) для $i = 1$ автоматически обеспечивает выполнение аналогичных равенств для всех $1 \leq i \leq l$.

Произвольная константа $\vec{p}_0$ входит в уравнения иерархии не только в виде множителей перед фигурными скобками, но и в выражения, стоящие внутри фигурных скобок. Эта зависимость также недопустима и должна быть устранена.

Поскольку силы входят в (12) в двух ипостасях – и как $\vec{F}_{(l)}(p^2)$, и как $\partial \vec{F}_{(l)} / \partial (p^2)$, то члены, содержащие силы, не будут зависеть от $\vec{p}_i$ (и тем самым от $\vec{p}_0$) только при условии, что

$$\frac{\partial \vec{F}_{(l)}}{\partial p_i^2} = 0, \quad \vec{F}_{(l)} = \vec{F}_{(l)}(r_{ij}). \quad (13)$$

Аналогичным образом можно показать, что

$$\frac{\partial \Omega_{(l)}}{\partial p_i^2} = 0, \quad \Omega_{(l)} = \Omega_{(l)}(r_{ij}). \quad (14)$$

Действительно, предположим, что $\partial \Omega_{(l)} / \partial p_i^2 = \Omega_{(l)}^{(0)}(r_{ij}) \neq 0$ и, следовательно, $\Omega_{(l)} = \Omega_{(l)}^{(0)} \sum_{i=1}^l p_i^2$. Подставляя это выражение под знак интеграла в формулу (5), определяющую силы, получим $\vec{F}_{(l)} = \vec{F}_{(l)}(p_i^2)$, что противоречит условию (13).

И, наконец, рассмотрим одночастичные термические потенциалы ω_i . Они по определению должны быть функциями p_i^2 , так как в противном случае все интегралы по импульсам разойдутся. Но зависимость ω_i от p_i^2 совместима с условием независимости всех входящих в (12) членов от импульсов только в том случае, когда $\partial \omega / \partial p^2 = \text{const}$. Ее удобно записать в виде

$$\frac{\partial \omega_i}{\partial p_i^2} = -\frac{1}{2m\theta(\vec{r}_i)},$$

где, вообще говоря, новая неизвестная $\theta(\vec{r})$ может быть функцией координаты $\vec{r}_i$. В результате получаем

$$\omega_1(\vec{r}_i, p_i^2) = \omega_1^*(\vec{r}_i) - \frac{p_i^2}{2m\theta(\vec{r}_i)} \quad (15)$$

(здесь знак минус перед вторым членом в правой части выбран для того, чтобы сходились интегралы по $\vec{p}$; при этом предполагается, что $\theta(\vec{r})$ всегда положительно). Однако поскольку первое уравнение (9), помимо $\partial \omega_1 / \partial p_1^2$, содержит еще и производные $\partial \omega_1 / \partial \vec{r}_1$, которые согласно условию инвариантности также не должны зависеть от $\vec{p}$, то необходимо потребовать, чтобы функция $\theta(\vec{r})$ не зависела ни от $\vec{p}$, ни от $\vec{r}$, т.е. чтобы

$$\theta(\vec{r}) = \theta = \text{const} > 0. \quad (16)$$

Подставляя найденное таким образом выражение (15) для ω_1 в условие нормировки

$$1 = \frac{1}{V P^3} \int G_{(1)} d\vec{r} d\vec{p} = \frac{1}{V P^3} \int e^{\omega_1} d\vec{r}_1 d\vec{p}_1 \quad (17)$$

и потребовав, чтобы все интегралы по импульсам обращались в единицу, найдем значение нормировочного импульса²⁾

$$P = \sqrt{2\pi m \theta}. \quad (18)$$

²⁾Состояние любой замкнутой изолированной системы с течением времени всегда стремится к равновесию. Поскольку величина нормировочного импульса P не зависит от t , то и в неравновесных системах должно выполняться равенство $P = \sqrt{2\pi m \theta}$.

Подставляя затем $G_{(1)} = \exp[\omega_{(1)}^*(\vec{r}) - p^2/2m\theta]$ в формулу ([1]–(10)), определяющую температуру $\theta(\vec{r}, t)$,

$$\frac{3}{2}\rho(\vec{r}, t)\theta(\vec{r}, t) = \rho_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(\vec{p} - m\vec{v}(r, t))^2}{2m} G_{(1)} \frac{d\vec{p}}{p^3}, \quad (19)$$

и учитывая, что в данном случае $\vec{v} = 0$, убеждаемся, что константа θ в (18) имеет смысл температуры, а равенство (16) означает условие постоянства температуры в равновесных системах.

