DOI: 10.17725/rensit.2020.12.009

Статистическая механика жидкостей и флуктуации

Мартынов Г.А.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Российская академия наук, http://www.phyche.ac.ru/

Москва 119991, Российская Федерация

E-mail: g230227@gmail.com

Поступила 05.01.2020, рецензирована 10.01.2020, принята 11.01.2020

Аннотация. **Доказано, что в теории Гиббса необходим учет энергии флуктуаций, так как в противном случае энтропия системы становится равной энтропии идеального газа, т.е. константой, не зависящей от плотности и температуры, что несовместимо с представлениями термодинамики.**

Ключевые слова: **термодинамика, теория Гиббса, энтропия, флуктуации**

УДК: 538.91

Для цитирования: Мартынов Г.А. Статистическая механика жидкостей и флуктуации. *РЭНСИТ*, 2020, 12(1):9-16; DOI: 10.17725/rensit.2020.12.009.

Statistical mechanical of Gibbs and fluctuations (theory)

George A. Martynov

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of Sciences, http://www.phyche.ac.ru/

Moscow 119991, Russian Federation

E-mail: g230227@gmail.com

Received January 05, 2020; peer reviewed January 10, 2020; accepted January 11, 2020

Abstract. **In Gibbs statistical mechanics, the state of thermodynamic equilibrium is identified with the state of absolute rest, at which particles do not move at all. In a result, the entropy in the Gibbs theory turns out to be a constant, independent of density and temperature, which contradicts the laws of thermodynamics. In fact, the state of thermodynamic equilibrium is a state of detailed equilibrium, at which particles continue to move along chaotic trajectories, but move in such a way that the average values of coordinates and momenta remain unchanged (stationary non-equilibrium state). Certain energy is associated with this movement. Taking into account the energy of these fluctuations leads to the fact that the entropy of the system, as it should, becomes a function of density and temperature. But, ultimately, this leads to radical changes in our ideas about the micro - world.**

Keywords: **thermodynamics, Gibbs theory, entropy, fluctuations**

UDC: 538.91

For citation: George A. Martynov. Statistical mechanical of Gibbs and fluctuations (theory). *RENSIT,* 2020, 12(1):9-16; DOI: 10.17725/rensit.2020.12.009.

Содержание

1. **Введение (9)**
2. **Термодинамические параметры флуктуирующих систем (10)**
3. **Некоторые особенности теории Гиббса (13)**
4. **Заключение (15)**

Литература (16)

1. ВВЕДЕНИЕ

В сообщении [1] было показано, что законы термодинамики являются однозначным следствием законов квантовой механики. При этом в связке квантовая механика → статистическая механика → термодинамика исходная теория (т.е. квантовая механика)

описывает все явления в микромире атомов и молекул не только качественно, но и количественно. То же можно сказать и о термодинамике: она описывает все свойства всех равновесных макроскопических тел абсолютно точно. Поэтому можно было бы ожидать, что и статистическая механика Гиббса, объединяющая квантовую механику и термодинамику в единое целое, также будет абсолютно общей и абсолютно точной теорией. Но в своем настоящем виде она не является ни общей, ни точной.

Теория Гиббса не описывает критические явления, фазовые переходы первого рода, законы подобия и т.д. Поэтому она не является общей. Её также нельзя считать точной, поскольку она описывает реальные вещества с очень большой ошибкой. Как известно, в случае газов потенциальная энергия системы всегда задается в виде суммы парных потенциалов $U_{(N)} = \Sigma\Phi_{ij}$. С физической точки зрения это приближение является наиболее обоснованным – оно качественно правильно отражает тот факт, что в разреженных системах столкновения частиц являются парными. Но даже и в этом случае количественного согласия теории с экспериментом нет. Обобщая данные нескольких авторов, Ю. Бараш пишет «... величина ван-дер-вальсового взаимодействия макроскопических тел, получаемая при аддитивном сложении парных сил, уже в простейших случаях отличается от правильного результата обычно на 20-30%» (см. [2], стр. 14). Эта оценка, по всей вероятности, является заниженной, так как более поздние данные указывают на ошибку порядка 40% даже в случае благородных газов, для которых потенциалы Φ_{ij} рассчитываются методами квантовой механики с очень высокой точностью (см. [3]). С увеличением плотности ошибка может только возрастать, так как с переходом к жидкостям парные столкновения частиц постепенно сменяются многочастичными столкновениями. А многочастичные столкновения должны описываться многочастичными потенциалами $\Phi_{ij...k}$, о свойствах которых нам известно еще меньше, чем о парных потенциалах. И, что не менее важно, описать процесс перехода от парных взаимодействий к многочастичным в рамках существующей теории невозможно, так как в уравнениях Гамильтона потенциалы по определению являются раз и навсегда заданными функциями, значения которых не зависят ни от плотности, ни от температуры. Поэтому поиск «истинных» потенциалов, точно описывающих свойства реальных систем, вряд ли приведет к успеху. Я полагаю, что решение проблемы надо искать в другом месте.

