Памяти Д.Н.Зубарева
посвящается

УДК 531.19: 532.738

В.С.Вихренко, доцент;
В.Б.Немцов, профессор

НЕРАВНОВЕСНАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА ОРИЕНТАЦИОННО УПОРЯДОЧИВАЮЩИХСЯ СРЕД*)

An overview of developing the concepts of the nonequilibrium statistical mechanics and its up-to-date state are presented. The equations of motion for the parameters which define the macroscopic nonequilibrium state of the system of particles with rotational degrees of freedom, the kinetic one-particle distribution function including, are derived

I. Введение

Заметный вклад в современную статистическую механику необратимых процессов был сделан около полувека назад Н.Н.Боголюбовым [1] в форме идеи о сокращенном описании многочастичных систем.

Эта идея, перенесенная им из нелинейной механики, фактически открыла возможность распространения понятия статистического ансамбля на неравновесные системы. Представление о существовании в плотных газах иерархии времен релаксации позволило ввести условие ослабления корреляций в качестве граничного для уравнения Лиувилля, дать последовательный вывод кинетических уравнений Больцмана, Ландау, Власова, указать пути получения более общих кинетических уравнений и разрешения парадокса обратимости времени в статистической механике.

Примерно в это же время ряд важных идей был высказан Дж.Кирквудом [2,3] и несколько позже М.Грином [4]. В частности, они показали, что кинетические коэффициенты допускают представление через интегралы от временных корреляционных функций соответствующих потоков. Р.Кубо [5] получил аналогичные выражения, рассматривая реакцию системы на внешнее возмущение. Теория реакции Р.Кубо допускала обобщение на нелинейные процессы.

Важное значение для развития теории необратимых процессов имели флуктуационно-диссипативная теорема Каллена-Велтона [6],

---

*) Работа финансируется Фондом фундаментальных исследований Республики Беларусь.

установившая связь между равновесными тепловыми флуктуациями и диссипативными процессами, а также результат Ван-Хова [7] о взаимосвязи между динамическим структурным фактором и рассеянием нейтронов.

Исследование неравновесных состояний в рамках микроскопических теорий опираются на уравнения динамики механических систем в форме уравнения Лиувилля. Методы его формального решения с помощью представления о резольвенте развивались школой И.Пригожина [8]. Р.Цвангиг [9] для этих целей использовал метод проекционного оператора, который в дальнейшем был конкретизирован для исследования линейных слабо неравновесных необратимых процессов Х.Мори [10] и обобщен на нелинейные процессы К.Кавасаки и Дж.Гантоном [11].

Применение методов, например, теории линейной реакции Р.Кубо к исследованию тепловых процессов [12], сдвиговой [13] и объемной [14] вязкости в простых системах или вязкоупругих свойств систем с вращательными степенями свободы [15-17] требовали известной изобретательности.

Наличие широкого разнообразия подходов к формулировке теории необратимых процессов привело к более глубокому пониманию их природы и выработке наиболее адекватных методов их описания. В частности, появились методы, в наиболее полной мере реализующие идею о сокращенном описании системы посредством рассмотрения неравновесных ансамблей. К ним, в частности, относятся метод Дж.Мак Леннана [18], основанный на учете влияния термостата через непотенциальные силы и метод Д.Н.Зубарева [19], использующий локальные интегралы движения. Более широкое распространение получил метод неравновесных статистических ансамблей Д.Н.Зубарева [20,21], который, можно сказать, представляет одну из "высоких технологий" микроскопического описания материи, удобную для применения к различным типам макроскопических систем.

Для статистической и термодинамической теории необратимых процессов принципиальное значение имеет определение термодинамических функций неравновесных состояний. Впервые эта задача была поставлена и решена в работах М.А.Леонтовича [22], а затем получила дальнейшее развитие в работах Д.Н.Зубарева на основе принципа максимума информационной энтропии [20,21].

Отметим, что в работах Л.И.Мандельштама и М.А.Леонтовича [23,24] впервые были сформулированы уравнения неравновесной термодинамики в связи с акустическими задачами. Современный обзор этого направления представлен в книге [25].

