Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Г. А. Мартынов, Статистическая теория равновесных флуктуаций, *ТМФ*, 2004, том 139, номер 2, 307–330

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf54>

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: 54.237.59.107

26 апреля 2023 г., 13:35:00

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАВНОВЕСНЫХ ФЛУКТУАЦИЙ

Путем анализа иерархии ББГКИ показано, что теория флуктуаций гидродинамических переменных (т.е. плотности жидкости, ее скорости и температуры) должна строиться на основе уравнений гидродинамики. Показано, что флуктуации гидродинамических переменных однозначно определяют флуктуации всех остальных термодинамических параметров жидкости (давления, энтропии, внутренней энергии и т.д.). Определен спектральный состав флуктуационных волн гидродинамических переменных, рассчитаны их амплитуды и найдено дисперсионное уравнение, устанавливающее связь между фазовой скоростью перемещения волны флуктуации и ее частотой. Объяснены эффекты возникновения фликкер-шума и потери устойчивости на кривых фазовых равновесий первого рода. Проанализирован процесс затухания флуктуаций и показано, что он порождает эффект рассеяния Мандельштама–Бриллюэна. Проведено сравнение полученных результатов с существующими теориями флуктуаций.

Ключевые слова: иерархия ББГКИ, флуктуации, термодинамическое равновесие, фазовые переходы первого рода, рассеяние Мандельштама–Бриллюэна.

1. ВВЕДЕНИЕ

Настоящее сообщение продолжает серию статей по обоснованию статистической механики, термодинамики и гидродинамики [1]–[4]. Здесь мы рассмотрим один из разделов статистической механики – теорию флуктуаций. При этом нам понадобятся некоторые результаты, полученные в предыдущих работах. Напомним их.

А. Любой флюид (т.е. жидкость или газ) состоит из корреляционной сферы радиуса $R \approx 10^{-7}$ см, погруженной в бесконечный (по микроскопическим размерам) термостат. Между ними существует принципиальное различие: состояние вещества в корреляционной сфере детерминировано, в термостате всегда царит хаос. Как было показано в работах [2]–[4], все макроскопические параметры жидкости определяются только тем, что происходит внутри корреляционной сферы; состояние термостата на макроскопические параметры не влияет, поскольку в нем все l -частичные функции распределения

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

тождественно равны единице, $G_{(l)} \equiv 1$ (последнее в равной степени относится и к каноническому распределению Гиббса, которое также обращается в единицу вне корреляционной сферы [2]).

Б. Все макроскопические параметры вещества должны быть разделены на две группы: гидродинамические и термодинамические параметры. К первым относятся плотность вещества ρ , скорость движения жидкости $\vec{v}$ и температура θ . Их значения определяются локальными законами сохранения массы, импульса и энергии, записанными в виде уравнений гидродинамики (и диффузии). В отличие от этого термодинамические параметры могут быть найдены только путем решения уравнений равновесной иерархии ББГКИ, в которые гидродинамические переменные ρ и θ входят в виде буквенных параметров. Подобное деление является следствием условий ослабления корреляций, которые накладывают ограничения только на *старшие* функции распределения $G_{(l)}$ с номерами $l = 2, 3, \dots$, оставляя в то же время произвольными одночастичные функции распределения $G_{(1)}$. А так как одночастичные функции входят во все уравнения иерархии, без них решение уравнений иерархии оказывается невозможным. Но чтобы определить эти функции, необходимо наложить на уравнения дополнительные ограничения. Роль последних играют формулы (6) настоящей работы, устанавливающие связь между одночастичной функцией распределения и гидродинамическими переменными. Однако для того чтобы эти формулы превратились в условия, налагаемые на $G_{(1)}$, необходимо считать, что стоящие в их левой части функции $\rho(\vec{q}, t)$, $\vec{v}(\vec{q}, t)$, $\theta(\vec{q}, t)$ ($\vec{q}$ – координата точки наблюдения, t – время) известны. Рассчитать же эти функции можно только с помощью уравнений гидродинамики, другого способа не существует. В результате одночастичные функции оказываются тем “мостом”, который связывает макроскопическое состояние системы, описываемое уравнениями гидродинамики, с микроскопическим состоянием, описываемым уравнениями иерархии ББГКИ. Возникшее в результате этого деление всех параметров вещества на два класса – гидродинамические переменные и термодинамические параметры – проходит красной нитью через всю теорию. Очевидно, что оно существенно отличается от принятого в термодинамике деления макроскопических характеристик системы на интенсивные и экстенсивные.

Перечисленные выше результаты требуют пересмотра некоторых положений современной теории флуктуаций хотя бы потому, что последняя опирается на гипотезу, согласно которой *все* макроскопические параметры вещества равноправны и, следовательно, их флуктуации можно рассчитывать с помощью одного и того же метода (например, с помощью термодинамического подхода [5]). В то же время из утверждения Б следует, что теория флуктуаций должна строиться по отдельности для гидродинамических и термодинамических параметров хотя бы потому, что их значения определяются разными уравнениями. И, как мы увидим, построение такой теории невозможно без учета утверждения А.

В настоящей работе мы ограничимся рассмотрением флуктуаций в термодинамически равновесных системах; флуктуации, возникающие в потоке и приводящие к возник-

новению турбулентности, будут изучены в отдельной публикации.

В термодинамически равновесных системах *амплитуды* флуктуаций в среднем не зависят от времени. Поэтому их можно рассчитать, оставаясь в рамках равновесной теории. В то же время *спектр* флуктуаций (т.е. зависимость их амплитуды от частоты) может быть определен только в результате анализа динамики процесса. При этом надо иметь в виду, что эта динамика для длинноволновых и коротковолновых флуктуаций различна. В дальнейшем нас будут интересовать только макроскопические флуктуации, характерная длина которых много больше радиуса корреляционной сферы. Их динамика, как и динамика любого макроскопического процесса, описывается уравнениями гидродинамики. Рассмотрение же коротковолновых флуктуаций, например колебательных спектров молекул, лежит за границами применимости статистической механики и термодинамики, так как их частота обычно превосходит 10^{12}с^{-1} (см. [3]). При таких частотах в корреляционной сфере не успевает установиться локальное равновесие, малые параметры, по которым ведется разложение иерархии ББГКИ, становятся больше единицы и вся развитая в работах [2]–[4] теория оказывается неприемлемой.

Очевидно, что общая теория флуктуаций должна содержать как определение амплитуд, так и определение дисперсионного уравнения. Но этого мало. Флуктуации не только возникают, но и затухают с течением времени, причем процессы возникновения и затухания имеют разный физический смысл и описываются разными вариантами уравнений гидродинамики. Поэтому общая теория должна включать в себя также анализ процессов возникновения и затухания флуктуаций по отдельности. Все эти аспекты теории мы рассмотрим в настоящей статье.

2. ДИСПЕРСИЯ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ПЕРЕМЕННЫХ

Начнем с рассмотрения флуктуаций гидродинамических переменных $\rho(\vec{q}, t)$, $\vec{v}(\vec{q}, t)$, $\theta(\vec{q}, t)$. В тех случаях, когда это не может вызвать недоразумения, будем для простоты обозначать группу гидродинамических переменных одной буквой $g(\vec{q}, t)$. Очевидно, что в случае равновесных систем их мгновенные значения можно записать в виде

$$g(\vec{q}, t) = g_{(0)} + \delta g(\vec{q}, t), \quad (1)$$

где

$$g_{(0)} = \lim_{\substack{V \rightarrow \infty \\ T \rightarrow \infty}} \frac{1}{V} \int_V d\vec{q} \frac{1}{T} \int_0^T g(\vec{q}, t) dt = \text{const} \quad (2)$$

– среднее значение флуктуирующего параметра, а $\delta g(\vec{q}, t)$ – случайное отклонение данной величины от ее среднего значения, которое, очевидно, должно удовлетворять условиям

$$\overline{\delta g_{(0)}(\vec{q}, t)} = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \int_V \delta g(\vec{q}, t) d\vec{q} = 0, \quad \overline{\delta g(\vec{q}, t)} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \delta g(\vec{q}, t) dt = 0. \quad (3)$$

Кроме того, будем считать, что флуктуации гидродинамических переменных достаточно малы:

$$\delta g \ll g_{(0)}. \quad (4)$$

Так как в состоянии равновесия средняя скорость течения жидкости $\vec{v}_{(0)} = 0$, то в этом случае вместо соотношения (4) условием малости будет неравенство $\delta v \ll c_s$, где c_s – скорость звука при нулевой частоте или, что практически то же самое, средняя скорость теплового движения частиц.