С математической точки зрения теория Гиббса является логически стройной и безупречной (см. [1]). И только в одном пункте она становится недостаточно последовательной: в ней потенциальная энергия системы $U_{(N)}$ полагается постоянной величиной, не зависящей от времени. Но забывая об этом, Гиббс одновременно определяет температуру системы θ с помощью распределения Максвелла, описывающего **флуктуации** скоростей частиц, амплитуда которых является случайной функцией времени. Поэтому в теории Максвелла-Гиббса кинетическая энергия $K_{(N)}(t)$ флуктуирует. **Соответственно,** должна флуктуировать и потенциальная энергия системы $U_{(N)} = E_{(N)} - K_{(N)}(t)$, поскольку в замкнутых изолированных системах, которые только и описываются теорией Гиббса, полная энергия системы $E_{(N)} = const$. Эти флуктуации в теории Гиббса не учитываются.

В настоящем сообщении мы постараемся устранить этот недостаток. Забегая вперед, скажу, что учет флуктуаций не только вносит количественную поправку в формулы современной статистической механики, но и приводит к существенным изменениям наших представлений о том, что происходит в микромире атомов и молекул (см. 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ).

2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ФЛУКТУИРУЮЩИХ СИСТЕМ

Гамильтоновы системы. Как и в предыдущем сообщении, будем рассматривать систему, занимающую объем V и содержащую N частиц. Будем также считать, что её состояние описывается квантовым уравнением Лиувилля

$$\frac{\partial \hat{\wp}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar}\left(\hat{H}\hat{\wp} - \hat{\wp}\hat{H}\right) = 0, \qquad (1)$$

в котором $\hat{\wp}$ – оператор, определяющий состояние системы, и $\hat{H}$ – оператор Гамильтона. Наша задача – доказать, что и в случае учета энергии флуктуаций из этого **квантового** уравнения следуют все формулы термодинамики, которая, как известно, является **классической** теорией (в предыдущем сообщении эта задача была решена без учета флуктуаций).

Будем решать квантовое уравнение Лиувилля (1) путем разложения искомой вероятности $\hat{\wp}$ в ряд по степеням постоянной Планка $\hbar$. При этом нулевой член ряда обратится в ноль, так как $(\hat{H}\,\hat{H} - \hat{H}\,\hat{H}) = 0$, а в ряду $\hat{\wp} = \sum_{j=0}^{\infty} \hbar^j \wp_j$ чисто классическим будет только первый неисчезающий член с коэффициентом $\hbar^0 = 1$ (см. [4]). Остальные члены ряда определяют квантовые поправки к классическим параметрам системы, которыми можно пренебречь, так как они не дают вклада в термодинамику. Анализом первого члена ряда мы здесь и ограничимся.

В приближении $\hbar^0 = 1$ квантовое уравнение Лиувилля сводится к классическому уравнению Лиувилля (см. [4])

$$\frac{\partial \wp_{(N)}}{\partial t} = \sum_{i=1}^{N} \left\{ \frac{\partial H_{(N)}}{\partial r_j} \cdot \frac{\partial \wp_{(N)}}{\partial p_j} - \frac{\partial H_{(N)}}{\partial p_j} \cdot \frac{\partial \wp_{(N)}}{\partial r_j} \right\}. \quad (2)$$

