

Курс: "Методи статистичної фізики в теорії нерівноважних процесів"

Лекція №01. Перші принципи механіки в теорії незворотних процесів. Проблеми динамічної теорії в статистичній механіці.

Багаточастинкові функції розподілу. Густина ймовірності фазових точок і рівняння Ліувілля. Ланцюжок рівнянь ББГІК.

Демонструючи можливості варіаційного принципу як однієї із основ аналітичної (теоретичної) механіки, ми мали справу з системами дискретними, тобто такими, що описувалися певною скінченною кількістю узагальнених координат, які характеризували в певний момент часу стан такого набору матеріальних точок (їх часто ще називають просто "частинками", час від часу підкреслюючи умовність такої назви). Тоді майже само собою виникало питання: а чи не можна поширити простоту опису механічних "дискретних" на континуальні (або неперервні) об'єкти (середовища)? Питання досить-таки не однозначне. Здавалося б, в окремих випадках упевнено можна сказати: "Так, це можливо!" А в інших: "На перший погляд - ні". Як правило, можна навести приклади обох випадків: і такого, що дає на поставлене питання ствердну відповідь (продемонструвавши прикладом струниприкладі струни), і випадку з негативною відповіддю (рівняння теплопровідності або дифузії), див [1]. Причина такої різниці вбачається в тому, що процеси теплопровідності, дифузії - незворотні. Як ми мали нагоду впевнитись, незворотними рівняннями описуються й процеси, пов'язані з дисипацією енергії через тертя. Усі ці явища: теплопровідність, дифузія, тертя відбуваються в макроскопічних тілах і керуються статистичними закономірностями, які виникають внаслідок хаотичного руху молекул або атомів, з яких складаються ці тіла. Тобто, ці тіла є системою багатьох частинок. Найхарактернішою ознакою статистичних законів є їх незворотність. Рівняння теплопровідності, як ми бачимо, не є інваріантним відносно заміни

знаку часу на протилежний, на відміну від рівнянь Ньютона, або хвильового рівняння, див [1]. Із математичної точки зору причина в тому, що рівняння теплопровідності (чи дифузії) має похідну першого порядку по часу. Отже, начебто, повинні зробити висновок, що незворотні, статистичні за змістом, рівняння не можуть бути здобуті як рівняння Лагранжа в рамках якогось варіаційного принципу?

Треба, однак, знову згадати про те, що "суцільні" середовища складаються із величезної кількості частинок, які в багатьох випадках можна вважати матеріальними точками. Тобто видається, що завдяки цьому факту і їх неперервність є умовною.

Але ж якщо "неперервні" середовища формуються корпускулярними об'єктами (умовно - матеріальними точками), які, як ми вже знаємо, можуть описуватися в рамках варіаційного принципа, то звідки ж береться незворотність? На перший погляд, маємо певне протиріччя, зміст якого можна виразити і наступними словами: чи можна надати динамічне (або механічне) обґрунтування незворотності? Таку можливість надають нам методи статистичної фізики. У їх рамках показується, що, в принциповому відношенні, незворотність носить ймовірносний характер та надається строге виведення незворотних загальних рівнянь релаксаційних процесів (у тому числі, й рівнянь теплопереносу та дифузії), виходячи з динамічних рівнянь елементарних процесів, пов'язаних із рухом структурних одиниць (матеріальних точок), які формують дану систему.

Для цього, однак, рівняння руху окремих матеріальних точок системи, як ми незабаром переконаємось, зручніше мати в вигляді так званих рівнянь Гамільтона, пов'язаних із основами варіаційного принципу Гамільтона саме в формулюваннях Гамільтона, а не Лагранжа. Пригодяться нам і знання про фазовий простір, здобуті на лекціях із теоретичної механіки. Але ми повинні долучити до методики опису систем багатьох тотожних частинок суттєво нові методи - методи статистичної фізики. Саме в рамках такого опису і вдається надати динамічне обґрунтування статистичній механіці, а тим

самим - і пояснення причини незворотності релаксаційних процесів у системах багатьох тотожних частинок. При викладенні матеріалу лекції будемо притримуватись джерела [2] в списку літератури.

1. Густина ймовірності фазових точок.

