Доклады Академии Наук СССР
1953. Том LXXXIX, № 4

ФИЗИКА

А. Е. ГЛАУБЕРМАН

К ВЫВОДУ УРАВНЕНИЙ ДЛЯ РАВНОВЕСНЫХ ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛ

(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 6 II 1953)

В связи с большой важностью для теории конденсированных систем методов Н. Н. Боголюбова [1], приобретает теоретический интерес задача установления уравнений Боголюбова для равновесных функций распределения при условии минимальной связи с обычными методами и положениями статистической механики и установления равновесных распределений Максвелла и Гиббса из наиболее общих соображений *.

Рассмотрим систему из N одинаковых молекул в объеме V. Положение i-й молекулы будем характеризовать вектором $\mathbf{x}^i$, скорость вектором $\mathbf{y}^i$, ускорение вектором $\mathbf{z}^i$ и т. д. Так же как в [2], будем предполагать существование последовательностей функций распределения

$$n_h(t, \mathbf{x}^1 \mathbf{x}^2, \ldots, \mathbf{x}^h), \quad f_h(t, \mathbf{x}^1, \ldots, \mathbf{x}^h, \mathbf{y}^1, \ldots, \mathbf{y}^h),$$
$$g_h(t, \mathbf{x}^1, \ldots, \mathbf{x}^h, \mathbf{y}_1, \ldots, \mathbf{y}^h, \mathbf{z}^1, \ldots, \mathbf{z}^h), \tag{1}$$

смысл которых ясен из соотношений:

$$\overset{h}{\int\cdots\int} f_h(t, \mathbf{x}, \mathbf{y}) \prod_{i=1}^{h} d\mathbf{y}^i = n_h(t, \mathbf{x}),$$

$$\overset{h}{\int\cdots\int} g_h(t, \mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) \prod_{i=1}^{h} d\mathbf{z}^i = f_h(t, \mathbf{x}, \mathbf{y}),$$

где буквами $\mathbf{x}, \mathbf{y}, \ldots$ обозначены соответствующие совокупности переменных и

$$n_h(t, \mathbf{x}) \prod_{i=1}^{h} d\mathbf{x}^i$$

означает вероятность того, что h определенных молекул находятся в объеме $\prod_{i=1}^{h} d\mathbf{x}^i$ вблизи точек $\mathbf{x}^1, \mathbf{x}^2, \ldots$, соответственно, в момент времени t.

Если мы примем нормировку вида [2]:

$$\iint f_{h+1}(t, \mathbf{x}, \mathbf{y})\, d\mathbf{x}^{h+1} d\mathbf{y}^{h+1} = (N-h) f_h(t, \mathbf{x}, \mathbf{y}),$$

* Эти вопросы, очевидно, вызывают в настоящее время интерес [3,4].

то из тождества

$$\lim_{\delta t\to 0}\int\ldots\int g_h\,(t-\delta t,\ \mathbf{x}-\mathbf{y}\delta t,\ \mathbf{y}-\mathbf{z}\delta t,\ \mathbf{z})\ \prod_{i=1}^{h} d\mathbf{z}^i = f_h\,(t,\ \mathbf{x},\ \mathbf{y}) \tag{2}$$

мы получим уравнение „непрерывности" в виде:

$$\frac{\partial f_h}{\partial t}+\sum_{i=1}^{h}\frac{\partial f_h}{\partial \mathbf{x}^i}\mathbf{y}^i+\sum_{i=1}^{h}\frac{\partial}{\partial \mathbf{y}^i}(f_h\overline{\mathbf{z}}_i)=0, \tag{3}$$

где

$$\overline{\mathbf{z}}_i=\frac{1}{f_h}\int\ldots\int g_h\mathbf{z}^i\prod_{i=1}^{h}d\mathbf{z}^i.$$

Используя формулу

$$\mathbf{z}^i=-\frac{1}{m}\sum_{s=1}^{N}\frac{\partial\Phi^{rs}}{\partial\mathbf{x}^r},$$