В (2) гамильтониан системы $H_{(N)}(t) = K_{(N)}(p_i(t)) + U_{(N)}(r_{ij}(t))$ является функцией времени t, поскольку в равновесных системах частицы по-прежнему продолжают двигаться. Соответственно, вероятность $\wp_{(N)}\left(r_i(t), p_i(t)\right)$, описывающая состояние системы, также будет функцией t. Подставляя в (2) $\wp_{(N)}(t) = \exp(-H_{(N)}(t)/\theta)$ получим, как и раньше, каноническое распределение Гиббса

$$G_{(N)}(t) = \frac{1}{Q_{(N)}} \exp(-H_{(N)}(t)/\theta) \quad (3)$$

в котором, однако, в показателе экспоненты стоит функция времени. А так как из (2) и (3) следует, что $\partial H_{(N)}(t)/\partial t = 0$, то полная энергия системы

$$E_{(N)} = H_{(N)}\left(r_i(t), p_i(t)\right) = const. \quad (4)$$

Это равенство имеет смысл закона сохранения энергии. Поскольку энергия сохраняется только в замкнутых изолированных системах, равенство (4) означает, что теория Гиббса справедлива только в случае микроканонических ансамблей, образующих замкнутые изолированные системы.

Полученное решение описывает мгновенные состояния системы. Нас, однако, интересуют не они, а средние состояния за достаточно большой (макроскопический) отрезок времени $T \to \infty$

$$\overline{\wp_{(N)}(t)} = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T \wp_{(N)}(t)dt = \\ = \lim \int_{\Gamma} \wp_{(N)}(r(t), p(t))d\Gamma. \quad (5)$$

Чтобы учесть в (5) зависимость параметров системы от времени, положим

$$r_i(t) = r_i + \delta r_i(t), \;\; p_i(t) = p_i + \delta p_i(t), \quad (6)$$

где $r_i = \overline{r_i(t)}$, $p_i = \overline{p_i(t)}$ – средние значения координат и импульсов частиц, не зависящие от t, а $\delta r_i(t)$, $\delta p_i(t)$ – флуктуации этих параметров, т.е. их отклонения от средних значений r_i, p_i. С учетом (6) полная энергия системы $E_{(N)}$ становится равной

$$E_{(N)} = \overline{H_{(N)}\left(r + \delta r(t), p + \delta p(t)\right)} = \\ = H_{(N)}(r, p) + \overline{\delta H_{(N)}(t)} = const, \quad (7)$$

где

$$\overline{\delta H_{(N)}(t)} = \\ = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \left[\frac{\partial^2 H_{(N)}(r,p)}{\partial r_i^2} \overline{[\delta r_i(t)]^2} + \right. \\ \left. + \frac{\partial^2 H_{(N)}(r,p)}{\partial p_i^2} \overline{[\delta p_i(t)]^2} \right].$$

В результате распределение Гиббса принимает вид

$$G_{(N)} = \frac{1}{Q_{(N)}} \exp\left(-\frac{1}{\theta} \left[H_{(N)}(r,p) + \delta H_{(N)}(\rho,\theta) \right] \right), \quad (8)$$

где $H_{(N)}(r,p)$ – стандартный гамильтониан классической механики, а $\delta H_{(N)}(\rho,\theta)$ – константа, учитывающая вклад флуктуаций. Так как она получена путем усреднения по координатам $r_i = \overline{r_i(t)}$ и импульсам $p_i = \overline{p_i(t)}$ всех частиц, возникшая добавка может быть функцией только ρ, θ; от мгновенных значений координат и импульсов она не зависит. Поэтому после дифференцирования по r_i и p_i она исчезает из уравнения Лиувилля (2), имеющего смысл уравнения баланса сил.

Кинетическая энергия. Рассмотрим теперь компоненты гамильтониана более подробно. Полагая $p_i(t) = p_i + \delta p_i(t)$, запишем кинетическую энергию в виде

$$\overline{K_{(N)}(t)} = \frac{1}{2m}\sum\overline{[p_i + \delta p_i(t)]^2} = \\ = \frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{N} p_i^2 + \frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{N}\overline{\delta p_i(t)]^2}, \quad (9)$$

где $\frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{N} p_i^2 = N\frac{m\mathrm{v}^2}{2} = const$ – полная энергия системы, движущейся с постоянной скоростью v = *const*. В лабораторной системе координат, в которой система покоится, эта энергия равна нулю, так как v = 0 и, следовательно, в этой системе

$$\overline{K_{(N)}(t)} = \frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{N}\overline{\delta p_i(t)]^2} = \\ = N\frac{\overline{\delta p(t)]^2}}{2m} = \frac{3}{2}N\theta. \quad (10)$$