Современная теория необратимых процессов приводит к формулировке уравнений обобщенной гидродинамики [26,27], учитывающих зависимость кинетических коэффициентов от частоты ω (эффекты запаздывания) и волнового вектора $\bar{k}$ (пространственную дисперсию). Эти уравнения пригодны для описания процессов при не слишком высоких значениях ω и k. При продвижении в область кинетических процессов, характеризующихся молекулярными масштабами ($\omega \sim 10^{11} \div 10^{13}$ рад/с и $k \sim 10^{9} \div 10^{10}$ м$^{-1}$) [28-34], выяснилось, что для их описания в набор параметров состояния, наряду с гидродинамическими, необходимо включить одночастичную кинетическую функцию распределения. Такое объединение кинетического и гидродинамического подходов при рассмотрении простых систем было осуществлено в работе [35].

При разработке основ статистической теории необратимых процессов в качестве базовой модели используется система сферически симметричных частиц с парным центральным взаимодействием. Однако такая модель может служить для исследования лишь ограниченного класса реальных сред. Одним из направлений развития теории является ее обобщение на системы несферических частиц с нецентральным межчастичным взаимодействием. Такие системы по своим свойствам и в изотропной фазе существенно отличаются от систем сферически симметричных частиц, но более существенным отличием является возможность образования ими ориентационно упорядоченных жидкокристаллических фаз.

Первоначально было дано [15,36-38] статистическое обоснование феноменологическим уравнениям [39-40] сред с внутренними вращательными степенями свободы (асимметричные среды). В работах [41-45] построена обобщенная статистическая гидродинамика жидких кристаллов, микроскопической моделью которых и является система частиц с вращательными степенями свободы. Ниже построим статистическую теорию таких сред с учетом взаимосвязи между гидродинамическими и кинетическими модами.

2. Выбор параметров состояния и квазиравновесное распределение

Как отмечалось, переход к сокращенному описанию позволил ввести представление об ансамбле неравновесных состояний. Действительно, как и для равновесного ансамбля Гиббса, фиксируются значения - уже не являющиеся постоянными величинами - лишь небольшого количества макроскопических наблюдаемых параметров, тогда как детали микроскопического состояния системы проявляются лишь неявно в ее макроскопической эволюции.

Набор параметров зависит от рассматриваемой микроскопической модели системы. Естественно, этот набор включает все параметры, связанные с аддитивными интегралами движения системы [46]. Для системы частиц с вращательными степенями свободы таковыми будут объемные плотности числа частиц $n(\bar{r},t)$, импульса $\bar{p}(\bar{r},t)$, момента импульса $\bar{l}(\bar{r},t)$ и энергии $H(\bar{r},t)$, отнесенные к точке $\bar{r}$ объема V, занимаемого системой, и к моменту времени t.

Помимо этого, опыт исследования систем с вращательными степенями свободы показал, что для описания их состояния необходимо ввести параметр порядка $\bar{\bar{D}}(\bar{r},t)$, который в общем случае является бесшпуровым симметричным тензором второго ранга. Он должен быть связан с характеристиками несферичности частиц, составляющих систему, и в макроскопическом смысле может сводиться к магнитной восприимчивости или диэлектрической проницаемости системы [47]. Последовательный способ введения параметров состояния, учитывающий деформацию составляющих систему частиц, предложен в работах [44,48]. Он основан на использовании моментов распределения массы частиц.

Введем микроскопические плотности параметров состояния системы. Их удобно свести в вектор-строку

$$\hat{\bar{Y}}(\bar{r},t)=\sum_{\nu=1}^{N}\bar{Y}_\nu\delta(\bar{r}-\bar{r}_\nu), \tag{1}$$

где $\delta(\bar{r}-\bar{r}_\nu)$ - δ-функция Дирака, суммирование выполняется по всем N частицам системы, а для вектор-строки характеристик ν-й частицы запишем

$$\bar{Y}_\nu=\{1,\bar{p}_\nu,\bar{l}_\nu,\bar{\bar{D}}_\nu,H_\nu\}, \tag{2}$$

где 1 соответствует плотности числа частиц.