Розглянемо фазовий простір, утворений координатами й імпульсами всіх частинок системи, що нами досліджується, і введемо в ньому густину ймовірності $D(x_1, \dots, x_N, t)$ фазових точок, де x_l служить для позначення радіус-вектора $\mathbf{x}_l$ та імпульса $\mathbf{p}_l$ l -ї частинки (N - повне число тотожних частинок у системі). Сенса цієї функції в тому, що величина

$$dw = D(x_1, \dots, x_N, t) dx_1 \dots dx_N \quad (12.1)$$

визначає ймовірність того, що в момент часу t координати й імпульси частинок лежать в інтервалах $dx_1 \equiv d^3x_1 d^3p_1$, $dx_2 \equiv d^3x_2 d^3p_2, \dots$

Нагадаємо, що поняття ймовірності припускає введення ансамблю тотожних систем, відносно число яких із даними значеннями динамічних характеристик і визначає функцію $D(x_1, \dots, x_N, t)$. Оскільки система складається з тотожних частинок, то функція розподілу є симетричною функцією своїх аргументів і її природно нормувати наступним чином:

$$\frac{1}{N!} \int dx_1 \dots dx_N D(x_1, \dots, x_N, t) = 1. \quad (12.2)$$

Тут слід зазначити, що таке нормування приводить до простої відповідності між квантовими й класичними формулами.

Підкреслимо, що опис системи за допомогою функції $D(x_1, \dots, x_N, t)$ є по суті повним, тобто, найбільш детальним можливим мікроскопічним описом класичної системи багатьох тотожних частинок.

Поряд із густиною ймовірності $D(x_1, \dots, x_N, t)$ можна ввести ймовірність знаходження однієї або декількох частинок в даних елементах фазового простору, незалежно від того, де в цьому просторі знаходяться решта частинок. Ці ймовірності можуть бути отримані шляхом інтегрування

функції $D(x_1, \dots, x_N, t)$ за всіма змінними, крім тих, що відносяться до виокремлених частинок. Таким чином ми можемо здобути одночастинкову, двочастинкову, тричастинкову і взагалі S - частинкову функції розподілу. Так, одночастинкова функція розподілу $f_1(x_1, t)$ визначається інтегралом

$$f_1(x_1, t) = \frac{1}{(N-1)!} \int dx_2 \dots dx_N D(x_1, \dots, x_N, t), \quad (12.3)$$

а S - частинкові функції розподілу - інтегралом

$$f_S(x_1, \dots, x_S, t) = \frac{1}{(N-S)!} \int dx_{S+1} \dots dx_N D(x_1, \dots, x_N, t). \quad (12.4)$$

Визначені функції є симетричними функціями своїх аргументів.

Як легко впевнитись із визначень (12.3), (12.4), багаточастинкові функції розподілу пов'язані між собою співвідношеннями

$$(N-S) f_S(x_1, \dots, x_S, t) = \int dx_{S+1} f_{S+1}(x_1, \dots, x_{S+1}, t) \quad (12.5)$$

та задовольняють умовам нормування

$$\int dx_1 \dots dx_S f_S(x_1, \dots, x_S, t) = \frac{N!}{(N-S)!}. \quad (12.6)$$

Надалі будемо вважати, що багаточастинкові функції розподілу лишаються скінченними при необмеженому збільшенні загального числа частинок та об'єму системи, якщо при цьому відношення числа частинок до об'єму (густина числа частинок!) лишається скінченним.

Формула (12.5) свідчить, що старша за номером функція розподілу несе в собі всю інформацію, що міститься в молодших функціях розподілу. Це призводить до того, що зі збільшенням числа S функції $f_S(x_1, \dots, x_S, t)$ стають все складнішими. Однак, якщо збільшується відстань між частинками або між якими-небудь групами частинок, то багаточастинкові функції суттєво спрощуються. Дана обставина пов'язана з тим, що при зазначеному збільшенні відстані між частинками чи групами частинок послаблюються між ними кореляції, а тому багаточастинкова функція розподілу $f_S(x_1, \dots, x_S, t)$ розпадається на добуток функцій розподілу, що відносяться до

кожної групи частинок. Виділимо, наприклад, із S частинок дві групи частинок, що містять відповідно S' і S'' частинок, $S = S' + S''$, і нехай відстань R між цими групами безмежно збільшується. Тоді

$$f_S(x_1, \dots, x_S, t) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} f_{S'}(x'_1, \dots, x'_{S'}, t) f_{S''}(x''_1, \dots, x''_{S''}, t), \quad (12.7)$$

де символ "штрих" слугує для позначення координат та імпульсів першої групи частинок, а "два штриха" - для позначення аналогічних величин другої групи частинок.