Перенос $g_{(0)}$ в (1) справа налево, возводя получившееся выражение в квадрат и взяв от него среднее по $\vec{q}$ и t , получим выражение для дисперсии

$$D_g^2 = \overline{g^2} - \bar{g}_{(0)}^2 = \overline{\delta g^2}. \quad (5)$$

Начнем с вычисления дисперсии по формуле $D_g^2 = \overline{g^2} - \bar{g}_{(0)}^2$. По определению гидродинамические переменные связаны с одночастичной функцией распределения $G_{(1)} = G_{(1)}(\vec{q}, \vec{p}, t)$ соотношениями (см. формулы (8)–(10) работы [1])

$$\begin{aligned} \rho(\vec{q}, t) &= \rho_0 \int_V G_{(1)}(\vec{q}, \vec{p}, t) \frac{d\vec{p}}{P^3}, \\ m\rho(\vec{q}, t)\vec{v}(\vec{q}, t) &= \rho_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \vec{p} G_{(1)}(\vec{q}, \vec{p}, t) \frac{d\vec{p}}{P^3}, \\ \frac{3}{2}\rho(\vec{q}, t)\theta(\vec{q}, t) &= \rho_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\vec{p}^2}{2m} G_{(1)}(\vec{q}, \vec{p}, t) \frac{d\vec{p}}{P^3}, \end{aligned} \quad (6)$$

где $\rho_{(0)} = N/V$ – средняя по всему объему замкнутой изолированной системы V плотность числа частиц, N – полное число частиц в системе, $\vec{p}$ – импульс частиц, $P = \sqrt{2\pi m\theta}$ – нормировочный импульс, m – масса частиц, $\theta = k_B T$ – температура и $\vec{q}$ – макроскопическая координата точки наблюдения. Считая флуктуации гидродинамических переменных в среднем независимыми друг от друга, можно положить $\rho(\vec{q}, t) = \rho_0 + \delta\rho \approx \rho_0$, после чего формулы (6) примут вид

$$1 = \int_V G_{(1)}(\vec{q}, \vec{p}, t) \frac{d\vec{p}}{P^3}, \quad (7)$$

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

$$\theta(\vec{q}, t) = \frac{1}{3m} \int_{-\infty}^{+\infty} p^2 G_{(1)}(\vec{q}, \vec{p}, t) \frac{d\vec{p}}{P^3}. \quad (9)$$

Формула (7) имеет смысл условия нормировки, поэтому она должна всегда удовлетворяться точно; остальные выражения можно взять за основу при вычислении дисперсии скорости течения жидкости и дисперсии температуры.

В развернутом виде формула (5) записывается как

$$D_g^2 = \overline{g^2} - \bar{g}^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\vec{p}}{P^3} \lim_{\substack{V \rightarrow \infty \\ T \rightarrow \infty}} \frac{1}{V} \int_V d\vec{q} \frac{1}{T} \int_0^T g^2 G_{(1)} dt - \\ - \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\vec{p}}{P^3} \lim_{\substack{V \rightarrow \infty \\ T \rightarrow \infty}} \frac{1}{V} \int_V d\vec{q} \frac{1}{T} \int_0^T g G_{(1)} dt \right]^2. \quad (10)$$

Входящую в это выражение одночастичную функцию распределения $G_{(1)}$ по аналогии с (1)–(3) можно положить равной

$$G_{(1)}(\vec{q}, \vec{p}, t) = G_{(1)}^{(0)}(p^2) + \delta G_{(1)}(\vec{q}, \vec{p}, t), \quad (11)$$

где

$$G_{(1)}^{(0)}(p^2) = \lim_{\substack{V \rightarrow \infty \\ T \rightarrow \infty}} \frac{1}{V} \int_V d\vec{q} \frac{1}{T} \int_0^T G_{(1)}(\vec{q}, \vec{p}, t) dt \quad (12)$$

и

$$\overline{\delta G_{(1)}(\vec{p}, t)} = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \int_V \delta G_{(1)}(\vec{q}, \vec{p}, t) d\vec{q} = 0, \\ \overline{\delta G_{(1)}(\vec{q}, \vec{p})} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \delta G_{(1)}(\vec{q}, \vec{p}, t) dt = 0. \quad (13)$$

Здесь мы учли, что в состоянии термодинамического равновесия одночастичная функция распределения имеет вид распределения Максвелла $G_{(1)}^{(0)} = e^{-p^2/2m\theta}$, и на этом основании положили $G_{(1)} = G_{(1)}(p^2)$ (см. формулу (22) работы [2]).

Подставляя (11) в (10) и учитывая, что согласно (13) после усреднения по $\vec{q}$ и t все члены, содержащие флуктуации δg , обращаются в нуль, получим для определения дисперсии следующее простое выражение:

$$D_g^2 = \overline{g^2} - \bar{g}^2 = \int_0^{+\infty} g^2 G_{(1)}^{(0)} \frac{4\pi p^2 d\vec{p}}{P^3} - \left[\int_0^{+\infty} g G_{(1)}^{(0)} \frac{4\pi p^2 d\vec{p}}{P^3} \right]^2. \quad (14)$$

Подставляя сюда вместо g его значения $\vec{p}/m$ и $p^2/(3m)$ (см. формулы (8) и (9)) и учитывая, что $G_{(1)}^{(0)} = e^{-p^2/2m\theta}$, получим

$$D_v = \sqrt{\frac{3\theta_0}{m}}, \quad D_\theta = \theta_0 \sqrt{\frac{2}{3}}. \quad (15)$$

Столь подробный вывод этих выражений приведен потому, что, во-первых, формулы для дисперсии скорости в литературе нам обнаружить не удалось и, во-вторых, полученная выше формула для дисперсии температуры отличается от той, которая следует из термодинамической теории флуктуаций (т.е. от $D_\theta = \theta/\sqrt{c_V}$, где c_V – теплоемкость при постоянном объеме; см. [5]). Это расхождение мы обсудим ниже, здесь же приведем

без вывода известное выражение для дисперсии плотности, которое нам также понадобится в дальнейшем (см. [6]):

$$D_\rho = \rho_0 \sqrt{\theta_0 \rho_0 \kappa_\theta}, \quad (16)$$

где $\kappa_\theta = (1/\rho_0)(\partial\rho/\partial P)_\theta$ – изотермическая сжимаемость, P – давление. Это выражение получено с помощью большого канонического распределения, которое в термодинамическом пределе эквивалентно каноническому распределению (см. [6]). В свою очередь, каноническое распределение может быть преобразовано в формулы для одночастичной функции распределения (см. [7]). Поэтому формула (16), в сущности, получена тем же способом, что и формулы (15).

3. ДИСПЕРСИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

В отличие от гидродинамических переменных $g(\vec{q}, t)$, значения которых определяются одночастичной функцией распределения $G_{(1)}$, термодинамические параметры $a(\vec{q}, t)$ всегда имеют вид интегралов, берущихся от двухчастичной функции распределения

$$G_{(2)} = G_{(2)}[r_{12}, \vec{p}_1, \vec{p}_2; \rho(\vec{q}, t), \vec{v}(\vec{q}, t), \theta(\vec{q}, t)]. \quad (17)$$

Так, например, для потенциальной компоненты внутренней энергии одной частицы $e^{(\Phi)}$ имеем (см. формулу (23) работы [3])

$$\rho(\vec{q}, t) e^{(\Phi)}(\vec{q}, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\vec{p}_1 d\vec{p}_2}{P^6} \frac{1}{2} \rho_0^2 \int_V \Phi_{(2)}(r_{12}) G_{(2)}(\vec{r}_{12}, \vec{p}_1, \vec{p}_2; \rho, \vec{v}, \theta) d\vec{r}_{12}, \quad (18)$$

где $\Phi_{(2)}(r_{12})$ – потенциал парного взаимодействия частиц, находящихся на расстоянии $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ друг от друга. Аналогичное выражение можно написать и для потенциальной компоненты давления, теплоемкости и т. д.

В [3] было показано, что иерархия ББГКИ может быть использована для расчета макроскопических параметров вещества только после разложения всех функций распределения в ряд по малому параметру $\varepsilon = R/L \approx 10^{-8}$, где $R \approx 10^{-7}$ см – радиус корреляционной сферы, L – характерный макроскопический размер. Это дает

$$G_{(2)} = G_{(2)}^{(0)}[r_{12}, \vec{p}_1, \vec{p}_2; \rho(\vec{q}, t), \theta(\vec{q}, t)] + \varepsilon G_{(2)}^{(1)}[r_{12}, \vec{p}_1, \vec{p}_2; \rho(\vec{q}, t), \vec{v}(\vec{q}, t), \theta(\vec{q}, t)]. \quad (19)$$

Соответственно и все термодинамические параметры вещества, определяемые функцией $G_{(2)}$, также должны разлагаться в ряд по ε :

$$a[\rho(\vec{q}, t), \vec{v}(\vec{q}, t), \theta(\vec{q}, t)] = a_{(0)}[\rho(\vec{q}, t), \theta(\vec{q}, t)] + \varepsilon a_{(1)}[\rho(\vec{q}, t), \vec{v}(\vec{q}, t), \theta(\vec{q}, t)], \quad (20)$$

где $a_{(0)}$ – термодинамически равновесные значения параметра a . Так как параметр разложения $\varepsilon \lesssim 10^{-8}$ чрезвычайно мал, то практически всегда можно пренебречь членом $a_{(1)}$, положив

$$a = a_{(0)}[\rho(\vec{q}, t), \theta(\vec{q}, t)]. \quad (21)$$

Кроме того, с учетом (1) и (4) с точностью до членов порядка $\delta g^2 \approx 10^{-14}$ получим

$$\begin{aligned} a &= a_{(0)}(\rho_{(0)} + \delta\rho, \theta_{(0)} + \delta\theta) = \\ &= a_{(0)}(\rho_{(0)}, \theta_{(0)}) + \left(\frac{\partial a_{(0)}(\rho_0, \theta_0)}{\partial \rho} \right)_{\theta} \delta\rho + \left(\frac{\partial a_{(0)}(\rho_{(0)}, \theta_{(0)})}{\partial \theta} \right)_{\rho} \delta\theta, \end{aligned} \quad (22)$$

или

$$a - a_{(0)} = \delta a, \quad \delta a(\vec{q}, t) = \left(\frac{\partial a_{(0)}}{\partial \rho} \right)_{\theta} \delta\rho(\vec{q}, t) + \left(\frac{\partial a_{(0)}}{\partial \theta} \right)_{\rho} \delta\theta(\vec{q}, t). \quad (23)$$

Отсюда среднее значение $\overline{\delta a(\vec{q}, t)} = 0$, а дисперсия

$$D_a^2 = \overline{a^2} - \bar{a}^2 = \overline{\delta a^2}, \quad \overline{\delta a^2} = \left(\frac{\partial a_{(0)}}{\partial \rho} \right)_{\theta}^2 \overline{\delta \rho^2} + \left(\frac{\partial a_{(0)}}{\partial \theta} \right)_{\rho}^2 \overline{\delta \theta^2}. \quad (24)$$

