

УДК 544.2, 536.75, 538.93

К МИКРОСКОПИЧЕСКОМУ ОБОСНОВАНИЮ ТЕРМОДИНАМИКИ И КИНЕТИКИ

Захаров А.Ю.

Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого,
г. Великий Новгород

Выведено уравнение движения для микроскопической функции распределения классических (не квантовых) систем с учётом запаздывающих взаимодействий между идентичными частицами. Показано, что запаздывание взаимодействий между частицами является одним из механизмов, приводящим к необратимому поведению многочастичной системы.

Ключевые слова: *многочастичные системы, релятивистская динамика, запаздывающие взаимодействия, кинетические уравнения, необратимость.*

Несмотря на грандиозные успехи статистической механики в описании равновесных свойств и кинетических процессов в конденсированных и разреженных системах, проблема её непротиворечивого обоснования остаётся открытой. Существующее со времён Больцмана и Гиббса микроскопическое обоснование термодинамики и кинетики представляет собой внедрение вероятностной концепции в классическую (т. е. не квантовую и нерелятивистскую) механику. У Больцмана в качестве вероятностной концепции служит гипотеза молекулярного хаоса (*Stoßzahlansatz*), у Гиббса — вероятностная мера в фазовом пространстве механической системы (в частности, принцип равной вероятности в микроканоническом ансамбле).

После Больцмана и Гиббса были разработаны новые подходы к проблеме многих тел: иерархия Боголюбова–Борна–Грина–Кирквуда–Ивона (ББГКИ), метод квазисредних Боголюбова, создана квантовая статистическая механика, найдены точные решения некоторых простейших моделей статистической механики, развит метод функционального интегрирования, построена теория линейного отклика Кубо, разработан метод квантовых кинетических уравнений Каданова–Бейма и Келдыша, создан метод неравновесного статистического оператора Зубарева и др. Помимо общей теории, выполнено немало работ по приближённому вычислению термодинамических и кинетических свойств модельных систем в применении к конкретным системам.

Тем не менее нельзя не отметить весьма существенное обстоятельство, замеченное ещё в конце XIX века Лошмидтом [1] и Цермело [2]. Они показали, что вероятностные предположения Больцмана противоречат точным теоремам классической механики [3] — обратимости уравнений классической динамики и теореме Пуанкаре о возвращениях. Широкое распространение в пользу вероятностного подхода получил довод о том, что «оправданием» вероятностных методов является именно колоссальность числа степеней свободы в системах, состоящих из большого числа молекул. Однако применимость существующих предельных теорем теории вероятностей сильно ограничена случаем систем *независимых* случайных величин, к каковым характеристики *взаимодействующих* частиц (атомов и молекул) никак не могут быть отнесены. Наконец, внутренняя противоречивость объединения статистики и классической механики в её нынешнем виде неприемлема из-за известной теоремы о том, что в рамках противоречивой теории истинно всякое утверждение [4, с.39].

В течение XX века было выполнено немало работ, в которых предпринимались попытки найти источник противоречия в объединении классической механики с вероятностной концепцией. В этой связи уместно отметить дискретную динамическую кольцевую модель (ring model) Каца [5; 6]. Эта модель допускает точное решение и к тому же обладает свойствами обратимости и возвращаемости [7–9]. Однако, введение в эту модель весьма правдоподобных вероятностных гипотез приводит к качественному изменению свойств решений этой модели. При этом расхождение между точным детерминистским и вероятностным описаниями кольцевой модели ничтожно мало на начальных этапах эволюции системы и нарастает с течением времени.

Таким образом, современное состояние вероятностного обоснования термодинамики в рамках статистической механики может быть охарактеризовано следующим образом:

1. именно классическая механическая модель многочастичной системы находится в противоречии с реально существующим необратимым термодинамическим её поведением;
2. введение вероятностного описания многочастичной системы позволяет описать (*но не объяснить!*) реальную необратимость систем;
3. вероятностное описание находится в противоречии с точными теоремами классической механической модели многочастичной системы.

Поэтому существующее микроскопическое обоснование термодинамики на основе классической механики трудно признать удовлетворительным. Более того, в силу указанных причин объяснение термодинамического поведения системы многих тел в рамках

классической механики принципиально невозможно. Поэтому в уточнении нуждается описание механической системы на основе модели и аппарата классической механики. Другими словами, следует выполнить анализ существующих ограничений механической модели многочастичной системы, снятие которых может привести к возможности её термодинамического поведения.