Для определения функции $\omega_1^*(\vec{r})$ в (15) воспользуемся формулой ([1]–(8))

$$\rho(\vec{r}, t) = \rho_0 \int_{-\infty}^{+\infty} G_{(1)}(\vec{r}, \vec{p}, t) \frac{d\vec{p}}{p^3}, \quad (20)$$

из которой следует, что

$$\omega_1^* = \ln \frac{\rho(\vec{r})}{\rho_0}, \quad (21)$$

где ρ_0 – произвольная нормировочная константа. Таким образом, одночастичная функция распределения в состоянии равновесия имеет вид распределения Максвелла

$$G_{(1)} = e^{\omega_{(1)}} = \frac{\rho(\vec{r})}{\rho_0} e^{-p^2/(2m\theta)} \quad (22)$$

с дополнительным множителем перед экспонентой.

Подставляя $\omega_{(1)}$ из (22) в (12), получим окончательные выражения для равновесной иерархии ББГКИ

$$\begin{aligned} \theta \frac{\partial \ln \rho}{\partial \vec{r}_1} &= \vec{F}_{(1)}, & l &= 1, \\ \theta \frac{\partial \Omega_{(l)}}{\partial \vec{r}_i} &= \vec{F}_{(l)} - \vec{F}_{(1)}, & l &= 2, 3, \dots, \end{aligned} \quad (23)$$

в которых силы определяются формулами

$$\vec{F}_{(1)} = -\frac{\partial \Phi_i}{\partial \vec{r}_i} - \int_V \frac{\partial \Phi_{i,2}}{\partial \vec{r}_i} \rho(\vec{r}_2) e^{\Omega_{(2)}} d\vec{r}_2, \quad (24)$$

$$\vec{F}_{(l)} - \vec{F}_{(1)} = -\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^l \frac{\partial \Phi_{ij}}{\partial \vec{r}_i} - \int_V \frac{\partial \Phi_{i,l+1}}{\partial \vec{r}_i} \rho(\vec{r}_{l+1}) (e^{\Omega_{(l+1)} - \Omega_{(l)}} - 1) d\vec{r}_{l+1}. \quad (25)$$

В правой части второго уравнения (23) стоят потенциальные силы $\vec{F}_{(l)} - \vec{F}_{(1)}$, обусловленные взаимодействием частиц друг с другом (и с внешним полем). В левой же части (23) стоят выражения $\partial(\theta\Omega_{(l)})/\partial \vec{r}_i$, также имеющие размерность силы. Поскольку они пропорциональны кинетической энергии теплового движения частиц θ , их естественно трактовать как термические силы. Таким образом, из равновесной иерархии ББГКИ следует равенство нулю суммы всех сил, действующих на частицы системы, аналогично первому закону Ньютона.

Заметим теперь, что левые части уравнений (23) представляют собой полные производные функций ρ и $\Omega_{(l)}$. Легко показать, что эти уравнения имеют решение только тогда, когда их правые части также являются полными производными,

$$\vec{F}_{(l)} = \frac{\partial \theta \ln a_{(l)}}{\partial \vec{r}}, \quad (26)$$

где функции $a_{(l)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_l)$ могут быть найдены путем решения иерархии ББГКИ. Из (26) следует, что силы $\vec{F}_{(l)}$, действующие в равновесных системах, должны быть *консервативными*.

Если теперь подставить (26) в (23) и затем проинтегрировать по $\vec{r}_1$, получим выражение для l -частичного химического потенциала

$$\mu_{(l)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_l) = \theta \ln \rho_{(l)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_1) + U_{(l)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_l) + \theta \ln a_{(l)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_l) = \text{const} \quad (27)$$

(здесь l -частичная плотность вещества $\rho_{(l)} = \rho^l G_{(l)}$). Поэтому по аналогии с обычным термодинамическим коэффициентом активности $a(\vec{r})$ функции $a_{(l)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_l)$ естественно называть l -частичным коэффициентом активности. Так как равенства (27) должны быть справедливы и тогда, когда частицы разлетаются на бесконечность, то с помощью условия ослабления корреляций ([1]–(5)) легко показать, что

$$\mu_{(l)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_l) = l\mu = \text{const}, \quad (28)$$

где $\mu \equiv \mu_{(1)}$ – обычный (одночастичный) химический потенциал. При $l = N$, где N – полное число частиц в замкнутой изолированной системе, это равенство превращается в определение термодинамического потенциала $\Phi_{(N)} = N\mu$. Таким образом, *условие постоянства химического потенциала $\mu = \text{const}$ представляет собой необходимое условие существования решения равновесной иерархии ББГКИ*.