Так как по определению $D_g^2 = \overline{\delta g^2}$ (см. (5)), то отсюда следует закон сложения дисперсий

$$D_a^2 = \left(\frac{\partial a_{(0)}}{\partial \rho} \right)_{\theta}^2 D_{\rho}^2 + \left(\frac{\partial a_{(0)}}{\partial \theta} \right)_{\rho}^2 D_{\theta}^2. \quad (25)$$

Таким образом, дисперсия любого термодинамического параметра однозначно определяется дисперсией гидродинамических переменных. С формальной точки зрения этот результат очевиден: если сами термодинамические параметры $a = a_{(0)}[\rho(\vec{q}, t), \theta(\vec{q}, t)]$ являются однозначной функцией ρ, θ , то их флуктуации $\delta a(\vec{q}, t)$ также должны однозначно определяться флуктуациями $\delta\rho, \delta\theta$, поскольку $\rho = \rho_0 + \delta\rho, \theta = \theta_0 + \delta\theta$. Если же подходить к трактовке (25) с физической точки зрения, то можно утверждать, что формула (23) является следствием законов сохранения массы, импульса и энергии. Очевидно, что эти законы не могут нарушаться ни при каких обстоятельствах, в том числе и в процессе флуктуаций. Но из законов сохранения следует, что значения флуктуаций $\delta\rho(\vec{q}, t), \delta\vec{v}(\vec{q}, t), \delta\theta(\vec{q}, t)$ в данной точке $(\vec{q}, t)$ взаимосвязаны, поскольку они являются решением одной и той же системы уравнений гидродинамики (после усреднения эта зависимость пропадает). Поэтому флуктуации термодинамических параметров могут происходить без нарушения законов сохранения только в том случае, когда их вид определяется формулой (23). И наоборот, предложение о том, что флуктуации термодинамических параметров $\delta a(\vec{q}, t)$ не зависят от флуктуаций гидродинамических переменных $\delta g(\vec{q}, t)$, приводит к противоречию с законами сохранения. Этот факт в теории флуктуаций до сих пор не учитывался.

4. ДИНАМИКА ЗАРОЖДЕНИЯ ФЛУКТУАЦИЙ

Как уже отмечалось, все равновесные параметры вещества определяются состоянием корреляционной сферы; вклад термостата в эти параметры равен нулю. Поэтому флуктуации макроскопических параметров (т.е. их отклонения от среднего) также

должны быть следствием процессов, происходящих внутри корреляционной сферы. Последние, в свою очередь, можно разделить на два типа: флуктуации частиц корреляционной сферы, сопровождающиеся нарушением локального равновесия в ней, и флуктуации, не нарушающие локального равновесия. Флуктуации первого типа мы рассматривать не будем, так как их описание лежит за пределом возможностей статистической механики, имеющей дело только с локально-равновесными системами. Флуктуации же второго типа подлежат статистическому рассмотрению.

К флуктуациям второго типа относятся длинноволновые флуктуации, характерная длина которых L намного превосходит радиус корреляционной сферы R . Они, конечно, не могут возникнуть внутри самой корреляционной сферы, размер которой чрезвычайно мал. Источником их может быть только термостат, размеры которого бесконечно велики по сравнению с размерами самой сферы. Поэтому в нем могут возникать флуктуации с характерной длиной $L \gg R$ и характерным периодом $T \gg \tau$, где $\tau \approx R/c_s \approx 10^{-12}$ с – характерное время установления термодинамического равновесия внутри корреляционной сферы ($c_s \approx 10^5$ см/с – скорость звука). Эти флуктуации, в свою очередь, воздействуют на корреляционную сферу, плавно меняя ее состояние. Но благодаря сформулированным выше неравенствам при этом в корреляционной сфере всегда будет успевать установиться локальное равновесие, параметры которого, однако, будут меняться в такт с изменением мгновенных значений флуктуирующих гидродинамических переменных, описывающих состояние термостата. Таким образом, флуктуации термостата играют роль своеобразной внешней силы, действующей на корреляционную сферу (плавность этого воздействия гарантируется неравенствами $L \gg R$, $T \gg \tau$). Поэтому первое, что мы должны сделать, – это ввести внешнюю силу в уравнения гидродинамики, которая при выводе этих уравнений в работе [3] была опущена.

Если восполнить указанный выше пробел, мы обнаружим, что внешняя сила не влияет на уравнение непрерывности

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\rho \frac{\partial v_\alpha}{\partial q_\alpha}, \quad (26)$$

но вносит определенную поправку в уравнение Навье–Стокса

$$\rho \frac{Dv_\alpha}{Dt} = -\rho \frac{\partial \Phi_{(1)}}{\partial q_\alpha} - P_\rho \frac{\partial \rho}{\partial q_\alpha} - P_\theta \frac{\partial \theta}{\partial q_\alpha} + \eta \Delta v_\alpha + \left(\xi + \frac{1}{3} \eta \right) \frac{\partial}{\partial q_\alpha} \left(\frac{\partial v_\beta}{\partial q_\beta} \right) \quad (27)$$

и в уравнение энергопроводности (обычно называемое уравнением теплопроводности)

$$\rho c_v \frac{D\theta}{Dt} - \frac{\theta P_\theta}{\rho} \frac{D\rho}{Dt} = -v_\alpha \frac{\partial \Phi_{(1)}}{\partial q_\alpha} + \lambda \Delta \theta - \chi \Delta \rho + \eta D_{\alpha\beta}^2 + \xi \left(\frac{\partial v_\beta}{\partial q_\beta} \right)^2. \quad (28)$$

Здесь $\Phi_{(1)}(\vec{q}, t)$ – потенциал внешней силы, оператор

$$\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + v_\alpha \frac{\partial}{\partial q_\alpha}, \quad (29)$$

производные давления

$$P_\rho = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_\theta, \quad P_\theta = \left(\frac{\partial P}{\partial \theta} \right)_\rho, \quad (30)$$

η , ξ – коэффициенты сдвиговой и объемной вязкости, λ , χ – коэффициенты теплопроводности и потенциалопроводности.

В случае флуктуаций, действующих со стороны термостата на корреляционную сферу, потенциал внешней силы $\Phi_{(1)}(\vec{q}, t)$ должен быть отождествлен с потенциалом случайной силы $\Psi(\vec{q}, t)$. Последний, в свою очередь, должен удовлетворять условиям

$$\Psi(\vec{q}, t) = \Psi_{(0)} + \delta\Psi(\vec{q}, t), \quad \Psi_{(0)} \equiv \overline{\Psi(\vec{q}, t)} \equiv 0, \quad \overline{\delta\Psi(\vec{q}, t)} = 0. \quad (31)$$

Смысл их очевиден: случайная сила *в среднем* не должна менять параметры термодинамического равновесия системы, которое, несмотря на флуктуации, в среднем остается неизменным.

Воспользуемся теперь условием малости флуктуаций (4). Опуская на этом основании все квадратичные (по δg) члены (26)–(28), получим систему линейных уравнений гидродинамики

$$\frac{\partial \delta \rho}{\partial t} = -\rho_0 \frac{\partial \delta v_\alpha}{\partial q_\alpha}, \quad (32)$$

$$m\rho_0 \frac{\partial \delta v_\alpha}{\partial t} = -\rho_0 \frac{\partial \delta \Psi}{\partial q_\alpha} - P_\rho^{(0)} \frac{\partial \delta \rho}{\partial q_\alpha} - P_\theta^{(0)} \frac{\partial \delta \theta}{\partial q_\alpha} + \eta \Delta \delta v_\alpha + \left(\xi + \frac{1}{3} \eta \right) \frac{\partial}{\partial q_\alpha} \left(\frac{\partial \delta v_\beta}{\partial q_\beta} \right), \quad (33)$$

$$\rho_0 c_V \frac{\partial \delta \theta}{\partial t} - \frac{\theta_0 P_\rho^{(0)}}{\rho_0} \frac{\partial \delta \rho}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 \delta \theta}{\partial q_\alpha^2} - \chi \frac{\partial^2 \delta \rho}{\partial q_\alpha^2}, \quad (34)$$

в которых индекс 0 указывает на то, что данная константа соответствует среднему по ансамблю значению данного термодинамического параметра, не меняющемуся в процессе флуктуаций. В уравнении энергопроводности (34) член с потенциалом случайной силы исчез потому, что в термодинамически равновесных системах он пропорционален произведению $\delta \vec{v} \cdot \delta \Psi$.

Наконец, действуя на (33) оператором $\partial/\partial q_\alpha$ и учитывая (32), получим систему двух уравнений для определения двух неизвестных $\delta \rho$ и $\delta \theta$

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial^2}{\partial t^2} - \left(\eta^* \frac{\partial}{\partial t} + P_\rho^* \right) \Delta \right] \delta \rho &= \Delta \Psi^* + P_\theta^* \Delta \delta \theta, \\ \left[g \frac{\partial}{\partial t} - b \Delta \right] \delta \rho &= \left[\frac{\partial}{\partial t} - a \Delta \right] \delta \theta, \end{aligned} \quad (35)$$

где

$$\begin{aligned} \eta^* &= \frac{1}{m\rho_0} \left(\xi + \frac{4}{3} \eta \right), & P_\rho^* &= \frac{P_\rho}{m}, & P_\theta^* &= \frac{P_\theta}{m}, & \Psi^* &= \frac{\rho_0 \Psi}{m}, \\ g &= \frac{\theta_0 P_\rho}{\rho_0^2 c_V}, & a &= \frac{\lambda}{\rho_0 c_V}, & b &= \frac{\chi}{\rho_0 c_V} \end{aligned} \quad (36)$$

(в дальнейшем индекс * опускаем).