где Φ^{rs} — взаимный потенциал двух частиц, мы приходим к уравнению

$$\frac{\partial f_h}{\partial t}+\sum_{i=1}^{h}\frac{\partial f_h}{\partial \mathbf{x}^i}\mathbf{y}^i=\frac{1}{m}\sum_{i,j}\frac{\partial f_h}{\partial \mathbf{y}^i}\frac{\partial\Phi^{ij}}{\partial \mathbf{x}^i}+\frac{1}{m}\iint\sum_{i=1}^{h}\frac{\partial\Phi^{i,h+1}}{\partial \mathbf{x}^i}\frac{\partial f_{h+1}}{\partial \mathbf{y}^i}\,d\mathbf{x}^{h+1}\,d\mathbf{y}^{h+1}. \tag{4}$$

В случае консервативности внутренних и внешних сил будем определять равновесное состояние как такое стационарное состояние, в котором функция распределения f_h распадается на произведение двух независимых функций, дающих распределения скоростей и координат каждая в отдельности. Равновесное распределение f_h должно, таким образом, выражаться как произведение

$$f_h=n_h(\mathbf{x})\,\varphi_h(\mathbf{y}) \tag{5}$$

и удовлетворять уравнению

$$\sum_i\frac{\partial n_h}{\partial \mathbf{x}^i}\varphi_h(\mathbf{y})\,\mathbf{y}^i=\frac{1}{m}\sum_{i,j}\frac{\partial\varphi_h}{\partial \mathbf{y}^i}\frac{\partial\Phi^{ij}}{\partial \mathbf{x}^i}n_h+$$
$$+\frac{1}{m}\iint\sum_i\frac{\partial\Phi^{i,h+1}}{\partial \mathbf{x}^i}\frac{\partial\varphi_{h+i}}{\partial \mathbf{y}^i}n_{h+1}\,d\mathbf{x}^{h+1}\,d\mathbf{y}^{h+1}. \tag{6}$$

Производя в предыдущем уравнении интегрирование по $\mathbf{y}^{h+1}$, мы можем его переписать в форме

$$\sum_i\left\{\frac{\partial n_h}{\partial \mathbf{x}^i}\varphi_h(\mathbf{y})\,\mathbf{y}^i-\frac{1}{m}\frac{\partial\varphi_h}{\partial \mathbf{y}^i}\left(n_h\sum_{j=1}^{h}\frac{\partial\Phi^{ij}}{\partial \mathbf{x}^i}+\int n_{h+1}\frac{\partial\Phi^{i,h+1}}{\partial \mathbf{x}^i}\,d\mathbf{x}^{h+1}\right)\right\}=0. \tag{7}$$

Для того чтобы (5) удовлетворяло уравнению (7), т. е. для того, чтобы имел место распад функции распределения, необходимо выполнение равенств

$$\varphi_h(\mathbf{y})\,\mathbf{y}^i=-\frac{\alpha}{m}\frac{\partial\varphi_h}{\partial \mathbf{y}^i}, \tag{8}$$

где α — некоторая постоянная, из которых вытекает максвелловское распределение

$$\varphi_h(\mathbf{y})=Ce^{-\Sigma m\mathbf{y}^{i2}/2\alpha}. \tag{9}$$

Постоянные C и α распределения (9) определяются обычным путем и равны, как известно,

$$\alpha = \Theta, \quad C = \left(\frac{m}{2\pi\Theta}\right)^{3h/2}, \quad \Theta = kT.$$

Подставляя (9) в (7), получаем:

$$\sum_{i=1}^{h} \left\{ Ce^{-\sum m y^{i2}/2\alpha} \mathbf{y}^i \left[\frac{\partial n_h}{\partial \mathbf{x}^i} + \frac{1}{\alpha} \sum_j n_h \frac{\partial \Phi^{ij}}{d\mathbf{x}^i} + \frac{1}{\alpha} \int n_{h+1} \frac{\partial \Phi^{i,\,h+1}}{\partial \mathbf{x}^i} d\mathbf{x}^{h+1} \right] \right\} = 0, \quad (10)$$