Существует по меньшей мере два фактора, которые могут обусловить необратимое поведение механической системы.

1. *Динамическое происхождение межатомных взаимодействий.*

Дело в том, что выбор статических (т. е. не зависящих от времени) межатомных потенциалов в статистической механике уже изначально является приближением, поскольку взаимодействия между (электронейтральными) атомами обусловлены взаимной поляризацией атомов и зависят от их поляризуемостей [10–12]. Это означает, что «мгновенные» взаимодействия между атомами зависят от сравнительно подвижных электронных степеней свободы атомов. Помимо этого, повсюду существуют вакуумные флуктуации электромагнитного поля, проявляющиеся в таких известных эффектах, как эффект Казимира и сдвиг Лэмба. Поэтому имеется дополнительный зависящий от времени вклад в межатомные потенциалы, реализующийся через вакуумные флуктуации электромагнитного поля [12, с. 263–286]. Таким образом, помимо статической части межатомных потенциалов существует и флуктуирующее во времени взаимодействие частиц. Заметим, что даже ничтожная в количественном отношении флуктуационная поправка к межатомным потенциалам может приводить к качественному изменению поведения классической системы в силу неустойчивости траекторий динамических систем [13]. В рамках такого подхода в работах [14–15] предложена новая форма уравнения движения системы идентичных классических частиц в терминах микроскопической плотности

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_{s=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s(t)), \quad (1)$$

где $\mathbf{R}_s(t)$ – радиус-вектор s -й частицы как функция времени t . В этих работах исследованы свойства решений полученных уравнений движения и показано, что стационарное пространственное распределение частиц удовлетворяет интегральному уравнению, из которого следуют как распределение Больцмана, так и уравнение Власова.

2. Второй фактор — *эффект запаздывания межатомных взаимодействий*. Именно, в классической механике полагается, что взаимодействие между частицами зависит только от мгновенных положений частиц. Это предположение означает, что воздействие частиц друг на друга передаётся с бесконечной скоростью, это находится в явном противоречии с теорией относительности. Прямой учёт эффекта предполагает использование систем обыкновенных дифференциальных уравнений с отклоняющимся аргументом, причём отклонения аргумента не являются постоянными, а зависят от самого решения. Математическая постановка задач для таких уравнений радикально отличается от постановки задач для обыкновенных дифференциальных уравнений. К сожалению, к настоящему времени теория дифференциальных уравнений с запаздыванием находится в начальной стадии развития [16]. Более или менее эффективные методы исследования решений разработаны лишь для простейших задач теории управления. Тем не менее в работе [17] получены уравнения движения для микроскопической плотности (1) системы идентичных частиц, взаимодействующих через запаздывающий потенциал общего вида, и исследованы свойства решений полученных уравнений. Доказано, что учёт запаздывания взаимодействий приводит к необратимому поведению системы частиц.

Запаздывание взаимодействий является релятивистским эффектом, поэтому построение динамики системы взаимодействующих частиц должно выполняться в рамках теории относительности. Попытки построения такой теории были начаты вскоре после создания специальной теории относительности [18–23] и до настоящего времени не завершены [24–32]. Исключительная сложность этой задачи заключается в том, что у каждой частицы имеется собственное время и движение описывается собственной мировой линией. Эволюция системы в целом определяется совокупностью мировых линий частиц. Если для свободных частиц мировые линии представляют собой независимые прямые линии, то наличие взаимодействий резко усложняет картину [33]. В частности, согласно «The No Interaction Theorem» Кюрье [34–36], гамильтоново описание системы взаимодействующих частиц в терминах их координат q_s и импульсов p_s несовместимо с принципом релятивистской инвариантности. Иными словами, *гамильтоново релятивистское описание* системы взаимодействующих частиц в указанных терминах невозможно.

Следует отметить, что именно гамильтонов подход (вместе с теоремой о сохранении фазового объёма Лиувилля и уравнением

Лиувилля) лежат в основе классической статистической механики и последующего её обобщения на квантовый случай. Поэтому наличие даже сколь угодно малого запаздывания взаимодействий приводит к качественному изменению ситуацию с микроскопическим обоснованием термодинамики и кинетики, а также ставит под вопрос обоснованность существующего их обоснования.