Решение уравнений (32)–(34). Разложим случайную силу $\delta\Psi$ в интеграл Фурье и положим

$$\delta\Psi = \psi \sin(\omega t - \vec{k}\vec{q} + \varphi_k), \quad (37)$$

где φ_k – случайная фаза. Соответственно решение уравнений (35) также будем искать в виде незатухающих волн:

$$\begin{aligned} \delta\rho &= R_1 \sin(\omega t - \vec{k}\vec{q} + \varphi_k) + R_2 \cos(\omega t - \vec{k}\vec{q} + \varphi_k), \\ \delta\theta &= T_1 \sin(\omega t - \vec{k}\vec{q} + \varphi_k) + T_2 \cos(\omega t - \vec{k}\vec{q} + \varphi_k). \end{aligned} \quad (38)$$

В дальнейшем для простоты случайную фазу φ_k будем опускать всюду, где это не может привести к путанице. Подставляя (38) в уравнения (35), найдем после несложных, но довольно громоздких вычислений амплитуды

$$\begin{aligned} R_1 &= \frac{\psi}{c_s^2} \frac{\tilde{R}_1}{W}, & \tilde{R}_1 &= \Omega^2 (\tilde{c}_d^2 - \tilde{c}^2) + \tilde{c}^4 (\tilde{c}^2 - 1), \\ R_2 &= \frac{\psi}{c_s^2} \frac{\tilde{R}_2}{W}, & \tilde{R}_2 &= \Omega [\vartheta \Omega^2 + \tilde{c}^2 (1 + \vartheta \tilde{c}^2 - \tilde{c}_d^2)], \\ T_1 &= \frac{\psi}{c_s^2} \frac{\tilde{T}_1}{W}, & \tilde{T}_1 &= \Omega^2 \left[\vartheta \tilde{c}^2 \left(g - \frac{\chi}{\lambda} \right) - \frac{\chi}{\lambda} (\tilde{c}_d^2 - \tilde{c}^2) \right] + g \tilde{c}^4 (\tilde{c}^2 - 1), \\ T_2 &= \frac{\psi}{c_s^2} \frac{\tilde{T}_2}{W}, & \tilde{T}_2 &= \Omega \left\{ \frac{\chi}{\lambda} \vartheta \Omega^2 + \tilde{c}^2 \left[\vartheta g \tilde{c}^2 + (\tilde{c}^2 - \gamma^{-1}) \left(g - \frac{\chi}{\lambda} \right) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (39)$$

где безразмерные переменные

$$\begin{aligned} \Omega &= \frac{a\omega}{c_s^2}, & \tilde{c} &= \frac{c}{c_s}, & \tilde{c}_d &= \frac{c_d}{c_s}, & \vartheta &= \frac{\eta}{a}, & \gamma &= \frac{c_P}{c_V}, \\ W &= \vartheta^2 \Omega^4 + [\vartheta^2 \tilde{c}^4 - (\tilde{c}^2 - \tilde{c}_d^2)^2] \Omega^2 + \tilde{c}^4 (\tilde{c}^2 - 1)^2 \end{aligned} \quad (40)$$

и $c_s = \sqrt{\gamma P_\rho}$ – скорость звука при нулевой частоте, $c = \omega/k$ – скорость распространения волны флуктуаций, $c_d = \sqrt{(aP_\rho + bP_\theta)/a}$, $\gamma = c_P/c_V$, c_P – теплоемкость при постоянном давлении.

Полученные выражения содержат две неизвестные константы: амплитуду флуктуаций случайной силы ψ и фазовую скорость перемещения волны флуктуации $\tilde{c}$. Чтобы найти их, воспользуемся формулой (15) для дисперсии температуры и формулой (16) для дисперсии плотности. Поскольку дисперсия гидродинамических переменных D_g^2 определяется выражением (5), то

$$\frac{\rho_0^2 \theta_0}{c_s^2} \gamma = \overline{\delta \rho^2}, \quad \frac{2}{3} \theta_0^2 = \overline{\delta \theta^2} \quad (41)$$

(здесь мы учли, что $\kappa_\theta = \gamma/(\rho_0 \gamma P_\rho) = \gamma/(\rho_0 c_s^2)$). Чтобы найти $\overline{\delta \rho^2}$, воспользуемся формулой

$$\begin{aligned} \overline{\delta \rho^2} &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t [R_1^2 \sin^2(\omega t' - \vec{k} \vec{q}) + R_1 R_2 \sin 2(\omega t' - \vec{k} \vec{q}) + R_2^2 \cos^2(\omega t' - \vec{k} \vec{q})] dt' = \\ &= \frac{1}{2}(R_1^2 + R_2^2) = \frac{\psi^2}{2c_s^4 W^2}(\tilde{R}_1^2 + \tilde{R}_2^2) = \frac{\rho_0^2 \theta_0}{c_s^2} \gamma. \end{aligned} \quad (42)$$

Аналогичным образом для флуктуаций температуры находим

$$\overline{\delta \theta^2} = \frac{\psi^2}{2c_s^4 W^2}(\tilde{T}_1^2 + \tilde{T}_2^2) = \frac{2}{3} \theta_0^2. \quad (43)$$

Таким образом, для определения двух неизвестных $\psi, \tilde{c}$ мы получили систему двух уравнений

$$\frac{\rho_0^2 \theta_0}{c_s^2} \gamma = \frac{\psi^2}{2c_s^4 W^2} [\tilde{R}_1^2(\tilde{c}) + \tilde{R}_2^2(\tilde{c})], \quad \frac{2\theta_0^2}{3} = \frac{\psi^2}{2c_s^4 W^2} [\tilde{T}_1^2(\tilde{c}) + \tilde{T}_2^2(\tilde{c})]. \quad (44)$$

Разделив одно на другое, получим дисперсионное уравнение для определения зависимости скорости распространения флуктуационной волны $\tilde{c}$ от частоты Ω , вообще не содержащее ψ ,

$$A^2(\tilde{R}_1^2 + \tilde{R}_2^2) = \tilde{T}_1^2 + \tilde{T}_2^2, \quad (45)$$

где $A^2 = 2c_s^2 \theta_0 / (3\rho_0^2 \gamma)$. Найдя отсюда $\tilde{c} = \tilde{c}(\Omega)$, можно затем рассчитать амплитуду случайной силы $\psi = \psi(\Omega)$.

Теперь нам остается еще найти флуктуации скорости. С этой целью запишем $\delta \vec{v}$ в виде

$$\delta \vec{v} = V_{\rightarrow} \cdot \delta \vec{v}_{\rightarrow} + V_{\uparrow} \cdot \delta \vec{v}_{\uparrow},$$

где $\delta \vec{v}_{\rightarrow}$ — продольная компонента флуктуаций скорости, параллельная волновому вектору $\vec{k}$, и $\delta \vec{v}_{\uparrow}$ — поперечная компонента, перпендикулярная $\vec{k}$. Каждая из них определяется формулами, аналогичными (38):

$$\begin{aligned} \delta \vec{v}_{\rightarrow} &= V_{\rightarrow}^{(1)} \sin(\omega t - \vec{k} \vec{q}) + V_{\rightarrow}^{(2)} \cos(\omega t - \vec{k} \vec{q}), \\ \delta \vec{v}_{\uparrow} &= V_{\uparrow}^{(1)} \sin(\omega t - \vec{k} \vec{q}) + V_{\uparrow}^{(2)} \cos(\omega t - \vec{k} \vec{q}) \end{aligned} \quad (46)$$

(фазы опускаем). Подставляя (46) в уравнение непрерывности (32) и учитывая, что поперечная компонента $\delta \vec{v}_{\uparrow}$ не дает вклада в дивергенцию скорости, получим

$$V_{\rightarrow}^{(1)} = \frac{c R_1}{\rho}, \quad V_{\rightarrow}^{(2)} = \frac{c R_2}{\rho}, \quad (47)$$

где $c = \omega/k$ — фазовая скорость флуктуационной волны, а амплитуды плотности R_i заданы в (39). Чтобы найти компоненты поперечной составляющей, надо обратиться к линеаризованному уравнению Навье—Стокса (33) и воспользоваться выражением (15) для дисперсии скорости D_v . В результате мы получим довольно громоздкие выражения, которые здесь не приводим. Существенно, что учет флуктуаций скорости не меняет вида дисперсионного уравнения.

5. ФЛИККЕР-ШУМ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Рассмотрим сначала полученные выражения при $\Omega \rightarrow 0$. В этом случае в формулах (39) можно опустить все члены, пропорциональные Ω^2 и выше, что дает

$$\begin{aligned}\tilde{R}_1 &= \tilde{c}^4(\tilde{c}^2 - 1), & \tilde{R}_2 &= \Omega[\tilde{c}^2(1 + \vartheta\tilde{c}^2 - \tilde{c}_d^2)] = \Omega r, \\ \tilde{T}_1 &= g\tilde{c}^4(\tilde{c}^2 - 1), & \tilde{T}_2 &= \Omega\left\{\tilde{c}^2\left[\vartheta g\tilde{c}^2 + (\tilde{c}^2 - \gamma^{-1})\left(g - \frac{\chi}{\lambda}\right)\right]\right\} = \Omega t.\end{aligned}\quad (48)$$

Подставляя эти выражения в дисперсионное уравнение (45), получим

$$\Omega = \tilde{c}^4(\tilde{c}^2 - 1)\sqrt{\frac{g^2 - A^2}{A^2r^2 - t^2}}.$$

Так как в рассматриваемом нами пределе левая часть этого равенства стремится к нулю, то и правая его часть также должна стремиться к нулю. Это возможно только при скорости звука $\tilde{c} \rightarrow 1$, $c \rightarrow c_s$. Полагая на этом основании в (48) $\tilde{c} = 1$, получим

$$\begin{aligned}\Omega &= (\tilde{c}^2 - 1)B, & B &= \sqrt{\frac{g^2 - A^2}{A^2r^2 - t^2}}, \\ r &= 1 + \vartheta - \tilde{c}_d^2, & t &= \vartheta g + (1 - \gamma^{-1})\left(g - \frac{\chi}{\lambda}\right).\end{aligned}\quad (49)$$

И, наконец, поскольку в области малых частот $W = (\tilde{c}^2 - 1)^2$, амплитуды флуктуаций расходятся при $\Omega \rightarrow 0$ по закону

$$\begin{aligned}R_1 &= \frac{\psi}{c_s^2} \frac{B}{\Omega} \rightarrow \infty, & R_2 &= \frac{\psi}{c_s^2} \frac{Br}{\Omega} \rightarrow \infty, \\ T_1 &= \frac{\psi}{c_s^2} \frac{gB}{\Omega} \rightarrow \infty, & T_2 &= \frac{\psi}{c_s^2} \frac{Bt}{\Omega} \rightarrow \infty\end{aligned}\quad (50)$$

(константу ψ в этих выражениях легко определить из уравнений (44)). При этом, однако, надо иметь в виду, что с уменьшением частоты также неограниченно возрастает длина волны $l = 2\pi/k$. Как только она становится сопоставимой с размерами L всей макроскопической системы, полученное решение теряет силу, поскольку в этом случае приближение бесконечного объема системы V , использованное нами при решении уравнений гидродинамики, становится неприемлемым, так как необходим учет граничных условий.