Энергия, отнесенная к ν-й частице

$$H_\nu = \frac{1}{2}\left(\frac{p_\nu^2}{m} + \bar{l}_\nu \cdot \bar{I}_\nu^{-1} \cdot \bar{l}_\nu + \sum_{\mu(\neq\nu)=1}^{N} \Phi_{\mu\nu} \right), \qquad (3)$$

включает потенциал парного нецентрального межчастичного взаимодействия $\Phi_{\mu\nu} = \Phi\left(\bar{r}_\mu - \bar{r}_\nu, \bar{\varphi}_\mu, \bar{\varphi}_\nu\right)$, $\bar{r}_\nu, \bar{p}_\nu, l_\nu$ и φ_ν - радиус-вектор центра масс, импульс, кинетический момент и набор угловых переменных ν-й частицы, m - ее масса (рассматривается однокомпонентная система), $\bar{I}_\nu$ - тензор моментов инерции частицы.

Для упрощения обозначений в дальнейшем будем полагать, что использование вектора $\bar{Y}$ в форме строки и столбца определяется контекстом.

В качестве $\bar{D}_\nu$ примем квадрупольный момент распределения масса частицы

$$\bar{D}_\nu = \sum_\alpha \left(\bar{r}_{\nu\alpha}\bar{r}_{\nu\alpha} - \frac{1}{3} r_{\nu\alpha}^2 \bar{E} \right) m_\alpha \Big/ \sum_\alpha r_{\nu\alpha}^2 m_\alpha, \qquad (4)$$

где $\bar{r}_{\nu\alpha}$- радиус-вектор массы m_α частицы ν, отсчитываемый от ее центра масс, а суммирование ведется по всем массам, составляющим частицу (например, по атомам в молекуле); $\bar{E}$- единичный тензор. Тензор $\bar{D}_\nu$ связан с тензором моментов инерции частицы соотношением

$$\bar{D}_\nu = \frac{2}{3}\bar{E} - \left(2\bar{I}_\nu / S_P \bar{I}_\nu\right). \qquad (5)$$

Для частиц, имеющих ось симметрии третьего или более высокого порядка, тензор (4) с точностью до не существенного сомножителя может быть записан как

$$\bar{D}_\nu = \bar{e}_\nu \bar{e}_\nu - \frac{1}{3}\bar{E}, \qquad (6)$$

где $\bar{E}$- единичный тензор; $\bar{e}_\nu$-единичный вектор, направленный вдоль оси симметрии частицы.

Дополним набор параметров (1), (2) микроскопической плотностью числа частиц в фазовом пространстве одной частицы:

$$\hat{n}_1(\bar{x}) = \sum_{\nu=1}^{N} \delta(\bar{x} - \bar{x}_\nu), \qquad \bar{x} = \left(\bar{r}, \bar{p}, \bar{l}, \bar{\varphi}\right), \qquad \bar{x}_\nu = \left(\bar{r}_\nu, \bar{p}_\nu, \bar{l}_\nu, \bar{\varphi}_\nu\right). \qquad (7)$$

Определим квазиравновесную функцию распределения системы $\rho_q\left(x^N, t\right)$ как функцию, максимизирующую информационную энтропию [21]:

$$S_u = \int d\Gamma_N \rho\left(x^N, t\right) \ln \rho_N\left(x^N; t\right),$$
$$x^N = \left\{\bar{x}_1, \bar{x}_2, \ldots, \bar{x}_N\right\}, \quad d\Gamma_N = \prod_{\nu=1}^{N} d\bar{x}_\nu \tag{8}$$

при дополнительных условиях, что средние значения микроскопических плотностей (1) и (7) фиксированы и сохраняется нормировка ρ_q. Пользуясь методом неопределенных множителей Лагранжа и вводя микроскопическую энтропию $\hat{S}\left(x^N; t\right)$, запишем

$$\rho_q\left(x^N; t\right) = \exp\left\{-\hat{S}\left(x^N; t\right)\right\}, \tag{9}$$
$$\hat{S}\left(x^N; t\right) = \Phi(t) + \int d\bar{r}\, \bar{F}(\bar{r}, t) \cdot \hat{\bar{Y}}(\bar{r}) + \int d\bar{x}\, a(\bar{x}, t) \hat{n}_1(\bar{x}). \tag{10}$$

Здесь функционал Масье-Планка определяется из условия нормировки (на единицу) функции ρ_q:

$$\Phi(t) = \ln \int d\Gamma_N \exp\left\{-d\bar{r}\bar{F}(\bar{r}, t) \cdot \hat{\bar{Y}}(\bar{r}, t) - \int dx\, a(\bar{x}, t) \hat{n}_1(\bar{x})\right\}. \tag{11}$$