В результате среднее значение кинетической энергии одной частицы (т.е. температура θ) оказывается равной среднему значению квадрата **флуктуаций** импульса $\overline{\delta p_i^2(t)}$, а не квадрату среднего значения самого импульса $p_i^2 = 0$. Поэтому кинетическая энергия вносит вклад только во флуктуационную составляющую гамильтониана $\delta H_{(N)}(\rho,\theta)$; равновесная компонента кинетической энергии $K_{(N)}(p) = 0$. Это происходит потому, что термодинамическое равновесие не является абсолютным равновесием, при котором все частицы неподвижны; термодинамическое равновесие – это детальное равновесие, при котором частицы продолжают непрерывно двигаться, в то время как макроскопические средние значения всех параметров остаются неизменными.

Потенциальная энергия. Положим расстояние между частицами равными $r_{ij}(t) = r_{ij} + \delta r_{ij}(t)$ и разложим $U_{(N)}(r_{ij} + \delta r_{ij}(t))$ в ряд по $\delta r_{ij}(t)$. Усредняя полученное таким образом выражение, получим

$$\overline{U_{(N)}\left(r_{ij}(t)\right)} = \overline{U_{(N)}(r_{ij}) + \delta U_{(N)}(t)} = \\ = U_{(N)}(r_{ij}) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 U_{(N)}(r_{ij})}{\partial r_{ij}^2}\overline{\delta r_{ij}(t)^2} = \\ = U_{(N)}(r_{ij}) + \delta U_{(N)}(\rho,\theta). \quad (11)$$

Здесь $U_{(N)}(r_{ij}) \equiv U_{(N)}(\rho,\theta) = Nu(\rho,\theta)$ – потенциальная энергия, рассчитанная в предположении, что все частицы находятся на среднем расстоянии $r_{ij} \equiv \overline{r_{ij}(t)}$ друг от друга, и $\delta U_{(N)}(\rho,\theta) = N\delta u(\rho,\theta)$ – энергия флуктуаций. Положим её равной

$$\delta u(\rho,\theta) = \theta\rho\frac{\partial\phi(\rho,\theta)}{\partial\rho}. \quad (12)$$

Такая запись не накладывает никаких ограничений на конкретный вид $\delta U_{(N)}(\rho,\theta)$, но при этом обеспечивает обращение энергии флуктуаций в ноль при нулевой плотности $\rho = 0$ и при нулевой температуре $\theta = 0$.

Внутренняя энергия. С учетом (10) и (12) полная (или, что то же, внутренняя) энергия замкнутой изолированной системы $E_{(N)} = \overline{K}_{(N)} + \overline{U}_{(N)}$ оказывается равной

$$e = E_{(N)}/N = u(\rho,\theta) + \\ + \left[\frac{3}{2}\theta + \theta\rho\frac{\partial\phi(\rho,\theta)}{\partial\rho}\right]. \quad (13)$$

В этом выражении сумма, стоящая в квадратных скобках, определяет энергию флуктуаций. Она складывается из флуктуаций кинетической энергии $3\theta/2$ и флуктуаций потенциальной энергии $\delta u(\rho,\theta) = \theta\rho\frac{\partial\phi(\rho,\theta)}{\partial\rho}$.

Свободная энергия. Гиббс определил свободную энергию с помощью формулы

$$F_{(N)}(\rho,\theta) = \overline{F_{(N)}(t)} = -\theta\overline{\ln Q_{(N)}(t)} = \\ = -\theta\overline{\ln\left[\frac{1}{V^N}\int_V \exp\left(-U_{(N)}(t)/\theta\right)d^3r_1...d^3r_N\right]}. \quad (14)$$

Подставляя в (14) $U_{(N)}(t) = U_{(N)}(r_{ij}) + \delta U_{(N)}(t)$ и вынося за знак интеграла $U_{(N)}(r_{ij}) = Nu(\rho,\theta) = const$, получим

$$F_{(N)}(\rho,\theta) = U_{(N)}(\rho,\theta) - \\ -\theta\overline{\ln\left[\frac{1}{V^N}\int_V \exp\left(-\delta U_{(N)}(t)/\theta\right)d^3r_1...d^3r_N\right]} \quad (15)$$

или, что то же самое

$$f(\rho,\theta) = F_{(N)}/N = f(r_{ij}) + \delta f = \\ = u(\rho,\theta) + \theta\delta\varphi(\rho,\theta), \quad (16)$$

где $f(r_{ij}) = u(\rho,\theta)$ и $\delta f = \theta\delta\varphi(\rho,\theta)$ - парциальная свободная энергия флуктуаций.