В литературе эффект неограниченного возрастания амплитуды флуктуаций плотности при $\Omega \rightarrow 0$ получил название фликкер-шума. Он впервые был экспериментально установлен 60 лет тому назад во время исследований флуктуационных процессов в электронных лампах. Дальнейшие исследования показали, что спектр такого типа наблюдается во флуктуационных процессах самой различной природы. Из приведенных выше

соображений следует, что подобная зависимость универсальна, так как она является следствием законов сохранения. Имеются ли экспериментальные данные, подтверждающие наличие температурного фликкер-шума, нам неизвестно.

В полученных выше формулах мы неявно предполагали, что константа B является действительной величиной. Но для этого необходимо одновременное выполнение или двух прямых неравенств $g^2 > A^2$ и $A^2 > (t/r)^2$, или двух обратных неравенств $g^2 < A^2$, $A^2 < (t/r)^2$. С учетом известного термодинамического тождества $\theta P_\theta^2 / (\rho^2 P_\rho) = c_P - c_V$ первое из них сводится к простому выражению

$$\gamma - 1 > \frac{2}{3} c_V, \quad (51)$$

содержащему только термодинамические параметры вещества. Второе неравенство

$$\frac{2\theta_0 P_\rho}{3\rho_0^2} > \left[\frac{\lambda \vartheta g + (1 - \gamma^{-1})(\lambda g - \chi)}{\lambda(1 + \vartheta - \tilde{c}_d^2)} \right]^2 \quad (52)$$

помимо термодинамических параметров содержит также коэффициенты переноса. По всей вероятности, оно-то и определяет, является константа B действительной или мнимой.

Если B является мнимой величиной, незатухающие волны флуктуаций превращаются в экспоненциально нарастающие по амплитуде, что указывает на неустойчивость системы. Очевидно, что такая система не может долго оставаться в состоянии термодинамического равновесия – она из термодинамически равновесной (и, следовательно, устойчивой) превращается в метастабильную и неустойчивую. Происходит это тогда, когда одно из неравенств (51), (52) превращается в равенство. Последнее определяет вид кривых фазового равновесия первого рода $\rho = \rho(\theta)$ (напомню, что все входящие в эти формулы материальные константы являются функциями ρ и θ). Но возникающая при нарушении неравенств (51), (52) особенность является очень слабой – ей соответствует только одна бесконечная длина волны флуктуаций (зародыш бесконечного размера). С увеличением переохлаждения системы область неустойчивости (т.е. та область параметров, в которой константа B является мнимой) нарастает, область частот, в которой нарушаются неравенства, также увеличивается и система теряет устойчивость. Если оба неравенства (51), (52) одновременно превращаются в равенства, от них определяют на фазовой диаграмме уже не кривую фазового равновесия, а особую (критическую) точку с координатами ρ_c, θ_c .

Рассмотрим теперь область высоких частот. В этом случае из (39) следует, что

$$\tilde{R}_1 = (\tilde{c}_d^2 - \tilde{c}^2)\Omega^2, \quad \tilde{R}_2 = \vartheta\Omega^3, \quad \tilde{T}_1 = \left[\vartheta\tilde{c}^2 \left(g - \frac{\chi}{\lambda} \right) - \frac{\chi}{\lambda}(\tilde{c}_d^2 - \tilde{c}^2) \right] \Omega^2, \quad \tilde{T}_2 = \frac{\chi}{\lambda} \vartheta \Omega^3,$$

откуда

$$R_1, T_1 \sim \frac{1}{\Omega^2} \rightarrow 0, \quad R_2, T_2 \sim \frac{1}{\Omega} \rightarrow 0 \quad \text{при} \quad \Omega \rightarrow \infty.$$

Опуская на этом основании в дисперсионном уравнении (45) быстроубывающие члены $\tilde{R}_1, \tilde{T}_1$, получим уравнение для определения скорости звука при максимальных частотах

$$\tilde{c} = \tilde{c}_d \sqrt{\frac{2\chi}{(2 - \vartheta)\chi + \vartheta\lambda g}}. \quad (53)$$

Однако необходимо иметь в виду, что на самом деле частота не может возрастать до бесконечности, так как она должна удовлетворять неравенству $\omega < 10^{12} \text{ с}^{-1}$, ограничивающему область применимости статистической механики и гидродинамики. Поэтому, скорее всего, спектр обрывается при некотором конечном значении Ω_{max} . Соответственно и предельная скорость звука будет несколько больше приведенного здесь значения.

6. ДИНАМИКА ЗАТУХАНИЯ ФЛУКТУАЦИЙ

Если бы флуктуации плотности и температуры описывались формулами (38), (46) с фазой $\varphi_k = 0$, никаких отклонений от равновесия вообще не возникало бы, потому что в этом случае волны, движущиеся в противоположных направлениях и имеющие одинаковую амплитуду и частоту, взаимно гасили бы друг друга. Но так как каждая из них имеет свою *случайную* фазу, полное погашение становится невозможным. В результате взаимного (и случайного) наложения волн разной длины в разных точках системы и в разные моменты времени возникают реальные флуктуации плотности и температуры, имеющие макроскопические размеры (поскольку сами волны являются макроскопическими), но случайную форму и случайную амплитуду. С течением времени возникшие таким образом флуктуации (как, впрочем, и любые другие макроскопические возмущения) затухают по законам макроскопической физики. Только этот процесс и можно наблюдать в экспериментах по рассеянию света, виртуальные волны, суперпозиция которых порождает флуктуации, не наблюдаемы, так как возмущение среды, создаваемое каждой из них в отдельности, бесконечно мало.

Очевидно, что создание любых макроскопических возмущений в равновесной системе требует определенных затрат энергии. В случае флуктуаций эта энергия черпается из резервуара кинетической энергии частиц термостата, что неизбежно должно было бы сопровождаться понижением температуры вещества (напомним, что по определению температура имеет смысл средней кинетической энергии частиц). Однако, как мы знаем, в состоянии термодинамического равновесия никакого самопроизвольного понижения температуры замкнутой изолированной системы не происходит. Это означает, что в природе существует некий механизм возврата энергии в термостат. Он связан с диссипацией энергии в процессе затухания образовавшихся макроскопических флуктуаций. В результате в системе возникает замкнутый цикл “кинетическая энергия хаотического движения частиц $\Rightarrow$ кинетическая и потенциальная энергия макроскопических флуктуаций $\Rightarrow$ кинетическая энергия хаотического движения частиц”. Этот круговорот энергии происходит без каких-либо потерь, на что указывает тот факт, что температура равновесной системы *в среднем* остается неизменной. В предыдущих разделах

мы проанализировали первый этап этого процесса – возникновение флуктуаций; сейчас рассмотрим второй этап – диссипацию флуктуаций. С этой целью вернемся к линейным уравнениям гидродинамики (35).

Как и в случае любой системы линейных уравнений, их общее решение равно сумме частного решения уравнений с ненулевой правой частью и общего решения однородных уравнений. В нашем случае роль правой части играет заданный потенциал случайной силы $\Psi(\vec{q}, t)$, действующей со стороны термостата на корреляционную сферу и возбуждающей в ней незатухающие флуктуации. При рассмотрении же процесса релаксации макроскопических флуктуаций необходимо положить $\Psi(\vec{q}, t) = 0$, так как соответствующие члены будут второго порядка малости по $\Psi(\vec{q}, t)$ (влияние малой случайной силы на малую флуктуацию, возникшую под влиянием этой же силы). Но при этом, для того чтобы сделать постановку задачи однозначной, одновременно необходимо предположить, что в некоторый произвольный момент $t = T$ в системе уже существуют некая макроскопическая флуктуация плотности $\delta\rho(\vec{q}, T)$ и макроскопическая флуктуация температуры $\delta\theta(\vec{q}, T)$. Эти возмущения затем при $t = T + t' \rightarrow \infty$ релаксируют к состоянию равновесия, которому соответствуют значения $\delta\rho = \delta\theta = 0$. Отсюда следует, что процесс релаксации флуктуаций должен описываться уравнениями гидродинамики с нулевой правой частью и начальными условиями $\delta\rho(\vec{q}, T)$ и $\delta\theta(\vec{q}, T)$, отличными от нуля. К сожалению, определить конкретный вид начальных условий мы не можем в принципе, так как флуктуации имеют случайные, а значит, и непредсказуемые форму и амплитуду. Поэтому мы вынуждены ограничиться расчетом спектрального состава затухающих волн флуктуаций, используя при этом те формулы для амплитуд отдельных мод, которые были получены в предыдущих разделах.