откуда вытекают уравнения Боголюбова — Борна для равновесной конфигурационной функции распределения группы h молекул:

$$\frac{\partial n_h}{\partial \mathbf{x}^i} + \sum_{j=1}^{h} \frac{n_h}{\Theta} \frac{\partial \Phi^{ij}}{\partial \mathbf{x}^i} + \frac{1}{\Theta} \int \frac{\partial \Phi^{i,\,h+1}}{\partial \mathbf{x}^i} n_{h+1} d\mathbf{x}^{h+1} = 0 \quad (11)$$

в нормировке Борна и

$$\frac{\partial n_h}{\partial \mathbf{x}^i} + \sum_{j=1}^{h} \frac{n_h}{\Theta} \frac{\partial \Phi^{ij}}{\partial \mathbf{x}^i} + \frac{1 - h/N}{\Theta} \int \frac{\partial \Phi^{i,\,h+1}}{\partial \mathbf{x}^i} n_{h+1} d\mathbf{x}^{h+1} = 0 \quad (11a)$$

в нормировке Боголюбова.

Из уравнений (11) и (11a), написанных для $h = N$ (при этом интегральные члены тождественно равны нулю), немедленно получается распределение Гиббса.

В приведенном выше выводе уравнений (11), (11a) распределений Максвелла и Гиббса мы опирались по существу только на принятое нами определение равновесного распределения (если не считать постулирования существования функций распределения, что всегда подразумевается).

В теории ([1]) для получения уравнения (11a) приходится исходить из тождества, основанного на знании явного вида распределения Гиббса; в теории ([2]) для получения (11) приходится использовать распределение Максвелла, известное из статистической механики. Обоснование распределения (9) в теории ([2]) путем рассмотрения „H-теоремы“ нельзя считать общим уже хотя бы потому, что обобщение H-теоремы получено только для короткодействующих сил взаимодействия между молекулами. Последнее естественно, так как подобные обобщения имеют смысл только до тех пор, пока имеет непосредственный смысл механизм „столкновений“, иначе говоря, пока имеет смысл говорить о малости сферы действия молекулярных сил. Во многих важных случаях это не имеет места и, как известно, наряду с короткодействующими силами нужно рассматривать силы, медленно убывающие с расстоянием между частицами.

В нашем выводе мы хотим выдвинуть на первый план общие свойства функций распределения (1), независимо от результатов статистической механики; однако эти свойства имеют с последней глубокую связь.

Введение широкой последовательности функций распределения (1) полезно, так как позволяет написать уравнение для функции распределения f_h в случае сил, как угодно зависящих от координат и скоростей частиц:

$$\frac{\partial f_h}{\partial t} + \sum_{i=1}^{h} \frac{\partial f_h}{\partial \mathbf{x}^i} \mathbf{y}^i + \frac{1}{m} \sum_{i,\,j}^{h} \frac{\partial}{\partial \mathbf{y}^i} (\mathbf{F}^i + \mathbf{F}^{ij}) +$$

$$+ \frac{1}{m} \iint \sum_{i=1}^{h} \frac{\partial}{\partial \mathbf{y}^i} (\mathbf{F}^{i,\,h+1} \cdot f_{h+1}) \, d\mathbf{x}^{h+1} d\mathbf{y}^{h+1}, \quad (12)$$

где $\mathbf{F}^i$ означает внешнюю силу, действующую на i-ю частицу, а $\mathbf{F}^{ij}$ — силу, действующую на i-ю частицу со стороны j-й.

В этом общем случае распадающиеся решения выделяют среди стационарных решений особую группу решений, которую можно назвать „квази-равновесной". Аналогичным образом могут быть введены в рассмотрение силы, зависящие от высших производных координат частиц.

Связь свойств распадения функции распределения с обычным определением равновесных свойств в статистической механике и соответствующей обобщенной H-теоремой требует подробного рассмотрения, выходящего за рамки настоящей заметки.

Львовский государственный университет
им. Ив. Франко

Поступило
31 I 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, 1946. [2] M. Born, H. Green, A General Kinetic Theory of Liquids, Cambridge, 1949. [3] И. З. Фишер, ЖЭТФ, 21, в. 10, 1109 (1951). [4] Ю. В. Линник, ДАН, 75, № 6, 1251 (1952).