Если потенциал внешних сил $\Phi_{(1)} \equiv 0$, сила $\vec{F}_{(1)}$ также равна нулю из-за нечетности выражения, стоящего в (24) под знаком интеграла. В этом случае равновесная иерархия ББГКИ (23) принимает особенно простой вид

$$\rho = \text{const}, \quad \theta \frac{\partial \Omega_{(l)}}{\partial \vec{r}_i} = \vec{F}_{(l)}, \quad l = 2, 3, \dots \quad (29)$$

Отсюда следует, что при отсутствии внешних сил и заданных значениях ρ и θ равновесная система должна быть пространственно-однородной (однофазной). Последнее, однако, не исключает существования особых точек, точек фазового перехода первого рода, в которых одна и та же система уравнений (29) при одном и том же значении $\theta = \text{const}$ может иметь одновременно два или более решений с разными плотностями $\rho_i = \text{const}$. Такие решения предполагают одновременное существование нескольких пространственно-однородных фаз, разделенных резкой границей [2].

3. ФУНДАМЕНТАЛЬНАЯ СИСТЕМА УРАВНЕНИЙ

Заметим, во-первых, что поскольку частицы предполагаются непроницаемыми, то потенциалы Φ_{ij} должны стремиться к $+\infty$ при $r_{ij} \rightarrow 0$. Соответственно в точках $\vec{r}_{ij} = 0$ должны обращаться в бесконечность и все остальные члены иерархии. Однако эти бесконечности легко исключить, положив

$$\omega_{(2)} = \tilde{\Omega}_{(2)} - \frac{\Phi_{(2)}}{\theta}, \quad (30)$$

после чего уравнения иерархии (23) принимают вид

$$\frac{\partial \Omega_{(l)}^*}{\partial \vec{r}_1} = G_{(l)} \vec{F}_{(l)}^{\text{col}}, \quad \text{где} \quad G_{(l)} = \exp\left(-\frac{U_{(l)}}{\theta} + \Omega_{(l)}^*\right) \quad (31)$$

и $\vec{F}_{(l)}^{\text{col}}$ — коллективная компонента силы, описываемая интегральными членами в (24), (25) (в (31) $\tilde{\Omega}_{(2)} \equiv \Omega_{(2)}^*$). В результате подобного преобразования под знаком интегралов появляются функции Майера, $f_{ij} = e^{-\Phi_{ij}/\theta} - 1$, значения которых остаются конечными даже тогда, когда потенциал Φ_{ij} обращается в $+\infty$ (значения $\Phi_{ij} = -\infty$, соответствующие бесконечно сильному притяжению частиц, запрещены по определению). Разложим теперь все функции распределения в ряд по малому параметру, например, по плотности ρ или по корреляционному параметру λ (см. [3]). Полученные таким образом выражения для отдельных членов ряда могут быть последовательно проинтегрированы по $\vec{r}$. В результате этих преобразований все функции распределения окажутся выраженными через бесконечные ряды интегралов, под знаком которых стоят все возможные произведения функций Майера $f_{ij} = e^{-\Phi_{ij}/\theta} - 1$. Опуская знак суммы, запишем эти ряды в символическом виде $G_{(l)} = G_{(l)}[G_{(l)}, f_{(2)}]$. При этом все функции порядка $G_{(l+1)}$, стоящие в каждом уравнении иерархии ББГКИ под знаком интеграла, окажутся исключенными из выражений, определяющих $G_{(l)}$, а сама иерархия ББГКИ из системы зацепляющихся друг за друга уравнений превратится в систему не связанных между собой равенств, определяющих корреляционные функции $G_{(l)} = G_{(l)}[G_{(1)}, f_{(2)}]$. Наконец, исключая функции Майера с помощью соотношений

$$h = \exp\left(-\frac{\Phi_{(2)}}{\theta} + \tilde{\Omega}_{(2)}\right) - 1 = G_{(2)} - 1, \quad (32)$$