Итак, будем решать уравнения (35) с $\Psi(\vec{q}, t) = 0$ и начальными условиями $\delta\rho(\vec{k}, T)$, $\delta\theta(\vec{k}, T) \neq 0$, где $\vec{k}$ – волновой вектор (в дальнейшем для простоты положим $T = 0$).

Поскольку начальные условия для уравнений (35) заданы в спектральной форме, мы вынуждены в такой же форме искать и само решение, что предопределяет использование преобразования Фурье. А так как при этом мы решаем задачу с начальными условиями, то для описания временной составляющей необходимо использовать преобразование Лапласа. Учитывая это, положим

$$L(f(\vec{r}, t)) = \int_0^\infty e^{-zt} dt \int_{-\infty}^{+\infty} f(\vec{q}, t) e^{i\vec{k}\vec{r}} d\vec{q}, \quad (54)$$

где $z = -i\omega$, ω – частота. Воздействуя оператором L на уравнения (35), получим

$$[z^2 + k^2(\eta z + P_\rho)]\delta\rho(z, k) + k^2 P_\theta \delta\theta(z, k) = \delta\rho(0, k) + \delta\theta(0, k)(z + \eta k^2), \quad (55)$$

$$(gz + bk^2)\delta\rho(z, k) - (z + ak^2)\delta\theta(z, k) = g\delta\rho(0, k) - \delta\theta(0, k). \quad (56)$$

Исключая $\delta\theta(z, k)$ из (55) с помощью (56), после несложных преобразований придем к выражению

$$\delta\rho(z, k) = \delta\rho(0, k) \frac{(z + \eta k^2)(z + ak^2) + gP_\theta k^2}{z^3 + z^2 k^2(a + \eta) + z k^2(P_S + k^2 a \eta) + k^4(aP_\rho + bP_\theta)}, \quad (57)$$

являющемуся точным решением исходных уравнений гидродинамики (здесь производная давления P по плотности ρ при постоянной энтропии S равна $P_S = \gamma P_\rho = c_s^2$).

Последующие выкладки удобнее производить в безразмерных переменных

$$K = \sqrt{a\eta} \frac{k}{c_0}, \quad Z = \frac{\sqrt{b\eta}}{c_0^2} z, \quad \beta = \frac{aP_\rho + bP_\theta}{c_0^2 \sqrt{a\eta}}, \quad \varepsilon = \frac{a + \eta}{\sqrt{a\eta}}, \quad (58)$$

где a – коэффициент температуропроводности, η – приведенная вязкость (см. (36)); коэффициент g был исключен из (57) с помощью соотношения $gP_\theta = (\gamma - 1)P_\rho = (\gamma - 1)c_0^2/\gamma$. В новых обозначениях (57) принимает вид

$$\delta\rho(Z, K) = \delta\rho(0, k) \frac{\sqrt{a\eta}}{c_0^2} \frac{Z^2 + ZK^2\varepsilon + K^2\gamma^{-1}(\gamma - 1) + K^4}{Z^3 + Z^2K^2\varepsilon + ZK^2(1 + K^2) + K^4\beta}. \quad (59)$$

Для того чтобы с помощью $\delta\rho(Z, K)$ найти $\delta\rho(t, K)$, необходимо совершить обратное преобразование Лапласа. Для этого нужно знаменатель в правой части (59) разложить на множители, положив

$$Z^3 + Z^2K^2\varepsilon + ZK^2(1 + K^2) + K^4\beta = (Z - Z_1)(Z - Z_2)(Z - Z_3). \quad (60)$$

После этого соотношение (59), определяющее $\delta\rho(Z, K)$, примет вид

$$\delta\rho(Z, K) = \delta\rho(0, K) \frac{\sqrt{a\eta}}{c_0^2} \left[\frac{\tilde{A}}{Z - Z_1} + \frac{\tilde{B}}{Z - Z_2} + \frac{\tilde{C}}{Z - Z_3} \right], \quad (61)$$

где

$$\tilde{A} = \frac{L + K^2\varepsilon Z_1 + Z_1^2}{(Z_1 - Z_2)(Z_1 - Z_3)}, \quad \tilde{B} = \frac{L + K^2\varepsilon Z_2 + Z_2^2}{(Z_2 - Z_1)(Z_2 - Z_3)}, \quad \tilde{C} = \frac{L + K^2\varepsilon Z_3 + Z_3^2}{(Z_3 - Z_1)(Z_3 - Z_2)} \quad (62)$$

и $L = K^2\gamma^{-1}(\gamma - 1) + K^4$. Совершая затем обратное преобразование Лапласа, получим

$$\delta\rho(\tilde{t}, K) = \delta\rho(0, K) \frac{\sqrt{a\eta}}{c_0^2} [\tilde{A}e^{Z_1\tilde{t}} + \tilde{B}e^{Z_2\tilde{t}} + \tilde{C}e^{Z_3\tilde{t}}], \quad (63)$$

где безразмерное время $\tilde{t} = c_0^2 t / \sqrt{a\eta}$. Так как кубическое уравнение, определяющее Z_i , имеет один действительный и два комплексных корня, то в (63) амплитуды $\tilde{A}$, $\tilde{B}$ и $\tilde{C}$ являются, вообще говоря, комплексными.

Теперь остается только определить корни Z_i кубического уравнения (60)

$$Z^3 + Z^2K^2\varepsilon + ZK^2(1 + K^2) + K^4\beta = 0, \quad (64)$$

от которых зависит конкретный вид решения (63). Полагая $Z = y - K^2\varepsilon/3$, получим для y уравнение $y^3 + 3\tilde{p}y + 2\tilde{q} = 0$, где

$$\tilde{p} = K^2p = \frac{1}{9}K^2[3 - K^2(\varepsilon^2 - 3)], \quad \tilde{q} = K^4q = \frac{1}{6}K^4\left[3\beta - \varepsilon + \varepsilon K^2\left(\frac{2}{9}\varepsilon^2 - 1\right)\right]. \quad (65)$$

После этого для определения корней можно воспользоваться формулой Кардано. Полагая

$$u = \sqrt[3]{\sqrt[2]{p^3 + K^2q^2} - Kq}, \quad w = \sqrt[3]{\sqrt[2]{p^3 + K^2q^2} + Kq} \quad (66)$$

и учитывая, что

$$y_1 = K(w - u), \quad y_{2,3} = \frac{1}{2}K(w - u) \pm i\frac{\sqrt{3}}{2}K(w + u),$$

найдем точные значения

$$Z_1 = -K(w - u) - \frac{1}{3}K^2\varepsilon, \quad Z_{2,3} = \frac{1}{2}K(w - u) - \frac{1}{3}K^2\varepsilon \pm i\frac{\sqrt{3}}{2}K(w + u). \quad (67)$$

Эти формулы можно записать более кратко, положив $Z_1 = -D$, $Z_{2,3} = -\Gamma \pm i\Lambda$. В новых обозначениях общее решение (63) принимает вид

$$\delta\rho(\tilde{t}, K) = \delta\rho(0, K) \{ \tilde{A}e^{-D\tilde{t}} + e^{-\Gamma\tilde{t}} [(\tilde{B} + \tilde{C}) \cos \Lambda\tilde{t} + i(\tilde{B} - \tilde{C}) \sin \Lambda\tilde{t}] \}, \quad (68)$$

где согласно (62)

$$\begin{aligned} \tilde{A} &= \frac{L - \varepsilon K^2 D + D^2}{(D - \Gamma)^2 + \Lambda^2}, \quad \tilde{B} + \tilde{C} = \frac{L + 2D\Gamma - \Gamma(\varepsilon K^2 + \Gamma) - \Lambda^2}{(D - \Gamma)^2 + \Lambda^2}, \\ i(\tilde{B} - \tilde{C}) &= -\frac{[L(D - \Gamma) + \varepsilon K^2(\Lambda - D\Gamma + \Gamma^2) - 2\Gamma\Lambda + (D - \Gamma)(\Gamma^2 - \Lambda^2)]}{(D - \Gamma)^2 + \Lambda^2}. \end{aligned} \quad (69)$$

В отличие от (63), в (69), как и должно быть, амплитуды мод $\tilde{A}$, $\tilde{B} + \tilde{C}$ и $i(\tilde{B} - \tilde{C})$ являются действительными функциями, зависящими от волнового вектора K и материальных параметров жидкости β, ε .

7. РАССЕЯНИЕ МАНДЕЛЬШТАМА–БРИЛЛЮЭНА

Проще всего обнаружить флуктуации плотности в эксперименте при исследовании рассеяния света, вызванного ими. Характер этого рассеяния определяется структурным фактором (см. [8], [9])

$$S(\omega, k) = \frac{1}{2\pi N} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\tilde{\omega}\tilde{t}} \overline{\delta\rho(\tilde{t}, k) \delta\rho(0, k)} d\tilde{t}, \quad (70)$$

где $\tilde{\omega} = c_0^2 \omega / \sqrt{a\eta}$ – безразмерная частота. Подставляя сюда $\delta\rho(\tilde{t}, K)$ из (68) и интегрируя, получим искомое выражение

$$S(\tilde{\omega}, k) = \frac{S(K)}{2\pi} \frac{\sqrt{a\eta}}{c_0^2} \left\{ \tilde{A} \frac{2D}{\tilde{\omega}^2 + D^2} + (\tilde{B} + \tilde{C}) \left[\frac{\Gamma}{(\tilde{\omega} + \Lambda)^2 + \Gamma^2} + \frac{\Gamma}{(\tilde{\omega} - \Lambda)^2 + \Gamma^2} \right] + \right. \\ \left. + i(\tilde{B} - \tilde{C}) \left[\frac{\Lambda + \tilde{\omega}}{(\tilde{\omega} + \Lambda)^2 + \Gamma^2} + \frac{\Lambda - \tilde{\omega}}{(\tilde{\omega} - \Lambda)^2 + \Gamma^2} \right] \right\}. \quad (71)$$

Отсюда следует, во-первых, что амплитуда сателлитов, соответствующих эффективным частотам $\omega \pm \Lambda$, в общем случае должна быть разной, и, во-вторых, что стремление структурного фактора к нулю с ростом частоты должно происходить по закону $S(\tilde{\omega}, k) \sim \tilde{\omega}^{-1}$, т.е. быть более плавным, чем это предсказывает классическая теория, согласно которой $S \rightarrow 0$ как $\tilde{\omega}^{-2}$ (см. [8]). И, наконец, из (71) следует, что в общем случае амплитуды всех трех полос зависят от волнового вектора K . Эксперимент подтверждает все эти эффекты (см. [8]).