Выступающие в качестве неопределенных множителей Лагранжа макроскопические параметры $\bar{F}(\bar{r}, t)$, сопряженные соответствующим элементам вектора $\hat{\bar{Y}}(\bar{r}, t)$, и параметр $a(\bar{r}, t)$, сопряженный плотности $\hat{n}(\bar{x})$, определяются из условий самосогласования:

$$\left\langle \hat{\bar{Y}}(\bar{r}) \right\rangle^t = \left\langle \bar{Y}(\bar{r}) \right\rangle_q^t = \bar{Y}(\bar{r}, t), \tag{12}$$
$$\left\langle \hat{n}_1(\bar{x}) \right\rangle^t = \left\langle \hat{n}_1(\bar{x}) \right\rangle_q^t = n_1(\bar{x}, t) \equiv f_1(\bar{x}, t), \tag{13}$$

которые требуют, чтобы средние от введенных микроскопических плотностей по неравновесному и по квазиравновесному распределениям были равны друг другу в любой момент времени.

Очевидна связь этих требований с процедурой осреднения в нелинейной теории колебаний, и, кроме того, именно эти требования фактически формулируют неравновесный ансамбль, соответствующий усредненной эволюции системы.

Угловые скобки означают усреднение по неравновесному и по квазиравновесному распределениям:

$$\langle \ldots \rangle^t = \int \ldots \rho\left(x^N; t\right) d\Gamma_N, \qquad \langle \ldots \rangle_q^t = \int \ldots \rho_q\left(x^N; t\right) d\Gamma_N. \tag{14}$$

Вектор $\bar{F}(\bar{r}, t)$ включает 13 элементов:

$$\bar{F}(\bar{r}, t) = \left\{-\beta(\bar{r}, t)\left(\mu(\bar{r}, t) - \frac{1}{2} m v^2(\bar{r}, t)\right), \quad -\beta(\bar{r}, t)\bar{v}(\bar{r}, t), \right.$$
$$\left. -\beta(\bar{r}, t)\bar{\omega}(\bar{r}, t), \quad \bar{v}(\bar{r}, t), \quad \beta(\bar{r}, t)\right\}, \tag{15}$$

где параметры $\beta(\bar{r},t)$ и $\mu(\bar{r},t)$ являются неравновесными аналогами обратной температуры и химического потенциала, $\bar{v}(\bar{r},t)$ и $\bar{\omega}(\bar{r},t)$ являются средними массовой и угловой скоростями элемента среды. Тензор $\bar{\bar{\nu}}(\bar{r},t)$ сопряжен тензору параметра порядка $\bar{\bar{D}}$ и имеет, как и последний, пять независимых элементов (симметричный бесшпуровый тензор).

Выражение для энтропии системы (с точности до множителя k_B - постоянной Больцмана)

$$S(t) = \left\langle \hat{S}\left(x^N;t\right)\right\rangle_q^t = \Phi(t) + \int d\bar{r}\bar{F}(\bar{r};t)\cdot\left\langle \hat{\bar{Y}}(\bar{r})\right\rangle^t + \int d\bar{x}a(\bar{x};t)\left\langle \hat{n}_1(\bar{x})\right\rangle^t \quad (16)$$

может быть использовано для получения термодинамических равенств:

$$\delta S(t)/\delta\left\langle \hat{\bar{Y}}(\bar{r})\right\rangle^t = \bar{F}(\bar{r},t), \qquad \delta S(t)/\delta\left\langle \hat{n}_1(\bar{r})\right\rangle^t = a(\bar{x},t). \quad (17)$$

3. Квазиравновесное распределение слабо неравновесного состояния и равновесные корреляционные функции

Обозначим отклонения макроскопических параметров от равновесных значений как $\delta\bar{F}(\bar{r},t)$ и $\delta a(\bar{x},t)$ и представим квазиравновесное распределение (9) в линейном по этим отклонениям приближении:

$$\rho_q\left(x^N;t\right) = \rho_0\left(x^N\right)\left\{1 - \int \delta\bar{F}(\bar{r},t)\cdot\left(\hat{\bar{Y}}(\bar{r}) - \left\langle \hat{\bar{Y}}(\bar{r})\right\rangle_0\right)d\bar{r} - \right.$$

$$\left. - \int d\bar{r}\int d\bar{\pi}\,\delta a(\bar{r},\bar{\pi},t)\left(\hat{n}_1(\bar{r},\bar{\pi}) - \left\langle \hat{n}_1(\bar{r},\bar{\pi})\right\rangle_0\right)\right\}, \quad (18)$$

где $\rho_0\left(x^N\right)$-равновесная гиббсовская функция распределения.