можно записать систему уравнений равновесной иерархии ББГКИ в виде $G_{(l)} = G_{(l)}[G_{(1)}, G_{(2)}]$. При этом первые два уравнения иерархии превратятся в систему двух интегральных уравнений, $G_{(1)} = G_{(1)}[G_{(1)}, G_{(2)}]$, $G_{(2)} = G_{(2)}[G_{(1)}, G_{(2)}]$. Решая их, можно найти $G_{(1)}, G_{(2)}$, после чего вычисление остальных $G_{(l)}$ сводится к взятию квадратур от известных функций $G_{(1)}, G_{(2)}$ подобно тому, как это было в случае разложения $G_{(l)}$ по функциям Майера (желающих более детально ознакомиться с этими преобразованиями отсылаем к оригиналу [3]).

Будем называть систему полученных таким образом уравнений фундаментальной. Она представляет собой условия постоянства одно- и двухчастичных химических потенциалов (см. [3]):

$$\theta \ln(\rho G_1) + \Phi_1 - \theta \rho \int_V G_2 C_{12}^{(1)} d\vec{r}_2 = \mu_1, \quad (33)$$

$$\mu_{12} - \mu_1 - \mu_2 = h_{12} - C_{12}^{(2)} - \rho \int_V G_3 C_{13}^{(2)} h_{32} d\vec{r}_3 = 0. \quad (34)$$

Здесь приняты следующие обозначения:

$$\mu_i = \theta \ln(\rho a_i) = \text{const} \quad (35)$$

— одночастичный химический потенциал, значение которого определяется в той части объема системы, в которой потенциал внешних сил $\Phi_{(1)} = 0$, a_i — термодинамический коэффициент активности,

$$C_{12}^{(1)} = h_{12} - \Omega_{12} - \frac{1}{2} h_{12} (\Omega_{12} + B_{12}^{(1)}), \quad (36)$$

$$C_{12}^{(2)} = h_{12} - \Omega_{12} + B_{12}^{(2)} \quad (37)$$

— прямые корреляционные функции первого и второго рода, $B^{(i)}$, $i = 1, 2$, — бридж-функционалы первого и второго рода; нижние индексы у всех функций указывают на номера частиц, от координат которых зависит данная функция (например, $h_{13} \equiv h(r_{13})$, где $r_{13} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_3|$).

Система фундаментальных уравнений (33), (34) является замкнутой только в том случае, когда известна зависимость $B_i = B_i(G_{(1)}, h)$. Соответствующие точные выражения непосредственно следуют из соотношений, с помощью которых эта система была получена из иерархии ББГКИ (см. [3]). Однако они слишком сложны для конкретных расчетов. Поэтому их обычно заменяют приближенными уравнениями замыкания. С помощью различных наводящих соображений для последних удастся получить выражения, позволяющие рассчитывать функции распределения с ошибкой не более $1 \div 2\%$ (см. [4]). Но на основе уравнения (34) можно сделать несколько важных заключений, не зависящих от конкретного вида бридж-функционала и от выбранных уравнений замыкания.

В случае пространственно-однородных (однофазных) газов и жидкостей, для которых $G_{(1)} \equiv 1$, первое уравнение системы превращается в определение логарифма коэффициента активности

$$\ln a = -\rho \int_V C_{12}^{(1)} d\vec{r}_2 = \text{const}. \quad (38)$$

В результате система двух фундаментальных уравнений (33), (34) вырождается в одноединственное уравнение Орнштейна–Зернике (ОЗ)

$$h(r_{12}) = C^{(2)}(r_{12}) + \rho \int_V C^{(2)}(r_{13}) h(|\vec{r}_2 - \vec{r}_3|) d\vec{r}_{13}. \quad (39)$$

Так как оно имеет вид свертки, его можно записать в виде

$$h(k) = \frac{C^{(2)}(k)}{1 - \rho C^{(2)}(k)}, \quad (40)$$

где $h(k)$, $C^{(2)}(k)$ – фурье-образы функций $h(r)$, $C^{(2)}(r)$, $\vec{k}$ – волновой вектор. Подставляя это выражение в обратное преобразование Фурье

$$h(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty h(k) \frac{\sin kr}{kr} k^2 dk = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty \frac{C^{(2)}(k)}{1 - \rho C^{(2)}(k)} \frac{\sin(kr)}{kr} k^2 dk$$