Цель данной работы состоит в разработке релятивистского микроскопического описания эволюции системы идентичных частиц без использования каких бы то ни было вероятностных допущений и гипотез.

1. Вывод основного уравнения

Определим микроскопическую функцию распределения $f(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ системы N идентичных частиц

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \sum_{s=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s(t)) \delta(\mathbf{v} - \dot{\mathbf{R}}_s(t)) = \\ = \iint \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{v}} \left[\sum_{s=1}^N e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_s(t)} e^{-i\mathbf{q}\dot{\mathbf{R}}_s(t)} \right]. \quad (2)$$

Вычисление сумм типа $\sum_s \psi(\mathbf{R}_s(t), \dot{\mathbf{R}}_s(t))$, где $\psi(\mathbf{R}_s(t), \dot{\mathbf{R}}_s(t))$ — произвольная «одночастичная» функция, будем выполнять по правилу

$$\sum_s \psi(\mathbf{R}_s(t), \dot{\mathbf{R}}_s(t)) = \sum_s \iint d\mathbf{r} d\mathbf{v} \psi(\mathbf{r}, \mathbf{v}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s(t)) \delta(\mathbf{v} - \dot{\mathbf{R}}_s(t)) = \\ = \iint d\mathbf{r} d\mathbf{v} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \psi(\mathbf{r}, \mathbf{v}). \quad (3)$$

Задача состоит в нахождении уравнения движения для микроскопической функции распределения (2). Для этого нужно найти производную этой функции по времени и использовать релятивистское уравнение движения для каждой из частиц с учётом запаздывающего воздействия всех остальных частиц. Заметим, что помимо эффекта запаздывания взаимодействий имеет место ещё и релятивистский эффект изменения массы частиц. Однако этим эффектом можно пренебречь не только в силу малости эффекта, но и оттого, что эффект изменения массы частиц, в отличие от запаздывания взаимодействий, не приводит к качественному изменению типа уравнения и свойств его решений.

Дифференцируя функцию распределения (2) по времени, найдём

$$\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial t} = \left(\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial t} \right)_1 + \left(\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial t} \right)_2, \quad (4)$$

где

$$\left(\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial t}\right)_1 = \iint \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{v}} \times$$

$$\times \sum_s e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_s(t)} e^{-i\mathbf{q}\dot{\mathbf{R}}_s(t)} [-i\mathbf{k}\dot{\mathbf{R}}_s(t)] \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial t}\right)_2 = \iint \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{v}} \times$$

и

$$\times \sum_s e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_s(t)} e^{-i\mathbf{q}\dot{\mathbf{R}}_s(t)} [-i\mathbf{q}\ddot{\mathbf{R}}_s(t)] \quad (6)$$

Выразим оба члена $\left(\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial t}\right)_1$ и $\left(\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial t}\right)_2$ через $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$, используя правило (3). Вначале преобразуем правую часть соотношения (5), используя правило (3) и представление Фурье для δ -функций. В итоге получим

$$\left(\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial t}\right)_1 = \iint \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{v}} \times$$

$$\times \iint d\mathbf{R} d\mathbf{V} f(\mathbf{R}, \mathbf{V}, t) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{V}} (-i\mathbf{k}\mathbf{V}) =$$

$$= \int d\mathbf{R} f(\mathbf{R}, \mathbf{v}, t) \left\{ \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{R})} (-i\mathbf{k}\mathbf{v}) \right\}.$$

(7)

Использование тождества

$$J = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} (\mathbf{k}\mathbf{v}) = -i(\mathbf{v} \cdot \nabla) \delta(\mathbf{r}) \quad (8)$$

в этой формуле приводит к окончательному выражению для $(\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)/\partial t)_1$:

$$\left(\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial t}\right)_1 = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} (\mathbf{v} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)) = -\left(\mathbf{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\right) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t). \quad (9)$$

Для вычисления функции $\left(\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial t}\right)_2$ требуется вначале выразить $\ddot{\mathbf{R}}_s(t)$ через микроскопическую функцию распределения $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$. В соответствии со вторым законом Ньютона

$$\ddot{\mathbf{R}}_s(t) = -\frac{1}{m} \nabla \Phi(\mathbf{R}_s, t), \quad (10)$$

где $\Phi(\mathbf{R}_s, t)$ — потенциал поля, действующего на s -ю частицу со стороны всех частиц

$$\begin{aligned} \Phi(\mathbf{R}_s, t) &= \sum_{s'} W(\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'}(t - \tau)) = \\ &= \iint d\mathbf{R}' d\mathbf{V}' W(\mathbf{R}_s - \mathbf{R}') f(\mathbf{R}', \mathbf{V}', t - \tau(\mathbf{R}_s - \mathbf{R}')), \end{aligned} \quad (11)$$

$W(\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'})$ — потенциальная энергия взаимодействия двух покоящихся частиц, находящихся в точках \mathbf{R}_s и $\mathbf{R}_{s'}$, $\tau(\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'})$ — запаздывание взаимодействий между этими точками.