Перейдем в (18) к Фурье-представлению интегралов:

$$\rho_q\left(x^N;t\right) = \rho_0\left(x^N\right)\left\{1 - \sum_k{}' \delta\bar{F}_{-k}(t)\cdot\hat{\bar{Y}}_k - \right.$$

$$\left. - \sum_k{}' \int d\bar{\pi}\,\delta a_{-k}(\bar{\pi},t)\hat{n}_k(\bar{\pi})\right\}, \quad (19)$$

где

$$\hat{\bar{Y}}_k = \sum_{\nu=1}^{N}\bar{Y}_\nu \exp\left(-i\bar{k}\cdot\bar{r}_\nu\right). \quad (20)$$

Знак штрих при сумме по k исключает член при $k = 0$. Принятая здесь форма Фурье-представления интегралов ограничивает рассмотрение системами, у которых равновесное состояние является пространственно однородным. В частности, исключаются из рассмотрения смектики.

Условия самосогласования (12) в линейном варианте

$$\left\langle \hat{\hat{Y}}_k \right\rangle^t = \left\langle \hat{\hat{Y}}_k \right\rangle^t_q = \left\langle \hat{\hat{Y}}_k \hat{\hat{Y}}_{-k} \right\rangle_0 \cdot \delta\bar{F}_k(t) - \int d\bar{\pi} \left\langle \hat{\hat{Y}}_k \hat{n}_{-k}(\bar{\pi}) \right\rangle_0 \delta a_k(\bar{\pi}, t), \qquad (21)$$

где скобки $\langle \cdots \rangle_0$ означают усреднение по равновесному распределению, позволяют исключить из рассмотрения макроскопические параметры $\delta\bar{F}_k(t)$, так как уравнения (21) могут быть легко разрешены относительно них. Однако удобнее первоначально перейти при помощи линейного преобразования к взаимно ортогональным динамическим операторам $\hat{\hat{y}}$ в том смысле, чтобы матрица их равновесных корреляторов $\left\langle \hat{\hat{y}}_k \hat{\hat{y}}_k \right\rangle_0$ была диагональной. Обозначим такой набор взаимно ортогональных операторов как

$$\hat{\hat{y}}_k = \left\{ \hat{n}_k, \hat{\hat{p}}_k, \hat{\hat{l}}_k, \hat{\hat{d}}_k, \hat{\hat{h}}_k \right\} \qquad (22)$$

и на основании процедуры ортогонализации получим

$$\hat{\hat{d}}_k = \hat{\hat{D}}_k - \left\langle \hat{\hat{D}}_k \hat{n}_{-k} \right\rangle_0 \cdot \left\langle \hat{n}_k \hat{n}_{-k} \right\rangle_0^{-1} \hat{n}_k,$$

$$\hat{h}_k = \hat{\chi}_k - \left\langle \hat{\chi}_k \hat{\hat{d}}_k \right\rangle_0 \cdot \left\langle \hat{\hat{d}}_k \hat{\hat{d}}_{-k} \right\rangle_0^{-1} \cdot \hat{\hat{d}}_k,$$

$$\hat{\chi}_k = \hat{H}_k - \left\langle \hat{H}_k \hat{n}_{-k} \right\rangle_0 \left\langle \hat{n}_k \hat{n}_{-k} \right\rangle_0^{-1} \hat{n}_k. \qquad (23)$$

В результате переопределения динамических операторов переопределяются и макроскопические параметры $\delta\bar{F}_k(t)$. Поскольку эти параметры исключаются из рассмотрения, правила такого переопределения приводить не будем. На основании уравнения, аналогичного (21), для переопределенных параметров $\delta\bar{\bar{F}}_k$ получим

$$\delta\bar{\bar{F}}(t) = \left\langle \hat{\hat{y}}_k \hat{\hat{y}}_{-k} \right\rangle_0^{-1} \cdot \left\langle \hat{\hat{y}}_k \right\rangle^t - \int d\bar{\pi} \left\langle \hat{\hat{y}}_k \hat{\hat{y}}_{-k} \right\rangle_0^{-1} \cdot \left\langle \hat{\hat{y}}_k \hat{n}_{-k}(\bar{\pi}) \right\rangle_0 \delta a_k(\bar{\pi}, t). \qquad (24)$$