Співвідношення (12.7) виражає так званий **принцип просторового послаблення кореляцій** при віддаленні частинок одна від одної, і є основним постулатом у статистичній механіці. Тут слід підкреслити, що сформульований принцип просторового послаблення кореляцій стосується таких функцій розподілу, в яких виконано **термодинамічний граничний перехід**

$$\mathcal{V} \rightarrow \infty, \quad N \rightarrow \infty, \quad \frac{N}{\mathcal{V}} = \text{const}, \quad (12.8)$$

де $\mathcal{V}$ - об'єм системи.

Із принципу просторового послаблення кореляцій витікає, що коли частинки системи розбито на три чи більше число груп, відстань між якими безмежно зростає, то відповідна багаточастинкова функція розподілу розпадається на добуток трьох чи більшого числа багаточастинкових функцій розподілу меншого числа аргументів.

Зазначимо принагідно, що формула (12.5) знаходиться у відповідності з принципом просторового послаблення кореляцій, якщо функція $f_S(x_1, \dots, x_S, t)$ має границю при $\mathcal{V} \rightarrow \infty$.

Якщо ввести до розгляду функції $g_S(x_1, \dots, x_S, t)$, $S = 2, 3, \dots$, визначені за допомогою рівностей

$$f_2(x_1, x_2, t) = f_1(x_1, t) f_1(x_2, t) + g_2(x_1, x_2, t), \quad (12.9)$$

$$f_2(x_1, x_2, x_3, t) = f_1(x_1, t) f_1(x_2, t) f_1(x_3, t) + f_1(x_1, t) g_2(x_2, x_3, t) + \\ + f_1(x_2, t) g_2(x_1, x_3, t) + f_1(x_3, t) g_2(x_1, x_2, t) + g_2(x_1, x_2, x_3, t), \\ \dots$$

то завдяки принципу просторового послаблення кореляцій вони будуть обертатися на нуль при просторовому "розсовуванні" будь-яких частинок:

$$g_s(x_1, \dots, x_s, t) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} 0, \quad (12.10)$$

де R визначає відстань між "розсовуваними" групами частинок. Уведені таким чином функції $g_s(x_1, \dots, x_s, t)$ носять назву **кореляційних функцій**.

2. Рівняння руху для багаточастинкових функцій розподілу.

Отримаємо тепер рівняння, яким задовольняють багаточастинкові функції розподілу, вважаючи для простоти систему консервативною. Для цього знайдемо формальний розв'язок рівнянь Гамільтона. Значення координати й імпульса l -ї частинки в момент часу t (як розв'язку рівнянь Гамільтона) визначаються, очевидно, значеннями координат та імпульсів УСІХ частинок у початковий момент часу $x_0 = (x_1(0), \dots, x_N(0))$

$$x_l = X_l(t, x_0) \equiv (\mathbf{X}_l(t, x_0), \mathbf{P}_l(t, x_0)). \quad (12.11)$$

Функції $X_l(t, x_0)$ є розв'язками рівнянь Гамільтона

$$\dot{\mathbf{X}}_l = \frac{\partial H(\mathbf{X})}{\partial \mathbf{P}_l}, \quad \dot{\mathbf{P}}_l = -\frac{\partial H(\mathbf{X})}{\partial \mathbf{X}_l}, \quad (12.12)$$

в яких $H(\mathbf{X})$ - функція Гамільтона (гамільтоніан) системи, виражена в термінах змінних $\mathbf{X}_l$. Ці ж рівняння можуть бути записані і в іншому вигляді:

$$\dot{\mathbf{X}}_l = \{ \mathbf{X}_l, H(\mathbf{X}) \}_X, \quad (12.13)$$

де, як ми вже знаємо, дужка Пуассона $\{A(\mathbf{X}), B(\mathbf{X})\}_X$ визначається формулою

$$\{A(\mathbf{X}), B(\mathbf{X})\}_X = \sum_{1 \leq l \leq N} \left(\frac{\partial A}{\partial \mathbf{X}_l} \frac{\partial B}{\partial \mathbf{P}_l} - \frac{\partial A}{\partial \mathbf{P}_l} \frac{\partial B}{\partial \mathbf{X}_l} \right). \quad (12.14)$$

Оскільки перехід від величин x_0 до величин X у відповідності з формулами (12.11) є канонічним перетворенням і $H(x_0) = H(X)$ (система є консервативною, як ми домовлялися), то завдяки інваріантності дужок Пуассона відносно канонічних перетворень маємо

$$\{X_l, H(X)\}_X = \{X_l(t, x_0), H(x_0)\}_{x_0}. \quad (12.15)$$

Тобто, рівняння (12.13) можна подати в вигляді

$$\dot{X}_l(t, x) = \{X_l(t, x), H(x)\}_x, \quad (12.16)$$

де для зучності запису індекс 0 у величини x опущено. Оскільки всі диференціальні операції в цих рівняннях здійснюються за початковими змінними x , то легко виписати формальний розв'язок цих рівнянь:

$$X_l(t, x) = S^{(N)}(t) x_l, \quad S^{(N)}(t) = \exp[it\Lambda^{(N)}], \quad (12.17)$$