Подставим (10) и (11) в (6) и найдём

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial t} \right)_2 &= \frac{i}{m} \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{q}\mathbf{v}} \int d\mathbf{V}' e^{-i\mathbf{q}\mathbf{V}'} f(\mathbf{r}, \mathbf{V}', t) \times \\ &\times \left[\mathbf{q} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \iint d\mathbf{R} d\mathbf{V} f(\mathbf{R}, \mathbf{V}, t - \tau(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|)) W(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \right]. \end{aligned} \quad (12)$$

Использование тождества (8) приводит к существенному упрощению этой формулы

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial t} \right)_2 &= \\ &= \frac{1}{m} \left(\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial \mathbf{v}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \iint f(\mathbf{R}, \mathbf{V}, t - \tau(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|)) W(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{R} d\mathbf{V} \right). \end{aligned} \quad (13)$$

Объединяя соотношения (4), (9) и (13), получим искомое замкнутое уравнение движения для микроскопической функции распределения $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial t} \right) + \left(\mathbf{v} \cdot \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial \mathbf{r}} \right) &= \\ &= \frac{1}{m} \left(\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial \mathbf{v}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \iint f(\mathbf{R}, \mathbf{V}, t - \tau(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|)) W(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{R} d\mathbf{V} \right). \end{aligned} \quad (14)$$

В случае, если система погружена во внешнее поле $\varphi(\mathbf{r}, t)$, данное уравнение имеет вид

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial t} \right) + \left(\mathbf{v} \cdot \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial \mathbf{r}} \right) - \frac{1}{m} \left(\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial \mathbf{v}} \cdot \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}, t)}{\partial \mathbf{r}} \right) &= \\ &= \frac{1}{m} \left(\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial \mathbf{v}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left[\iint f(\mathbf{R}, \mathbf{V}, t - \tau(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|)) W(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{R} d\mathbf{V} \right] \right). \end{aligned} \quad (15)$$

2. Необратимость основного уравнения

Рассмотрим качественные выводы, следующие из основного уравнения (14), с акцентом на проблему необратимости во времени его решений. Для этого выполним формальное разложение подынтегрального выражения в этом уравнении по степеням запаздывания $\tau(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|)$. В итоге получим

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial t} \right) + \left(\mathbf{v} \cdot \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial \mathbf{r}} \right) = \\ & = \frac{1}{m} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \left(\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial \mathbf{v}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \iint W(\mathbf{r} - \mathbf{R}) [\tau(\mathbf{r} - \mathbf{R})]^n \right) \times \\ & \quad \times \left[\left(\frac{\partial}{\partial t} \right)^n f(\mathbf{R}, \mathbf{V}, t) \right] d\mathbf{R} d\mathbf{V}. \end{aligned} \quad (16)$$

Рассмотрим, как изменяется каждый из членов этого уравнения при операции обращения времени

$$t \rightarrow -t, \mathbf{v} \rightarrow -\mathbf{v}, \mathbf{V} \rightarrow -\mathbf{V}. \quad (17)$$

В соответствии с определением (2), имеем

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \rightarrow f(\mathbf{r}, -\mathbf{v}, -t) = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t); \quad (18)$$

$$\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial t} \rightarrow \frac{\partial f(\mathbf{r}, -\mathbf{v}, -t)}{\partial t} = -\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial t}; \quad (19)$$

$$\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial \mathbf{r}} \rightarrow \frac{\partial f(\mathbf{r}, -\mathbf{v}, -t)}{\partial \mathbf{r}} = \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial \mathbf{r}}; \quad (20)$$

$$\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial \mathbf{v}} \rightarrow \frac{\partial f(\mathbf{r}, -\mathbf{v}, -t)}{\partial \mathbf{v}} = -\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial \mathbf{v}} \quad (21)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} \right)^n f(\mathbf{R}, \mathbf{V}, t) \rightarrow \left(\frac{\partial}{\partial t} \right)^n f(\mathbf{R}, -\mathbf{V}, -t) = (-1)^n \left(\frac{\partial}{\partial t} \right)^n f(\mathbf{R}, \mathbf{V}, t). \quad (22)$$

Заметим, что операция обращения времени приводит к изменению знака в левой части уравнения (16). В правой части этого уравнения изменение знака имеет место только для членов с чётными значениями n .