и вычисляя интеграл методом теории вычетов, получим [5]

$$h(r) = A \frac{e^{-\lambda_0 r}}{r} + \sum_{j=1}^{\infty} \left[B_j \frac{e^{-\lambda_j r}}{r} \sin(\mu_j r) + C_j \frac{e^{-\lambda_j r}}{r} \cos(\mu_j r) \right]. \quad (41)$$

Обозначим через $z_j = \lambda_j + i\mu_j$ корни трансцендентного уравнения

$$1 = 4\pi \int_0^\infty C^{(2)}(r) \frac{\text{sh}(z_j r)}{z_j r} r^2 dr. \quad (42)$$

Амплитуда A записывается как

$$A = \frac{\lambda_0^2}{2(2\pi\rho)^2 \int_0^\infty C^{(2)}(r) \left[\text{ch}(\lambda_0 r) - \frac{\text{sh}(\lambda_0 r)}{\lambda_0 r} \right] r^2 dr} \quad (43)$$

(аналогичные выражения можно получить и для амплитуд B_j , C_j). Из (41) следует, что возмущение среды h в точке $\vec{r}_2$, обусловленное появлением частицы 1 в точке $\vec{r}_1$, на больших расстояниях убывает по закону

$$h(r_{12}) \approx -\frac{\Phi_{12}}{\theta} + A \frac{e^{-\lambda r_{12}}}{r_{12}} \approx \frac{B^6}{r_{12}^6} + A \frac{e^{-\lambda r_{12}}}{r_{12}} \rightarrow 0 \quad \text{при } r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \rightarrow \infty \quad (44)$$

(здесь мы учли, что, как правило, потенциал $\Phi(r) \rightarrow B/r^6$ при $r \rightarrow \infty$). Конкретные расчеты показывают, что в большинстве случаев константы B и $1/\lambda$ в (44) приблизительно равны диаметру частиц σ (исключение – критическая точка). Поэтому с хорошей степенью точности можно считать, что возмущение $h(r_{12})$ исчезает уже на расстояниях $R = k\sigma$, где $k = 5 \div 10$. Поскольку для простых молекул $\sigma \approx (1 \div 3) \cdot 10^{-8}$ см, радиус корреляционной сферы R , внутри которой h отлично от нуля, по порядку величины оказывается равным нескольким нанометрам. Именно этот факт и делает статистическую механику *локальной* теорией. Последнее означает, что *все* полученные в ней результаты основаны на рассмотрении поведения вещества внутри корреляционной сферы. Однако последнее утверждение, казалось бы, противоречит широко распространенному мнению, согласно которому в основе равновесной статистической механики лежит *глобальное* распределение Гиббса, описывающее состояние сразу всей макроскопической системы. Покажем, что это мнение ошибочно: на самом деле распределение Гиббса также является локальным.

4. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГИББСА

Поскольку функции $\Omega_{(l)}$ связаны с термическими потенциалами $\omega_{(l)}$ соотношениями (2), равновесную иерархию ББГКИ можно записать в виде

$$\begin{aligned}\theta \frac{\partial \omega_1}{\partial \vec{r}_1} &= \vec{F}_1, \\ \theta \frac{\partial \omega_{12}}{\partial \vec{r}_1} &= \vec{F}_{12} - \vec{F}_1, \\ \theta \frac{\partial \omega_{123}}{\partial \vec{r}_1} &= \vec{F}_{123} - (\vec{F}_{12} + \vec{F}_{13}) + \vec{F}_1\end{aligned}\quad (45)$$