Давление. По определению давление[1]

$$P(\rho,\theta) = -\frac{\partial F_{(N)}}{\partial V} = \rho^2 \frac{\partial f(\rho,\theta)}{\partial \rho} \tag{17}$$

Поэтому

$$P(\rho,\theta) = P(r_{ij}) + \delta P(\rho,\theta), \tag{18}$$

где

$$P(r_{ij}) = \theta\rho^2 \frac{\partial(u/\theta)}{\partial \rho}, \quad \delta P = \theta\rho^2 \frac{\partial \delta\varphi}{\partial \rho}. \tag{19}$$

Закон сохранения энергии. С учетом полученных выше формул закон сохранения энергии $\theta s = e - f$ записывается в виде

$$\begin{aligned} \theta s = \theta(S_N / N) = \left[u + \left(\frac{3}{2}\theta + \theta\delta\phi\right)\right] - \\ -\left[u + \theta\delta\varphi\right] = \theta\left(\frac{3}{2} + \delta\phi - \delta\varphi\right), \end{aligned} \tag{20}$$

или $\theta s = \frac{3}{2}\theta + \theta\delta\phi - \theta\delta\varphi$. Таким образом, во флуктуационной теории энтропия системы определяется средними значениями флуктуаций кинетической энергии $\overline{\delta K}_{(N)} = 3N\theta/2$, средними значениями флуктуаций потенциальной энергии $\overline{\delta U_{(N)}} = N\theta\overline{\delta\phi}$ и средним значением флуктуаций свободной энергии $\overline{\delta F_{(N)}} = N\theta\overline{\delta\varphi}$; средние значения этих параметров (т.е. $\overline{K}_{(N)} = 0$, $\overline{E}_{(N)}$, $\overline{F}_{(N)}$) в эту формулу не входят. Этим флуктуационная теория отличается от теории Гиббса, в которой $\theta\overline{S}_{(N)} = \overline{E}_{(N)} - \overline{F}_{(N)}$.

Согласно теореме Нернста, энтропия данного тела при абсолютном нуле температуры должна равняться нулю. Очевидно, что в этом случае флуктуации внутренней энергии $\delta\phi$ и свободной энергии $\delta\varphi$ также должны обращаться в ноль. Поэтому для того, чтобы одновременно обращалась в ноль и энтропия, нужно положить $s = \delta s + \frac{3}{2}$, где 3/2 – энтропия идеального газа. После этого уравнение баланса энергии запишется в виде

$$\delta s = \delta\phi - \delta\varphi. \tag{21}$$

Введение константы 3/2 в определение энтропии не нарушает исходных постулатов теории, поскольку при подстановке (21) в уравнение Лиувилля, определяющее энтропию (см. [1]), эта константа исчезает.

[1]Здесь мы учли, что $F_{(N)} = Nf$ и $V = N/\rho$, $dV = -Nd\rho/\rho^2$.

3. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕОРИИ ГИББСА

На этом, собственно говоря, можно было бы закончить обсуждение теории Гиббса, так как проблема обоснования термодинамики решена. Но при этом некоторые особенности этой теории остались незамеченными. Мне кажется полезным упомянуть о них.

Уравнение ван дер-Ваальса. При выводе своего знаменитого уравнения Ван дер Ваальс разделил второй вириальный коэффициент $B_2(\theta)$ на отталкивательную (короткодействующую) и притягательную (дальнодействующую) части, положив $B_2 = \alpha - \beta$. Затем он предположил, что отталкивательная часть $\alpha << 1$ и воспользовался известным выражением $\frac{1}{1-x} \approx 1 + x$ при $x << 1$. В результате он получил свое знаменитое уравнение

$$\begin{aligned} P = \rho\theta + \rho^2 B_2 = \rho\theta\left[1 + \rho(\alpha - \beta)\right] = \\ = \rho\theta\left[1 + \rho\alpha\right] - \rho^2\beta \approx \frac{\rho\theta}{1 - \rho\alpha} - \rho^2\beta. \end{aligned}$$

Во флуктуационной теории

$$P = \rho\theta\left(1 + \rho B_2^{eff}\right),$$

где $B_2^{eff} = B_2 - B_2^{fluct}$, $\alpha = B_2(\theta)$, $\beta = B_2^{fluct}(\rho,\theta)\big|_{\rho=0}$.