Таким образом, уравнение (16) инвариантно по отношению к обращению времени тогда и только тогда, когда запаздывание взаимодействий равно нулю $\tau(\mathbf{r}) \equiv 0$. Другими словами, запаздывание взаимодействий приводит к необратимому поведению системы частиц.

Заметим, что в классической модели (т.е. при отсутствии запаздывания взаимодействий) уравнение (14) имеет известный вид [37]:

$$\left(\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial t} \right) + \left(\mathbf{v} \cdot \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial \mathbf{r}} \right) - \frac{1}{m} \left(\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial \mathbf{v}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \iint f(\mathbf{R}, \mathbf{V}, t) W(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{R} d\mathbf{V} \right) = 0. \quad (23)$$

Это уравнение движения для микроскопической (не вероятностной!) функции распределения инвариантно по отношению к обращению времени.

3. Физическая интерпретация первых членов разложения по запаздыванию

Уравнение (15) в первом неисчезающем приближении по запаздыванию взаимодействий имеет вид

$$\left(\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial t}\right) + \left(\mathbf{v} \cdot \frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial \mathbf{r}}\right) - \frac{1}{m} \left(\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial \mathbf{v}} \cdot \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}, t)}{\partial \mathbf{r}}\right) = \quad (24)$$

$$= \frac{1}{m} \left(\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial \mathbf{v}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left[\iint f(\mathbf{R}, \mathbf{V}, t) W(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{R} d\mathbf{V} \right]\right) + \quad (25)$$

$$+ \frac{1}{m} \left(\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial \mathbf{v}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \iint \{W(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \cdot \tau(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|)\} \left(\frac{\partial f(\mathbf{R}, \mathbf{V}, t)}{\partial t}\right) d\mathbf{R} d\mathbf{V}\right). \quad (26)$$

Рассмотрим каждый из членов, содержащихся в этом уравнении.

- Выражение (24) в этом уравнении по форме в точности соответствует левой части уравнения Больцмана с учётом внешнего поля $\varphi(\mathbf{r}, t)$.

- Выражение (25) по форме соответствует учёту самосогласованного поля в уравнении Власова. Однако соответствующий член в уравнении Власова содержит *вероятностную* функцию распределения. Поэтому в уравнении Власова соответствующий член является *приближением* самосогласованного поля. Уравнение (25) содержит точную микроскопическую функцию распределения, и этот вклад, в соответствии с его выводом, является точным.

- Выражение (26) является неким аналогом интеграла столкновений и обусловлен запаздывающей частью поля, создаваемого всеми частицами системы. Однако вместо вероятностей переходов в уравнении Больцмана в данном уравнении содержится «перенормированный потенциал» вида $W(\mathbf{r})\tau(\mathbf{r})$.

Уравнение (14) (как и (15)) описывает эволюцию точной микроскопической функции распределения системы, которая состоит из идентичных (не квантовых) частиц, взаимодействующих через посредство произвольного двухчастичного потенциала $W(\mathbf{r})$ с учётом запаздывания взаимодействий. Несмотря на внешнюю схожесть уравнения (14) с уравнением Больцмана, имеется фундаментальное (принципиальное) различие между этими уравнениями.

- Уравнение Больцмана содержит *вероятностную* (плотность вероятности!) функцию распределения, в то время как уравнение (14) содержит точную микроскопическую функцию распределения. Поэтому выводы, следующие из уравнения (14), являются точными и детерминистскими, в то время как выводы из уравнения Больцмана носят вероятностный характер.

- Уравнение Больцмана основано на упрощённой концепции о свободном движении частиц между столкновениями. При этом взаимодействие между частицами учитывается посредством интеграла столкновений, имеющего вероятностный характер. Эта картина с некоторыми уточнениями применима для разреженного газа, состоящего из твёрдых шаров. В отличие от уравнения Больцмана, уравнение (14) свободно от указанных ограничений. Каждая из частиц находится под *непрерывным* воздействием всех остальных частиц.