и т.д. В свою очередь, термические потенциалы $\omega_{(l)}(r_{ij})$ должны удовлетворять условию ослабления корреляций, т.е. стремиться к нулю при $r_{ij} \rightarrow \infty$ ([1]–(20)). Для простоты будем считать, что это происходит при $r > R$. На этих расстояниях все левые части (45) должны обратиться в нуль. В результате из первого уравнения (45) найдем, что $\vec{F}_1 = 0$, из второго – что $\vec{F}_{12} = 0$ и т.д. Таким образом, вне корреляционной сферы все силы $\vec{F}_{(1), \dots, l}$, действующие на частицу 1 со стороны частиц, расположенных *вне* корреляционной сферы, равны нулю. Так как по определению $\vec{F}_{(l)} = -\partial U_{(l)} / \partial \vec{r}_1 + \vec{F}_{(l)}^{\text{col}}$ и в этом случае $\partial U_{(l)} / \partial \vec{r}_1 = \sum_{j=2}^l \partial \Phi_{1j} / \partial \vec{r}_1 = 0$, то из условия $\vec{F}_{(l)} = 0$ при $r_{ij} > R$ следует, что

$$\vec{F}_{(l)}^{\text{col}} = 0 \quad \text{при} \quad r_{ij} > R. \quad (46)$$

Посмотрим теперь, что происходит тогда, когда все $r_{ij} < R$. Запишем иерархию ББГКИ в виде

$$\frac{\partial \Omega_{(l)}^*}{\partial \vec{r}_1} = G_{(l)} \vec{F}_{(l)}^{\text{col}} \quad \text{при} \quad G_{(l)} = \exp\left(-\frac{U_{(l)}}{\theta} + \Omega_{(l)}^*\right).$$

При $r_{ij} < R$ стоящие в правой части этих уравнений коллективные силы $\vec{F}_{(l)}^{\text{col}}$, конечно, отличны от нуля. Предположим, что при плотной упаковке корреляционная сфера вмещает N_0 частиц. Если $l < N_0$, то очевидно, что функции распределения также отличны от нуля, $G_{(l)} \geq 0$. Соответственно отличны от нуля и функции $\Omega_{(l)}^*$. Но если $l > N_0$, то $\nu = l - N_0$ частиц уже не может проникнуть внутрь корреляционной сферы. Вероятность такого события равна нулю, из-за того что для “избыточных” частиц потенциал $\Phi_{(2)}(r) = +\infty$ при $r < R$. В результате при $l > N_0$ и $r_{ij} < R$ функции распределения обращаются в нуль и соответственно в нуль обращаются все $\Omega_{(l)}^*$ с $l > N_0$, а соответствующие им функции распределения $G_{(l)}$ принимают вид канонического распределения Гиббса

$$G_{(l)} \sim e^{-U_{(l)}/\theta} \quad \text{при} \quad N_0 < l \leq N, \quad (47)$$

где N – полное число частиц в макроскопической системе. Таким образом, каноническое распределение Гиббса является общим решением равновесной ББГКИ для всех “больших” групп частиц, удовлетворяющих условию $l > N_0$. При этом “избыточные” частицы $\nu = l - N_0 > 0$ образуют термостат, состояние которого никак не влияет на распределение частиц внутри корреляционной сферы, а значит, и на все макроскопические

параметры вещества, потому что силы, действующие со стороны термостата на частицы внутри корреляционной сферы, равны нулю. Таким образом, распределение Гиббса описывает состояние системы, состоящей из корреляционной сферы и окружающего ее термостата. Чтобы убедиться в этом, продифференцируем (47) по координате частицы 1 и учтем, что

$$U_{(l)} = \sum_{i=2}^l \Phi_{1i} + \left\{ \sum_{i=3}^l \Phi_{2i} + \sum_{i=3}^l \Phi_{3i} + \dots + \Phi_{l-1,l} \right\}. \quad (48)$$

При дифференцировании выражение, стоящее в фигурных скобках, исчезнет, так как оно не зависит от $\vec{r}_1$. В результате получим

$$\frac{\partial G_{(l)}}{\partial \vec{r}_1} \sim -\frac{1}{\theta} \sum_{i=2}^l \frac{\partial \Phi_{1i}}{\partial \vec{r}_1} G_{(l)}. \quad (49)$$

Если частица i находится на расстоянии $r_{1i} > R$ от частицы 1, то соответствующий ей потенциал Φ_{1i} обращается в нуль и выпадает из суммы (49). Если же вообще все частицы данной группы находятся вне корреляционной сферы, то правая часть (49) обращается в нуль тождественно, в результате чего функция $G_{(l)}$ при $r > R$ превращается в константу. Поэтому при $l > N_0$ можно сколько угодно наращивать объем и число частиц в системе, не нарушая при этом условия баланса сил, действующих на частицу 1, и как следствие ничего не меняя внутри самой корреляционной сферы. В частности, можно отождествить V и N с макроскопическими параметрами системы. А так как рассматриваемая нами система по определению является замкнутой и изолированной от окружающей среды, то ее полная энергия $E_N = (3/2)\theta + \sum_{i,j=1}^N \Phi_{ij}$ должна быть раз и навсегда заданной константой. Очевидно, что в этом случае каноническое распределение Гиббса (49) превращается в микроканоническое распределение.