До сих пор мы имели дело только с точными решениями уравнений гидродинамики, теперь мы рассмотрим некоторые предельные случаи полученных выражений. Начнем с рассмотрения случая малых волновых векторов $K \ll 1$. В этом приближении $p = 1/3$, $q = (3\beta - \varepsilon)/6$ (см. (65)), $\sqrt[3]{2\sqrt{p^3 + K^2q} \pm Kq} = \sqrt[3]{p^{3/2} \pm Kq} = 1/\sqrt{3} \pm Kq$, $w - u = K(3\beta - \varepsilon)/3$, $w + u = 2/\sqrt{3}$ и $Z_1 = -K^2\beta$, $Z_{2,3} = -(1/2)K^2(\varepsilon - \beta) \pm iK$. В результате получаем

$$\delta\rho(\tilde{t}, K) = \delta\rho(0, K) \left\{ \frac{\gamma - 1}{\gamma} e^{-K^2\beta\tilde{t}} + e^{-(\varepsilon - \beta)K^2\tilde{t}/2} \left[\frac{1}{\gamma} \cos K\tilde{t} + K\beta \sin K\tilde{t} \right] \right\}. \quad (72)$$

Эта формула отличается от формулы, полученной ранее Моунтайном, только дополнительным членом, содержащим синус (см. [9]).

Более интересным является случай вязких жидкостей, для которых

$$K = \frac{\sqrt{a\eta} k}{c_0} \gg 1$$

и

$$p = -\frac{1}{9}K^2(\varepsilon^2 - 3), \quad q = \frac{1}{6}K^2\varepsilon \left(\frac{2\varepsilon^2}{9} - 1 \right).$$

В этом случае зависимость $S(\tilde{\omega}, k)$ от коэффициента β вообще пропадает, все определяется одним единственным параметром $\varepsilon = \sqrt{\eta/a} + \sqrt{a/\eta} \geq 2$ (см. (58)). Если при этом $\varepsilon = 3/\sqrt{2}$, то

$$Z_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}}K^2, \quad Z_2 = -\frac{\sqrt{2} - 1}{2}K^2 - \frac{1}{2}iK^2, \quad Z_3 = -\frac{\sqrt{2} - 1}{2}K^2 + \frac{1}{2}iK^2. \quad (73)$$

Если же, кроме того, $\varepsilon^2 \gg 3$, то $p = -K^2\varepsilon^2/9$, $q = K^2\varepsilon^3/27$, $u = -K\varepsilon/3$, $w = K\varepsilon/3$, $w - u = 2K\varepsilon/3$, $w + u = 0$ и $Z_1 = -K^2(\varepsilon - 3)/3$, $Z_{2,3} = 0$. В этом случае боковые полосы вообще отсутствуют и затухает только центральная полоса.

8. БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ

До сих пор мы рассматривали флуктуации гидродинамических переменных в однокомпонентных системах. В случае многокомпонентных систем появляется еще один вид флуктуаций, связанных с блужданием частиц одного сорта по отношению к частицам другого сорта. Поскольку этот процесс происходит без нарушения законов сохранения, от также должен описываться уравнениями гидродинамики, но уже многокомпонентных систем. В работе [4] было показано, что из уравнения непрерывности (27) в случае многокомпонентных систем следует уравнение диффузии

$$\frac{\partial \rho^i}{\partial t} + \frac{\partial(\rho^i \tilde{v})}{\partial \vec{q}} = D^i \Delta \rho^i + K \Delta \tilde{\theta}, \quad (74)$$

где $\tilde{v}$ — средняя по всем компонентам скорость течения жидкости, вид которого (как и исходного уравнения непрерывности (27)) не меняется при включении потенциала случайной силы. Поэтому его можно использовать не только для определения $\rho^i(\vec{q}, t)$, но и для определения флуктуаций $\delta \rho^i(\vec{q}, t)$, что и было впервые сделано Эйнштейном. Как известно, из (74) следует, что если в момент $t = 0$ частица находилась в точке $\vec{q} = 0$, то в момент $t > 0$ она окажется на расстоянии q с вероятностью

$$\delta \rho^\gamma(\vec{q}, t) = \frac{1}{(4\pi D^\gamma t)^{3/2}} e^{-q^2/(4D^\gamma t)}. \quad (75)$$

Отсюда среднее значение квадрата смещения частицы из ее первоначального положения $\vec{q} = 0$ равно

$$\overline{q^2(t)} = 6D^\gamma t. \quad (76)$$

Так как эта формула является тождественным следствием уравнения диффузии, ее проверка позволяет определить точность самого уравнения и тех предпосылок, которые были заложены в него. На рисунке отложены значения $\overline{q^2}$ как функции t , рассчитанные методами молекулярной динамики¹⁾. Видно, что при температуре 356 К и нормальной плотности соотношение (76) выполняется практически идеально при всех временах и смещениях, тогда как при температуре 276 К прямая (76) не проходит через начало координат. Это находится в полном согласии со сделанным в работе [3] утверждением, что все выводы статистической механики справедливы только на временах $t \gg \tau \approx 10^{-12}$ с. Заметим, однако, что отклонения от теоретической прямой очень малы — они возникают только при временах $t < 0.4 \cdot 10^{-12}$ с и по величине не превосходят $1 \text{ \AA}^2$.

9. АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ТЕОРИИ

Сравним полученные выше результаты с предсказаниями других теорий. Так как в настоящее время их число весьма велико, ограничимся лишь основными.

¹⁾ Данные Г. Г. Маленкова, Институт физической химии РАН, Москва.

Зависимость среднеквадратичного смещения молекул воды от времени при 356 К (кривая 1, правая шкала) и при 276 К (кривая 2, левая шкала). Вертикальная линия отмечает момент, начиная с которого становится справедливым закон (76).

В статистической теории флуктуаций дисперсия флуктуирующих параметров вычисляется по формулам, аналогичным (14), но только с помощью канонического или большого канонического распределения Гиббса. В принципе этот способ безусловно правилен, так как одночастичные и двухчастичные функции распределения $G_{(1)}$ и $G_{(2)}$, по существу, представляют собой просто иную запись распределения Гиббса (см. [2]). Но, как мы видели, область применимости формулы (14) ограничена тремя гидродинамическими переменными ρ , $\vec{v}$ и θ ; вычисление флуктуаций термодинамических параметров с ее помощью невозможно (соответствующие соображения приведены в разделе 2). Однако до сих пор в статистической теории флуктуаций никакого различия между гидродинамическими переменными $g(\vec{q}, t)$ и термодинамическими параметрами $a(\vec{q}, t)$ не делалось и формулы типа (14) использовались во всех случаях (например, при вычислении дисперсии внутренней энергии, давления и т. д.). Такое расширение области применимости теории недопустимо, поскольку оно приводит к нарушению законов сохранения (см. раздел 2).

В термодинамической теории флуктуаций, пользующейся в настоящее время наибольшей популярностью (см. [5]), вычисление флуктуаций ведется на основе распределения Больцмана $\mathfrak{R} \sim e^{S(a)}$, причем как в случае гидродинамических переменных $g(\vec{q}, t)$, так и в случае термодинамических параметров (что, как уже подчеркивалось,

недопустимо).

Рассмотрим термодинамическую теорию более подробно. Она основана на предположении, согласно которому энтропия $S(a)$ в распределении Больцмана $\mathfrak{R} \sim e^{S(a)}$ может быть разложена в ряд по отклонениям $a = a_0 + \delta a$, где a – флуктуирующий параметр. Так как по определению $\delta a \ll a_0$, то, казалось бы, мы не сделаем большой ошибки, полагив

$$S(a_0 + \delta a) = S_0(\bar{a}_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S(a_0)}{\partial a^2} \right) (\delta a)^2 = S_0 - \eta (\delta a)^2. \quad (77)$$

Но что важно, при таком разложении линейный член полагается равным нулю на том основании, что в состоянии равновесия энтропия имеет максимум по отношению к флуктуациям δa произвольного параметра a . После этого из (77) немедленно следует, что нормированная вероятность реализации состояния $a = a_0 + \delta a$ равна $\mathfrak{R} = \sqrt{\eta/\pi} e^{-\eta(\delta a)^2}$ и

$$\begin{aligned} \overline{\delta a} &= \sqrt{\frac{\eta}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \delta a e^{-\eta(\delta a)^2} d(\delta a) = 0, \\ \overline{\delta a^2} &= \sqrt{\frac{\eta}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} (\delta a)^2 e^{-\eta(\delta a)^2} d(\delta a) = \frac{1}{2\eta}. \end{aligned} \quad (78)$$

В результате в термодинамической теории флуктуаций проблема вычисления дисперсии $D_a^2 = \overline{\delta a^2} = \eta/2$ сводится к определению второй производной энтропии $\eta \sim \partial^2 S / \partial a^2$, которая отождествляется с работой образования флуктуации (см. [5]).