- В уравнении Больцмана взаимодействие между частицами учитывается посредством интеграла столкновений. В связи с этим эволюция во времени вероятностной функции распределения представляется как последовательность главным образом парных столкновений между частицами. В рамках основного детерминистского уравнения (14) каждая частица непрерывно взаимодействует со всеми остальными частицами без разделения на парные, тройные и т.д. столкновения.

Конечно, помимо уравнения Больцмана существуют и другие методы описания кинетических процессов [38–47]. Однако все существующие в настоящее время методы основаны на вероятностных допущениях и гамильтоновом подходе к механике. Существенно, что использование вероятностной концепции как в уравнении Больцмана (через интеграл столкновений), так и в методе ансамблей Гиббса, а также и в последующем развитии кинетической теории имело целью рукотворное введение необратимости в систему частиц. Поскольку запаздывание взаимодействий само по себе приводит к необратимому поведению системы, необходимость использования каких бы то ни было вероятностных гипотез перестаёт быть необходимым.

Статистический подход к теории многочастичных систем берёт начало с конца XIX века. На основе этого подхода построена равновесная и неравновесная статистическая механика, имеющая грандиозные успехи в количественном описании свойств многочастичных систем. Однако этот подход не приводит к пониманию природы необратимости и не является удовлетворительным решением проблемы обоснования термодинамики и кинетики.

Исследование свойств многочастичных систем на основе уравнения (14) радикально отличается как от задач, связанных с уравнением Больцмана, так и от задач равновесной статистической механики.

Обсудим эти вопросы чуть подробнее.

- Математическая постановка задачи Коши для уравнения Больцмана довольно тривиальна: к уравнению Больцмана следует добавить начальное условие для функции распределения $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)|_{t=0}$.

- Постановка задачи Коши для уравнений типа (14), конечно, возможна, но явно не достаточна: эффект запаздывания приводит к тому, что для однозначного решения таких уравнений требуется знать не только состояние системы в начальный момент времени, но и всю *предысторию системы*. Это обусловлено тем, что эволюция микроскопической функции распределения в каждой точке пространства зависит от состояния системы во всех остальных точках во все предшествующие моменты времени. Поэтому задание начального условия $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)|_{t=0}$ недостаточно для единственности решения задачи Коши, а содержит бесконечный набор решений (пучок траекторий), соответствующих разным вариантам предыстории системы. Заметим, что запаздывание взаимодействий, необратимость движения и зависимость эволюции системы от её предыстории имеют место даже для случая двух частиц. В связи с этими обстоятельствами уместно отметить некоторую аналогию релятивистской динамики с функциональной классической механикой Воловича [48–50]. В рамках классической функциональной механики частица описывается не траекторией в фазовом пространстве, а *пучком траекторий* с вероятностным распределением. Однако при этом физический механизм, приводящий к вероятностному распределению в классической функциональной механике, не конкретизируется.

Заметим в заключение, что предложенный в данной работе подход к исследованию многочастичных систем свободен от следующих ограничений.

- Отсутствуют какие бы то ни было вероятностные предположения, что означает применимость подхода и к малочастичным системам, включая наносистемы и структуры, к которым рассмотрение термодинамического предельного перехода не представляется обоснованным.

- Отсутствуют ограничения на выбор «межатомных» потенциалов.

- Метод допускает очевидное обобщение на случай системы, состоящей из нескольких сортов частиц (многокомпонентные системы).

Отметим и определённые сложности дальнейшего развития метода, из которых наиболее существенными представляются две.

- Установление связи решений этого уравнения с макроскопическими характеристиками систем, такими как (усреднённая) плотность, давление, температура и т.п. Здесь может оказаться полезным метод усредняющих (точнее — сглаживающих) операторов Стеклова и Соболева [51–52].

- Постановка граничных задач (в случае конечных систем) для этого уравнения и поиск решений. Существенно осложняется поиск решений и исследование свойств решений тем фактом, что возмущение,

связанное с запаздыванием взаимодействий, является сингулярным. Тем не менее для некоторых простейших приближений, таких как учёт конечного числа членов разложения по степеням запаздывания в правой части уравнения (16), могут быть эффективными методы, развитые в применении к уравнениям Больцмана и Власова.