Естественно возникает вопрос: как связано распределение Гиббса с полученной выше фундаментальной системой уравнений? Мы видели, что возмущение, вызываемое данной частицей, убывает с расстоянием экспоненциально. Поэтому формально оно отлично от нуля не только при $r < R$, но и при любых конечных r . Чтобы учесть этот эффект и тем самым сделать теорию математически безупречной, необходимо рассмотреть бесконечно большую группу, состоящую из $l = \infty$ частиц (не путать этот переход с переходом к термодинамическому пределу [1]–(22)). Предполагается, что во всех приведенных выше формулах переход к термодинамическому пределу уже совершен). После этого можно разложить распределение Гиббса в ряд по степеням плотности и заново пересуммировать получившиеся выражения. В результате, как было показано Морита и Хироике [6], мы получим фундаментальную систему уравнений (33), (34), которая, по существу, представляет собой то же распределение Гиббса, но записанное в виде системы интегральных уравнений для функций $G_{(1)}$ и $G_{(2)}$. Таким образом, оба подхода эквивалентны друг другу. Однако каждый из них имеет свои преимущества: распределение Гиббса удобнее для вывода формул термодинамики и для численных расчетов, проводимых методом Монте-Карло [7]; фундаментальная же система уравнений более пригодна для описания фазовых переходов, кулоновских систем и т.д.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итоги, можно сделать следующие выводы.

1. Показано, что в предположении независимости функций распределения от времени из неравновесной иерархии ББГКИ может быть получена равновесная иерархия ББГКИ.

2. Без потери общности равновесная иерархия ББГКИ для l -частичных функций распределения $G_{(l)}$, $l = 1, 2, \dots, \infty$, может быть преобразована в фундаментальную систему двух интегральных уравнений для $G_{(1)}$ и $G_{(2)}$, представляющую собой условия постоянства одно- и двухчастичных химических потенциалов; в случае пространственно-однородных жидкостей эта система вырождается в одно уравнение Орнштейна–Зернике.

3. Из уравнения ОЦ следует, что вблизи каждой частицы возникает упорядоченная корреляционная сфера радиуса $R \approx 10^{-7}$ см, которая и определяет все макроскопические параметры вещества; вне корреляционной сферы находится термостат, в котором частицы движутся совершенно хаотично. При этом параметры термостата никак не влияют на макроскопические параметры системы.

4. Из равновесной иерархии ББГКИ также может быть получено каноническое распределение Гиббса, которое на самом деле также является локальным: оно описывает распределение плотности вещества внутри корреляционной сферы, погруженной в термостат. Так как внутри термостата распределение Гиббса обращается в константу, оно никак не влияет на корреляционную сферу. Показано, что фундаментальная система уравнений представляет собой то же распределение Гиббса, но записанное в виде системы интегральных уравнений.

Список литературы

- [1] Г. А. Мартынов. ТМФ. 2002. Т. 133. № 1. С. 121.
- [2] Г. А. Мартынов. УФН. 1999. Т. 169. С. 595.
- [3] G. A. Martynov. Fundamental Theory of Liquids. Adam Hilger: Bristol, 1992.
- [4] G. Sarkisov. J. Chem. Phys. 2001. V. 114. P. 1.
- [5] R. Evans, R. J. Leote de Carvalho, D. C. Hoye. J. Chem. Phys. 1994. V. 100. P. 591.
- [6] T. Morita, K. Hiroike. Progr. Theor. Phys. 1960. V. 23. P. 1003; 1960. V. 24. P. 317; 1961. V. 25. P. 537.
- [7] В. М. Замалин, Г. Э. Норман, В. С. Филинов. Метод Монте-Карло в статистической термодинамике. М.: Наука, 1977.

Поступила в редакцию 26.XI.2001 г.,
после доработки 19.II.2002 г.