Анализ термодинамической теории. Мы видели, что глобальный и локальный подходы в случае равновесных систем эквивалентны – из распределения Гиббса можно получить уравнение Орнштейна–Цернике и наоборот (см. [2]). Поэтому в равной степени можно утверждать, что в основе развитой в разделе 2 теории лежат не функции распределения, а распределение Гиббса $G = e^{(F-H(N))/\theta}$, где F – свободная энергия. Так как гамильтониан замкнутой изолированной системы $H(N) = E$, где E – полная энергия системы, то распределение Гиббса можно записать в виде $G = e^{(F-E)/\theta} = e^{-S}$. Отсюда следует, что в основе статистической теории флуктуаций лежит распределение Гиббса $G = e^{-S}$, а в основе термодинамической теории – распределение Больцмана $\mathfrak{R} \sim e^S$. Если исходить из предпосылки, что каждое из них может описывать флуктуации, то мы приходим к бессмысленному результату, согласно которому в состоянии термодинамического равновесия, когда распределение Больцмана достигает своего максимума, распределение Гиббса имеет минимум, т.е. является наименее вероятным. Очевидно, что оба эти распределения могут существовать одновременно только в том случае, если они определяют вероятности *различных* событий, не связанных друг с другом. Уже по одному этому можно утверждать, что если распределение Гиббса описывает флуктуации, то распределение Больцмана не может иметь к ним отношения.

Распределение Гиббса $G = e^{-S(\rho, \theta)}$ было получено из иерархии ББГКИ в термодинамическом пределе, поэтому сомневаться в его правильности невозможно. Чтобы получить распределение Больцмана, надо предположить, что существует некоторая адди-

тивная функция S , характеризующая состояние системы и достигающая своего максимума в случае термодинамического равновесия (см. [7], с. 55). Но что такое “состояние системы”, при этом не уточняется, да и не может уточняться, так как все рассуждения ведутся в рамках термодинамики. В то же время согласно теореме, доказанной еще самим Гиббсом, в случае бесконечных систем распределение Гиббса является наиболее вероятным по сравнению с любым другим негиббсовским распределением (см. [7], с. 107). При этом в ходе доказательства предполагается, что *вероятность реализации негиббсовского распределения описывается распределением Больцмана*. Последнее достигает своего максимального значения в бесконечных системах, в которых с вероятностью, равной единице, реализуется именно распределение Гиббса. При этом *распределение Гиббса характеризует распределение частиц в фазовом пространстве* в том случае, когда в системе уже реализован наиболее вероятный тип распределения, соответствующий максимуму распределения Больцмана. Флуктуации не нарушают распределения Больцмана, так как они не меняют установившееся в системе распределение частиц в фазовом пространстве, которое как было, так и остается гиббсовским.

Итак, распределение Больцмана характеризует вероятность того или иного типа распределения в данной системе, а распределение Гиббса – вероятность расположения отдельных частиц в фазовом пространстве при заданном типе распределения. Поэтому больцмановская энтропия не зависит от флуктуаций частиц и уже по одному этому нельзя полагать $S = S(a)$, где a – флуктуирующий параметр. Приведем еще ряд соображений в пользу этого утверждения.

Термодинамическая энтропия по определению является функцией плотности и температуры. Полагая $\rho = \rho_0 + \delta\rho$, $\theta = \theta_0 + \delta\theta$ и считая флуктуации $\delta\rho$, $\delta\theta$ малыми добавками, получим

$$S = S_{(0)}(\rho_{(0)} + \delta\rho, \theta_{(0)} + \delta\theta) = S_{(0)}(\rho_{(0)}, \theta_{(0)}) + \left(\frac{\partial S}{\partial \rho}\right)_{\theta} \delta\rho + \left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_{\rho} \delta\theta. \quad (79)$$

Отсюда следует, что, как и должно быть, среднее значение равновесной энтропии всегда равно $\bar{S} = S_0 = \text{const}$. В то же время если бы мы предположили, что

$$S = S_0 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \rho^2}\right)_{\theta} \delta\rho^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \theta^2}\right)_{\rho} \delta\theta^2,$$

то после усреднения вместо очевидного соотношения $\bar{S} = S_0 = \text{const}$ получили бы $\bar{S} > S_0$, что бессмысленно²⁾. Заметим также, что поскольку амплитуды флуктуаций очень малы (относительная величина дисперсии D_a/a , как правило, не превосходит $10^{-6} \div 10^{-7}$), то вычисление квадратичных членов вообще лежит за границей применимости статистической механики.

²⁾ Конечно, можно предположить, что вторые производные энтропии имеют разные знаки и компенсируют друг друга. Но это эквивалентно установлению дополнительного соотношения между ρ , θ и, следовательно, не может реализоваться на всей фазовой плоскости.

Таким образом, термодинамическая теория приводит к неправильным выражениям даже при описании флуктуаций гидродинамических переменных (в случае термодинамических параметров она вообще неприменима, но уже по другим соображениям). Приведем еще одно доказательство этого тезиса. Как известно, согласно статистической теории флуктуаций дисперсия температуры определяется формулой $D_\theta = \theta_0 \sqrt{2/3}$, тогда как из термодинамической теории следует, что она равна $D_\theta = \theta / \sqrt{c_V}$. Ошибочность последнего выражения следует хотя бы из того, что для твердых тел при низких температурах теплоемкость $c_V \sim \theta^3$ (см. [5]) и, следовательно, в пределе $\theta \rightarrow 0$ дисперсия температуры $D_\theta \sim 1/\theta^{3/2} \rightarrow \infty$, что на самом деле никогда не наблюдается.

Вероятностная теория флуктуаций опирается на уравнение Фоккера–Планка (см. [8])

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \frac{\partial(hW)}{\partial \zeta} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2(\mu W)}{\partial \zeta^2}. \quad (80)$$

Это уравнение используется главным образом при рассмотрении процессов броуновского движения. В его основе лежит теория марковских процессов, описывающая стохастическую диффузию в некотором абстрактном пространстве вероятностей W ; специфика гамильтоновых систем в уравнении Фоккера–Планка не учитывается. Поэтому ее приходится вводить искусственно, опираясь на зачастую далеко не убедительные физические соображения. Так, например (см. [10]), в том случае, когда исследуется блуждание броуновской частицы в реальном пространстве, вероятность W в (80) отождествляется с плотностью $\rho(\vec{q}, t)$, а независимая переменная ζ — с координатой $\vec{q}$. Одновременно неизвестные функции $h(\vec{q}, t)$ и $\mu(\vec{q}, t)$ полагаются равными $h = \vec{v}$, $\mu/2 = D$, где $\vec{v}$ — скорость движения центра масс жидкости, равная нулю в неподвижных системах, и D — коэффициент диффузии. Все это, вообще говоря, ниоткуда не следует. Единственное обоснование подобных операций — это то, что после них уравнение Фоккера–Планка превращается в обычное уравнение диффузии. Последнее, однако, ранее было получено нами непосредственно из иерархии ББГКИ (см. [4]) и ни в каких других обоснованиях не нуждается.

В случае же блуждания частицы в пространстве скоростей обычно полагают $W = G_{(1)}(\vec{q}, \vec{v}, t)$, $\zeta = \vec{v}$, а остальные параметры принимают равными $h = \beta \vec{v}$, $\mu/2 = D$, где $\beta = 6\pi\sigma\eta/m$ — коэффициент трения, рассчитанный по формуле Стокса, $D = \beta\theta/m$ — коэффициент диффузии. После этого уравнение Фоккера–Планка принимает вид (см. [10])

$$\frac{\partial G}{\partial t} = -\frac{\partial G}{\partial \vec{v}} \left(\beta \vec{v} - D \frac{\partial G}{\partial \vec{v}} \right). \quad (81)$$

Но это уравнение мало походит на уравнения гидродинамики, следующие из иерархии ББГКИ и определяющие флуктуации скорости броуновских частиц. Поэтому вряд ли полученные с его помощью результаты можно считать надежными.

В заключение остановимся на *теории Ланжевена* (см. [10]). В ней предполагается, что смещение броуновской частицы, описываемое уравнением Ньютона, из ее первоначального положения вызывается случайной силой, воздействие которой тормозится

силами вязкого трения. Это очень красивая модельная теория, все физические предпосылки которой фактически были использованы выше при построении гидродинамической теории флуктуаций. Главное различие между ними заключается в том, что теория Ланжевена опирается на уравнение Ньютона, а гидродинамическая теория – на более подходящие для этого уравнения гидродинамики и законы сохранения. Это различие приводит к тому, что теория Ланжевена может претендовать лишь на качественное описание процесса флуктуаций, тогда как в рамках гидродинамической теории возможно получение количественных результатов.

Благодарности. Работа поддержана грантом РФФИ № 01-03-32106.

Список литературы

- [1] Г. А. Мартынов. ТМФ. 2002. Т. 133. № 1. С. 121.
- [2] Г. А. Мартынов. ТМФ. 2003. Т. 134. № 2. С. 325.
- [3] Г. А. Мартынов. ТМФ. 2003. Т. 134. № 3. С. 487.
- [4] Г. А. Мартынов. ТМФ. 2003. Т. 136. № 2. С. 312.
- [5] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Статистическая физика. Часть 1. М.: Наука, 1976.
- [6] К. Хуанг. Статистическая механика. М.: Мир, 1966.
- [7] G. A. Martynov. Classical Statistical Mechanics. Dordrecht: Kluwer, 1977.
- [8] И. Л. Фабелинский. УФН. 1994. Т. 164. № 9. С. 897.
- [9] J. P. Hansen, I. R. McDonald. Theory of Simple Liquids. London–New York–San Francisco: Academic Press, 1976.
- [10] Ю. Л. Климонтович. Статистическая физика. М.: Наука, 1982.

Поступила в редакцию 20.V.2002 г.,
после доработки 24.IV.2003 г.