Я искренне признателен проф. Я.И. Грановскому и проф. Иштвану Майеру (István Mayer) за многочисленные дискуссии и полезные комментарии по работе.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части госзаказа (проект № 1755).

Список литературы

1. Loschmidt J.. Über den Zustand des Wärmegleichgewichtes eines Systems von Körpern mit Rücksicht auf die Schwerkraft, (I), Sitzungsber. Kais. Akad. Wiss. Wien, Math. Naturwiss. Classe, II. Abteilung, Band 73, 1876, S. 128–142. (II), Sitzungsber. Kais. Akad. Wiss. Wien, Math. Naturwiss. Classe, II. Abteilung, Band 73, 1876, S. 366–372. (III), Sitzungsber. Kais. Akad. Wiss. Wien, Math. Naturwiss. Classe, II. Abteilung, Band 75, 1877, S. 287–298. (IV), Sitzungsber. Kais. Akad. Wiss. Wien, Math. Naturwiss. Classe, II. Abteilung, Band 76, 1878, S. 209–225.
2. Zermelo E.. Ueber einen Satz der Dynamik und die mechanische Wärmetheorie. Ann. der Phys., Band 293, Heft 3, 1896, S. 485–494. Ueber mechanische Erklärungen irreversibler Vorgänge. Eine Antwort auf Hr. Boltzmann's "Entgegnung". Ann. der Phys., Band 295, Heft 12, 1896, S. 793–801.
3. M. van Strien. // Studies in History and Philosophy of Modern Physics. 2013. V. 44, No. 3. P.191–205.
4. Шварц Л. Анализ. Т. 1. М.: Мир, 1972. 838 с.
5. Кас М. // Bull. Acad. Roy. Belg. Cl. Sci. 1956. V. 42, No. 5. P. 356–361.
6. Кац М. Вероятность и смежные вопросы в физике. М.: Мир, 1965. 408 с.
7. Gottwald G.A., Oliver M. // SIAM Review. 2009. V. 51. No.3. P. 613–635.
8. Козлов В.В. // Нелинейная динамика. 2011. Т. 7, № 1. С. 101–117.
9. Козлов В.В. Тепловое равновесие по Гиббсу и Пуанкаре. Москва-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2002. 320 с.
10. Craig D.P., Thirunamachandran T. Molecular quantum electrodynamics. An Introduction to Radiation–Molecule Interactions. London: Academic Press, 1984.
11. Buhmann S.Y. Dispersion Forces I. Microscopic Quantum Electrodynamics and Ground-State Casimir, Casimir-Polder and van der Waals Forces. Heidelberg: Springer, 2012.
12. Buhmann S.Y.. Dispersion Forces II. Many-body Effects, Excited Atoms, Finite Temperature and Quantum Friction. Heidelberg: Springer, 2012.
13. Мартынов Г.А. // УФН. 1996. Т. 166. № 10. С. 1105–1133.
14. Zakharov A.Yu. // arXiv:1407.4790v1 [cond-mat.stat-mech] (2014).