В результате уравнение ВдВ принимает вид

$$\begin{aligned} P = \frac{\rho\theta}{1 - \rho B_2(\theta)} - \rho^2\theta B_2^{fluct}(0,\theta); \\ Z = \frac{1}{1 - \rho B_2(\theta)} - \rho B_2^{fluct}(0,\theta). \end{aligned} \tag{22}$$

Таким образом, во флуктуационной теории короткодействующая компонента уравнения ВдВ описывается вторым вириальным коэффициентом, а дальнодействующая компонента определяется флуктуациями, существование которых давно доказано, так как они вызывают хорошо известное Мандельштам-Бриллюэновское рассеяние света. Очевидно, что уравнение (22) справедливо при $\rho >> \rho^2 B_2(\theta)$, $\rho >> \rho^2 B_2^{fluct}(\rho,\theta)_{\rho=0}$ и при $B_2^{fluct} >> B_2$ (последнее неравенство объясняет, почему сумму $1 + \rho B_2(\theta)$ можно аппроксимировать формулой $\frac{1}{1 - \rho B_2}$, а член $\rho^2\theta B_2^{fluct}$ лучше оставить неизменным).

Термодинамический предел. В термодинамическом пределе все экстенсивные параметры вещества обращаются в бесконечность, так как они пропорциональны числу частиц $N = \infty$. Чтобы в этом пределе получить разумные результаты, нужно перейти от глобальных параметров, характеризующих состояние сразу всей системы, к парциальным величинам, определяющим состояние одной единственной частицы. Поэтому статистическая механика, в отличие от термодинамики, всегда работает с парциальными величинами.

Управляющие параметры. Определим одночастичную функцию распределения с помощью соотношения

$$G_{(1)}(r_1) = \frac{1}{V}\int_V G_{(N)}(r_1,...r_N)\frac{d^3r_2...d^3r_N}{V^{N-1}} \qquad (23)$$

Эта функция удовлетворяет условию нормировки $V^{-1}\int_V G_{(1)}(r)d^3r = 1$, которое можно записать в виде

$$\int_V \rho_0 G_{(1)}(r)d^3r = N, \quad \rho_0 = \frac{N}{V}. \qquad (24)$$

Очевидно, что в этой формуле произведение $\rho(r) = \rho_0 G_{(1)}(r)$ имеет смысл плотности вещества. Вместе с температурой θ, величина которой определяется одночастичной функцией распределения $G_{(1)}(p)$ (т.е. распределением Максвелла), $\rho(r)$ и θ образуют систему двух **управляющих параметров**, задавая которые, мы определяем все макроскопические свойства рассматриваемого нами тела.

Тот факт, что $\theta = const$ не зависит от координаты r данной точки системы, означает, что все рассматриваемые в теории Гиббса макроскопические тела должны находиться в состоянии теплового равновесия. Сложнее обстоит дело с плотностью $\rho(r)$. В состоянии термодинамического равновесия плотность газов и жидкостей постоянна и изотропна по всему объему системы. Этим условиям можно удовлетворить только при $G_{(1)}(r) \equiv 1$ и плотности $\rho(r) = \rho_0 = const$. В случае же кристаллов структура вещества становится периодической и анизотропной. Чтобы учесть этот факт и притом не нарушить условие нормировки, нужно положить $\rho(r) = \rho_0\left[1 + \Psi(\mathbf{r})\right]$, где периодическая функция $\Psi(\mathbf{r})$ описывает микроструктуру кристалла. Эта микроструктура должна определяться из каких-то других, не статистических соображений (например, из условия минимума потенциальной энергии всей системы). Но при этом функция $\Psi(\mathbf{r})$ должна всегда удовлетворять условию $V^{-1}\int_V \Psi(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \equiv 0$ при $V \to \infty$, поскольку только в этом случае выполняется условие нормировки $V^{-1}\int_V G_{(1)}(r)d^3r = 1$.