Здесь обратная матрица $\left\langle \hat{\hat{y}}_k \hat{\hat{y}}_{-k} \right\rangle_0^{-1}$, так же как и матрица $\left\langle \hat{\hat{y}}_k \hat{\hat{y}}_{-k} \right\rangle$, диагональная.

Введя обозначение

$$\bar{\Phi}_H(\bar{k}) = \left\langle \hat{\hat{y}}_k \hat{\hat{y}}_{-k} \right\rangle_0, \qquad (25)$$

для квазиравновесного распределения получим

$$\rho_q(x^N; t) = \rho_0(x^N; t) \Big[1 + \sum_k{}' \left\langle \hat{\hat{y}}_{-k} \right\rangle^t \cdot \bar{\Phi}_H^{-1}(\bar{k}) \cdot \hat{\hat{y}}_k -$$

$$- \int d\bar{\pi} \sum_k{}' \delta a_{-k}(\bar{\pi}, t) \hat{N}_k(\bar{\pi}) \Big], \qquad (26)$$

где

$$\hat{N}_k(\bar{\pi}) = (1 - P_H) \hat{n}_{1k}(\bar{\pi}), \qquad (27)$$

а проекционный оператор P_H определяется соотношением

$$P_H\hat{r} = \sum_k \left\langle \hat{r}\hat{\bar{y}}_{-k} \right\rangle_0 \cdot \bar{\Phi}_H^{-1}\left(\bar{k}\right) \cdot \hat{\bar{y}}_k. \tag{28}$$

Переопределенный оператор плотности числа частиц $\hat{N}_k(\bar{\pi})$ оказывается автоматически ортогональным набору операторов $\hat{\bar{y}}_k$, что можно проверить, приняв во внимание определения (23):

$$\left\langle \hat{N}_k(\bar{\pi})\hat{\bar{y}}_{-k} \right\rangle_0 = 0. \tag{29}$$

Используя теперь условия самосогласования вида (12) для $\hat{N}_k(\bar{\pi})$ и исключая с его помощью $\delta a_k(\bar{\pi}, t)$ из (24), для квазиравновесной функции распределения окончательно получим

$$\rho_q\left(x^N; t\right) = \rho_0\left(x^N\right)\left[1 + \sum_k{}' \left\langle \hat{\bar{y}}_{-k} \right\rangle^t \cdot \bar{\Phi}_H\left(\bar{k}\right) \cdot \hat{\bar{y}}_k + \right.$$

$$\left. + \sum_k{}' \int d\bar{\pi} \int d\bar{\pi} \left\langle \hat{N}_{-k}(\bar{\pi}) \right\rangle^t \Phi_{NN}^{-1}\left(\bar{k}, \bar{\pi}, \bar{\pi}'\right)\hat{N}_{-k}(\bar{\pi}')\right], \tag{30}$$

где обратный коррелятор Φ_{NN}^{-1} находится из определения

$$\int d\bar{\pi}' \Phi_{NN}\left(\bar{k}, \pi'', \pi''\right)\Phi_{NN}^{-1}\left(\bar{k}, \bar{\pi}'', \bar{\pi}\right) = \delta\left(\bar{\pi}'' - \bar{\pi}\right), \tag{31}$$

а Φ_{NN} - равновесная корреляционная функция

$$\Phi_{NN}\left(\bar{k}, \bar{\pi}'', \bar{\pi}'\right) = \left\langle \hat{N}_k(\bar{\pi}'')\hat{N}_{-k}(\bar{\pi}') \right\rangle_0. \tag{32}$$