де $\Lambda^{(N)}$ - операторна дужка Пуассона

$$\Lambda^{(N)} = -i \sum_{1 \leq l \leq N} \left(\frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_l} \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_l} - \frac{\partial H}{\partial \mathbf{x}_l} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_l} \right), \quad (12.18)$$

що є самоспряженим оператором у фазовому просторі x_l .

Зазначимо, що формула, аналогічна (12.17), справедлива для будь-якої функції змінних x_l :

$$F(X_1(t, x), \dots, X_N(t, x)) = S^{(N)}(t) F(x_1, \dots, x_N). \quad (12.19)$$

Якщо в початковий момент часу система знаходилась у точці $x_0 = (x_1(0), \dots, x_N(0))$ фазового простору, то в момент часу t функція $D(x_1, \dots, x_N, t)$ очевидно буде мати вигляд

$$D(x_1, \dots, x_N, t) = \sum \prod_{1 \leq l \leq N} \delta(x_l - X_l(t, x_0)), \quad (12.20)$$

де підсумовування ведеться по всім перестановкам індексів i_l . Якщо ж початкові умови розподілені з густиною ймовірності $D(x_1(0), \dots, x_N(0), 0)$, то густина ймовірності $D(x_1, \dots, x_N, t)$ буде визначатися виразом

$$D(x_1, \dots, x_N, t) = \frac{1}{N!} \int dx_1(0) \dots dx_N(0) D(x_1(0), \dots, x_N(0), 0) \times \quad (12.21)$$

$$\times \sum \prod_{1 \leq l \leq N} \delta(x_{i_l} - X_{i_l}(t, x_0)).$$

Для консервативної системи внаслідок канонічності змінних $X_{i_l}(t, X_{i_l}(-t, x')) = x'$, тому формулу (12.21) можна звести до вигляду

$$D(x_1, \dots, x_N, t) = \frac{1}{N!} \int dx'_1 \dots dx'_N D(X_1(-t, x'), \dots, X_N(-t, x'), 0) \times \quad (12.22)$$

$$\times \sum \prod_{1 \leq l \leq N} \delta(x_{i_l} - x'_{i_l}) = D(X_1(-t, x), \dots, X_N(-t, x), 0),$$

або, враховуючи (12.19),

$$D(x_1, \dots, x_N, t) = S^{(N)}(-t) D(x_1, \dots, x_N, 0). \quad (12.23)$$

При виведенні останніх формул слід урахувати симетричність функції $D(x_1, \dots, x_N, 0)$ та використати теорему Ліувілля

$$dx_1(0) \dots dx_N(0) = dx'_1 \dots dx'_N. \quad (12.24)$$

Диференціюючи вираз (12.23) по t й використовуючи визначення (12.18) оператора $\Lambda^{(N)}$, прийдемо до наступного рівняння

$$\frac{\partial}{\partial t} D(x_1, \dots, x_N, t) = \{H(x_1, \dots, x_N), D(x_1, \dots, x_N, t)\}. \quad (12.25)$$

Зазначимо, що здобуте рівняння (12.25) називають **рівнянням Ліувілля** для класичних систем тотожних частинок.

Будемо далі припускати, що між частинками діють тільки парні сили (частинки взаємодіють попарно!), що описуються потенціалом

$$V(x_i, \dots, x_j) \equiv V_{i,j} = V_{j,i}. \quad (12.26)$$

Якщо, крім того, є деяке стале зовнішнє поле $U(x)$, то гамільтоніан системи буде мати вигляд

$$H = \sum_{1 \leq l \leq N} H(x_l) + \sum_{1 \leq l < j \leq N} V_{l,j}, \quad H(x_l) = \frac{\mathbf{p}_l^2}{2m} + U(\mathbf{x}_l). \quad (12.27)$$

Підставляючи цей вираз до рівняння (12.25) і користуючись визначенням багаточастинкових функцій розподілу (12.4), здобудемо