Идеальный газ. Из формулы, определяющей давление, казалось бы, следует, что как только уравнение состояния разреженного газа принимает универсальное значение $P = \rho\theta$, всякое взаимодействие частиц другом с другом должно прекратиться. А это, в свою очередь, предполагает, что при этом потенциальная энергия системы обращается в ноль. Но системы с $U_{(N)}(\overline{r}_{ij}) \equiv 0$ существовать не могут. Чтобы убедиться в этом, заметим, что в квантовой механике гамильтониан идеального газа невзаимодействующих частиц имеет вид

$$\hat{H}_{(N)} = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_j \frac{1}{m_j}\Delta_j,$$

где Δ_j - оператор Лапласа (Ландау, формула 17.3). С помощью такого гамильтониана получить в классическом пределе $\hbar = 0$ уравнение Лиувилля невозможно. Поэтому квантовый идеальный газ не имеет аналога в классической физике. Более того, в случае невзаимодействующих частиц исчезает также связь между классическим уравнением Лиувилля и каноническим распределением, поскольку при $H_{(N)} = \sum_{i=1}^{N} p_i^2 / 2m$ уравнение Лиувилля принимает вид

$$\frac{\partial \wp_{(N)}}{\partial t} = -\sum_{i=1}^{N}\frac{\partial H_{(N)}}{\partial \mathbf{p}_j}\cdot\frac{\partial \wp_{(N)}}{\partial \mathbf{r}_j}.$$

В этом случае каноническое распределение $G_{(N)} = \exp\left(-H_{(N)}/\theta\right)/Q_{(N)}$ уже не удовлетворяет этому уравнению. В результате вся цепь рассуждений, которая вела нас от уравнений квантовой механики к термодинамике, оказывается разрушенной.

На самом деле всё обстоит как раз наоборот: «идеальный газ» с давлением $P = \rho\theta$ может существовать только до тех пор, пока в системе сохраняются взаимодействие между частицами и, следовательно, $U_{(N)}(\overline{r}_{ij}) \neq 0$. Как показал Боголюбов, давление в системе всегда

определяется потенциальной компонентой энергии, так как только она определяет все члены вириального ряда $P = \sum_{k=1}^{\infty} \rho^k B_k(\theta)$, включая и первый член $\rho\theta$ (см. [5]). В разреженных газах этот член становится доминирующим, что и отличает состояние идеального газа от всех других возможных состояний. Но это еще не означает, что в идеальном газе все остальные члены вириального ряда тождественно равны нулю. До тех пор, пока $\rho > 0$, расстояния между частицами $l \approx 1/\rho^3$ остаются конечными. Поэтому частицы по-прежнему продолжают сталкиваться друг с другом (пусть, и очень редко), что необходимо для установления термодинамического равновесия в системе. И только при $\rho = 0$ расстояние между частицами становится бесконечным, после чего столкновения частиц становятся невозможными. Но одновременно при этом до бесконечности возрастает время установления термодинамического равновесия в системе. Поэтому в системах с плотностью $\rho \le 0$ состояние термодинамического равновесия вообще никогда не возникает. Такие состояния теория Гиббса не описывает; она имеет смысл только до тех пор, пока $\rho > 0$, т.е. только тогда, когда потенциальная энергия, управляющая столкновениями частиц, все еще отлична от нуля. А универсальный характер параметров идеального газа определяется тем, что все его параметры формируются флуктуациями кинетической энергии, которые по определению универсальны (так, например, распределение Максвелла, описывающее флуктуации скоростей частиц, не зависит от конкретного вида потенциальной энергии).

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

До сих пор проблему квантового обоснования термодинамики всегда пытались решить методом «сверху → вниз», т.е. сначала найти в уравнениях квантовой механики аналоги таких макроскопических понятий как температура и энтропия, постулировать полученные формулы, и уж затем на основе этих постулатов построить всё здание статистической механики (см. [6, 7, 8]). Ничего не вышло – построить логически стройную и внутренне непротиворечивую теорию таким образом не удалось. И понятно почему: уравнения квантовой механики не описывают процессы трения, а, значит, не содержат таких параметров, как температура и энтропия, от которых зависит направление и интенсивность макроскопических процессов.