15. Zakharov A.Yu. // *J. Quant. Chem.* 2016. V. 116. No. 3. P. 247–251.
16. Gil' M.I. *Stability of vector differential delay equations.* Basel: Birkhäuser, 2013.
17. Zakharov A.Yu., Zakharov M.A. // *Phys. Lett. A.* 2016. V. 380. No. 3. P. 365–369.
18. Jüttner F. // *Ann. der Physik.* 1911. Band 339. Heft 5. S. 856–882.
19. Jüttner F. // *Ann. der Physik.* 1911 Band 440, Heft 6. S. 145–161.
20. Tetrode H. // *Zeitschr. für Physik A.* 1922. Band 10. Heft 1. S. 317–328.
21. Fokker A.D. // *Zeitschr. für Physik A.* 1929. Band 58. Heft 5-6. S. 386–393.
22. van Dam H., Wigner E.P. // *Phys. Rev.* 1965. V. 138. No. 6B. P. 1576–1582.
23. van Dam H., Wigner E.P. // *Phys. Rev.* 1966. V. 142. No. 4. P. 838–843.
24. Павлоцкий И.П. *Начала слабoreлятивистской статистической механики.* М.: Высшая школа, 1983. 128 с.
25. Павлоцкий И.П. // *Труды МИАН СССР.* 1989. Т. 191. С. 162–173.
26. Laserra E., Strianese M., Pavlotsky I.P. // *J. Mod. Phys. B.* 1995. V. 9. No. 4–5. P. 563–583.
27. de Groot S.R., van Leeuwen W.A., van Weert Ch.G. *Relativistic Kinetic Theory: Principles and Applications.* Amsterdam: North-Holland, 1980. 417 p.
28. Trump M.A., Schieve W.C. *Classical Relativistic Many-Body Dynamics.* Dordrecht: Springer, 1999.
29. Liboff R. *Kinetic Theory: Classical Quantum and Relativistic Descriptions.* New York: Springer, 2003.
30. Hakim R. *Introduction to Relativistic Statistical Mechanics: Classical and Quantum.* New Jersey: World Scientific, 2011.
31. Cercignani C., Kremer G.M. *The Relativistic Boltzmann Equation: Theory and Applications.* Basel: Birkhäuser, 2002.
32. Gallavotti G. *Nonequilibrium and Irreversibility.* New York: Springer, 2014.
33. Dirac P.A.M. // *Rev. Mod. Phys.* 1949. V. 21. No. 3. P. 392–399.
34. Currie D.G. // *J. Math. Phys.* 1963. V. 4. No. 12. P. 1470–1488.
35. Cannon J.T., Jordan T.F. // *J. Math. Phys.* 1964. V. 5. No. 3. P. 299–307.
36. Martin J., Sanz J.L. // *J. Math. Phys.* 1979. V. 20. No. 1. P. 25–34.
37. Кадомцев Б.Б. // *ЖЭТФ.* 1957. Т. 32. № 4. С. 943–944.
38. Боголюбов Н.Н. // *ЖЭТФ.* 1946. Т. 16. № 8. С. 691–702.
39. Born M., Green H.S. // *Proc. Roy. Soc. A.* 1946. V. 188. No. 1012. P. 10–18.
40. Kirkwood J.G. // *J. Chem. Phys.* 1946. V. 14. No. 3. P. 180–201.
41. Yvon J. // *Actual. Sci. Indust.* 1935. No.203. Hermann, Paris.
42. Боголюбов Н.Н. *Проблемы динамической теории в статистической физике.* М.-Л.: ГИТТЛ, 1946.
43. Ахиезер А.И., Пелетминский С.В. *Методы статистической физики.* М.: Наука, 1977.
44. Зубарев Д.Н. *Неравновесная статистическая термодинамика.* М.: Наука, 1971.

45. Зубарев Д.Н., Морозов В.Г., Рёпке Г. Статистическая механика неравновесных процессов. Том 1–2. М.: ФМЛ, 2002.
46. Кайзер Дж. Статистическая термодинамика неравновесных процессов. М.: Мир, 1990.
47. Cercignani C., Gerasimenko V.I., Petrina D.Ya. Many-Particle Dynamics and Kinetic Equations. Dordrecht: Springer, 1997.
48. Volovich I.V. Time Irreversibility Problem and Functional Formulation of Classical Mechanics. arXiv:0907.2445v1 [cond-mat.stat-mech] (2009).
49. Волович И.В. // Теоретическая и математическая физика. 2010. Т. 164. № 3. С. 354–362.
50. Volovich I.V. // Ultrametric Analysis, and Applications. 2015. V. 7. No. 1. P. 56–70.
51. Смирнов В.И. Курс высшей математики. Том 4, часть 1. М.: Наука, 1974.
52. Бесов О.В., Ильин В.А., Никольский С.М. Интегральные представления функций и теоремы вложения. М.: Физматлит, 1996.

TOWARDS MICROSCOPIC FOUNDATION OF THERMODYNAMICS AND KINETICS

A. Yu. Zakharov

Yaroslav-the-Wise Novgorod State University

The equation of motion for microscopic distribution function of classical (not quantum) systems with account the retarded interactions between identical particles is derived. It is shown that retardation of interactions between particles is one of the mechanisms leading to the irreversible behavior of many-particle system.

Keywords: many-body systems, relativistic dynamics, retarded interactions, kinetic equation, irreversibility.

Об авторах:

ЗАХАРОВ Анатолий Юльевич – доктор физико-математических наук, профессор, кафедра общей и экспериментальной физики Новгородского государственного университета им. Ярослава Мудрого, e-mail: Anatoly.Zakharov@novsu.ru; A.Yu.Zakharov@gmail.com