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_s}{\partial t} = & \frac{1}{(N-S)!} \sum_{1 \leq l \leq S} \int d\tau_{N-S} \{H(x_l), D\} + \\ & + \frac{1}{(N-S)!} \sum_{S+1 \leq l \leq N} \int d\tau_{N-S} \{H(x_l), D\} + \frac{1}{(N-S)!} \sum_{1 \leq i < j \leq S} \int d\tau_{N-S} \{V_{i,j}, D\} + \\ & + \frac{1}{(N-S)!} \sum_{1 \leq l \leq S} \sum_{S+1 \leq j \leq N} \int d\tau_{N-S} \{V_{i,j}, D\} + \frac{1}{(N-S)!} \sum_{S+1 \leq i < j \leq N} \int d\tau_{N-S} \{V_{i,j}, D\}, \end{aligned} \quad (12.28)$$

де введено позначення

$$d\tau_{N-S} \equiv dx_{S+1} \dots dx_N. \quad (12.29)$$

Можна впевнитись у справедливості рівностей (див. (12.14))

$$\int dx_i \{H(x_i), D\} = 0, \quad \int dx_i dx_j \{V_{i,j}, D\} = 0. \quad (12.30)$$

Рівності (12.30) справедливі завдяки принципу просторового послаблення кореляцій на великих відстанях між частинками, а також припущенню про однорідність систем на нескінченності. Завдяки (12.30) другий та п'ятий доданки в правій частині рівняння (12.28) обертаються на нуль. Далі зауважимо, що

$$\begin{aligned} \frac{1}{(N-S)!} \sum_{1 \leq l \leq S} \int d\tau_{N-S} \{H(x_l), D\} + \frac{1}{(N-S)!} \sum_{1 \leq i < j \leq S} \int d\tau_{N-S} \{V_{i,j}, D\} = \\ = \left\{ \sum_{1 \leq i \leq S} H(x_i) + \sum_{1 \leq i < j \leq S} V_{i,j}, f_S \right\}. \end{aligned} \quad (12.31)$$

Нарешті, врахувавши симетрію функції D , маємо для четвертого доданка в правій частині рівняння (12.28):

$$\frac{1}{(N-S)!} \sum_{1 \leq l \leq S} \sum_{S+1 \leq j \leq N} \int d\tau_{N-S} \{V_{i,j}, D\} = \int dx_{S+1} \left\{ \sum_{1 \leq l \leq S} V_{l,S+1}, f_{S+1} \right\}. \quad (12.32)$$

Отже, збираючи до купи формули (12.30) - (12.32), приведемо рівняння (12.28) до наступного вигляду

$$\frac{\partial f_s}{\partial t} = \{H^{(s)}, f_s\} + \int dx_{S+1} \left\{ \sum_{1 \leq i \leq S} V_{i,S+1}, f_{S+1} \right\}, \quad (12.33)$$

де введено до розгляду гамільтоніан комплексу із S частинок

$$H^{(S)} = \sum_{1 \leq l \leq S} H(x_l) + \sum_{1 \leq i < j \leq S} V_{i,j}, \quad H^{(1)} \equiv H(x) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + U(\mathbf{x}). \quad (12.34)$$

Як бачимо, до рівняння для S - частинкової функції розподілу входить $S+1$ частинкова функція розподілу. Тобто, ми отримали нескінченний ланцюжок рівнянь для багаточастинкових функцій розподілу. Цей ланцюжок носить назву **ланцюжка рівнянь Боголюбова - Борна - Гріна - Івона - Кірквуда**. Розв'язок цих рівнянь слід шукати в класі функцій, для яких є справедливим принцип просторового послаблення кореляцій (припускається також виконанням термодинамічний граничний перехід $\mathcal{V} \rightarrow \infty$). Зазначимо, що перший доданок правої частини (12.33) описує зміну функції розподілу комплексу S частинок у знехтуванні впливом решти частинок. Другий же доданок цей вплив враховує.

Література.

1. А.В. Свідзинський, Математичні методи теоретичної фізики: Підручник, Вид. 4-те, доповнене й перероблене. У 2-х томах. НАН України, ІТФ ім. М.М. Боголюбова, 2009.
2. Akhiezer A.I. and Peletminskii S.V., Methods of Statistical Physics (Oxford: Pergamon), 1981.
3. Bogoliubov N., Problems of a Dynamical Theory in Statistical Physics (Providence, RI: Providence College) 1959.
4. Prigogine I., Non-Equilibrium Statistical Mechanics (New York: Interscience), 1962.
5. Zubarev D., Nonequilibrium Statistical Thermodynamics (Berlin: Springer), 1974.
6. Klimontovich Y, Statistical Physics (New York: Harwood Academic), 1986
7. Zubarev D., Morozov V., and Roepke G., Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes (Berlin: Akademy), 1996.