Наряду с этим можно сформулировать также подход «снизу → вверх», при котором за основу берутся известные уравнения квантовой механики, описывающие состояния микромира, в них совершается переход к классическому пределу, а затем решаются полученные таким образом классические уравнения. В настоящей статье была сделана попытка сформулировать именно такой подход. Как было показано выше, в этом случае понятия температуры и энтропии в классическом пределе возникают самопроизвольно, никаких постулатов для их определения не требуется. А после этого все формулы статистической механики и термодинамики следуют из полученных выражений практически мгновенно. Одновременно все преобразования, ведущие от квантовой механики к термодинамике, становятся тождественными и на удивление простыми и понятными. В результате теория Гиббса оказывается математически абсолютно строгой: – по ходу преобразований никаких дополнительных гипотез или аппроксимаций делать не нужно. Но этого мало.

Подход «снизу → вверх» позволяет объяснить механизм возникновения хаоса в классических системах. Хаос и вероятность в классической теории – это наследие квантовой неопределенности. В квантовой механике мы не можем одновременно точно задать координату и импульс частицы и, следовательно, не можем точно определить координаты частиц в фазовом пространстве. В классике такая возможность формально появляется, и она реализуется в классической механике при рассмотрении свойств устойчивых систем. Но системы атомов и молекул неустойчивы, и при их описании мы должны учесть неопределенность в задании начальных условий, которая, по существу, является наследием квантовой неопределенности. Еще одним следствием квантовой механики, по всей вероятности, является классическая теория вероятностей – её законы должны следовать из формул, определяющих квантовую вероятность, т.е. ψ–функцию.

Не менее важно и то, что при решении квантового уравнения Лиувилля путем разложения в ряд по степеням постоянной Планка стало очевидным, что все законы термодинамики следуют из первого (классического) члена ряда с $\hbar^0 = 1$; все остальные члены ряда $\hat{\wp} = \sum_{j=0}^{\infty} \hbar^j \wp_j$, содержащие $\hbar$ в разных степенях, вклад в формулы статистической механики и термодинамики не дают. Это означает, что никакой квантовой или квазиклассической теории не существует. В результате

статистическая механика и термодинамика становятся сугубо классическими теориями

(но при этом, конечно, надо помнить, что все уравнения этой теории являются **следствием** законов квантовой механики).

Еще одним важным результатом данного подхода является утверждение, что учет флуктуаций в теории Гиббса является обязательным: если в гамильтониане опустить константу, определяющую энергию флуктуаций, энтропия системы обращается в ноль, из системы исчезнет хаос, а вместе с ним перестают действовать и законы термодинамики.

Заметим также, что квантовое уравнение Лиувилля лежит не только в основе термодинамики, но и вообще в основе всей классической физики. Действительно, в [9] было показано, что из первого члена ряда по степеням $\hbar$ следуют также все уравнения гидродинамики и термодиффузии.

И последнее. При учете флуктуаций меняется само представление о термодинамическом равновесии. Флуктуации всегда зависят от времени. Поэтому определение термодинамического равновесия как такого состояния, при котором все параметры вещества являются константами, является ошибочным; на самом деле состояние термодинамического равновесия – это **стационарное** состояние неравновесных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Martynov GA. Fluctuation Theory of Liquids. *High Temperature,* 2018, 56(3):340-350, doi:10.1134/S0018151X18030148.
2. Бараш ЮС. Силы Ван-дер-Вальса. М., Наука, 1988.
3. Vlasiuk M, Sadus RJ. Predicting vapor-liquid phase equilibria with augmented ab initio interatomic potentials. *J Chem. Phys.*, 2017, 146(24):244504.
4. Ландау ЛД, Лифшиц ЕМ. *Квантовая механика.* Москва, Физматгиз, 1963.
5. Боголюбов НН. *Проблемы динамической теории в статистической физике.* Москва-Ленинград, Гостехиздат, 1946.
6. Ландау ЛД, Лифшиц ЕМ. *Статистическая физика, часть 1, том 5.* Москва, Наука, 1976.
7. Керзон Хуанг. *Статистическая механика.* Москва, Мир, 1966.
8. Квасников ИА. *Термодинамика и статистическая физика. Т.2.* Москва, Едиториал УРСС, 2002.
9. Мартынов ГА. *Теоретическая и математическая физика,* 133, №1, 121 (2002); ibid. 134, №2, 325 (2003); ibid. 134, №3, 487 (2003); ibid. 136, №2, 312 (2003); ibid. 139, №2, 307 (2004).

Мартынов Георгий Александрович
д.ф.-м.н.
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
31/4, Ленинский просп., Москва 119991, Россия
E-mail: g230227@gmail.com.