Для диагональных элементов корреляционной матрицы (25), используя определения (1)-(4) и (20),(22),(23),(25),получим

$$\Phi_{nn}\left(\bar{k}\right) = \left\langle \hat{n}_k\hat{n}_{-k} \right\rangle_0 = n\left(1 + nh_2\left(\bar{k}\right)\right) = S\left(\bar{k}\right),$$

$$h_2\left(\bar{k}\right) = \int d\bar{r} \exp\left(-i\bar{k} \cdot \bar{r}\right)\left(g_2\left(\bar{r}\right) - 1\right), \quad n = N / V; \tag{33}$$

$$\bar{\Phi}_{pp}\left(\bar{k}\right) = \left\langle \hat{\bar{p}}_k, \hat{\bar{p}}_{-k} \right\rangle_0 = (mn / \beta)\bar{E}; \tag{34}$$

$$\bar{\Phi}_{ll}\left(\bar{k}\right) = \left\langle \hat{\bar{l}}_k \hat{\bar{l}}_{-k} \right\rangle_0 = \frac{n}{\beta} \int d\bar{\varphi} \bar{I}(\bar{\varphi}) f_0(\bar{\varphi}); \tag{35}$$

$$\bar{\Phi}_{dd}\left(\bar{k}\right) = \left\langle \hat{\bar{d}}_k \hat{\bar{d}}_{-k} \right\rangle_0 = \left\langle \hat{\bar{D}}_k \hat{\bar{D}}_{-k} \right\rangle_0 - \left\langle \hat{\bar{D}}_k \hat{n}_{-k} \right\rangle_0 \left\langle \hat{n}_k \hat{\bar{D}}_{-k} \right\rangle S^{-1}\left(\bar{k}\right); \tag{36}$$

$$\Phi_{hh}\left(\bar{k}\right) = \left\langle \hat{h}_k \hat{h}_{-k} \right\rangle_0 = C_V\left(\bar{k}\right) / k_B\beta^2. \tag{37}$$

В соотношениях (31) - (37) $S\left(\bar{k}\right)$ - структурный фактор, $g_2(\bar{r})$ - равновесная бинарная корреляционная функция, проинтегрированная по ориентациям обеих частиц, $C_V\left(\bar{k}\right)$ - теплоемкость при постоянном объеме. В (33) (-1) под знаком интеграла введена, чтобы распространить соотношение для $\Phi_{nn}\left(\bar{k}\right)$ на случай k=0. При вычислении корреляционных функций, входящих в (36) и (37), необходимо выполнить усреднение с помощью функции распределения до четырехчастичных включительно. Эти громоздкие выражения по соображениям экономии места здесь не приводятся.

Корреляционная функция

$$\Phi_{NN}\left(\bar{k},\bar{\pi},\bar{\pi}'\right)=\left\langle \hat{N}_k\left(\bar{\pi}\right)\hat{N}_{-k}\left(\bar{\pi}'\right)\right\rangle_0=\left\langle \left(1-P_H\right)\hat{n}_k\left(\bar{\pi}\right)\hat{n}_{-k}\left(\bar{\pi}'\right)\right\rangle_0=$$
$$=\left\langle \hat{n}_k\left(\bar{\pi}\right)\hat{n}_{-k}\left(\bar{\pi}\right)\right\rangle_0-\left\langle \hat{n}_k\left(\bar{\pi}\right)\hat{\bar{y}}_{-k}\right\rangle_0\cdot\Phi_H^{-1}\left(\bar{k}\right)\cdot\left\langle \hat{\bar{y}}_k\hat{n}_{-k}\left(\bar{\pi}'\right)\right\rangle_0 \qquad (38)$$

также может быть представлена через средние значения по равновесным двух- и трехчастичным функциям распределения.

Наличие вращательных степеней свободы приводит к существенным отличиям в полученных результатах от систем с центральным межмолекулярным взаимодействием [35]. Помимо появления дополнительных корреляционных функций $\bar{\Phi}_{ll}$ и $\bar{\Phi}_{dd}$, значительно изменилась структура функции Φ_{hh}. В высокочастотную теплоемкость $C_V\left(\bar{k}\right)$ вносят вклад вращательные степени свободы, во-первых, вследствие зависимости потенциала взаимодействия Φ от взаимной ориентации частиц и, во-вторых, вследствие двухступеньчатого преобразования динамического оператора энергии (23) при его ортогонализации к операторам $\hat{n}_k$ и $\hat{\bar{d}}_k$ и, соответственно, дополнительных вкладов в Φ_{hh}.

Выделение нерегулярной составляющей из оператора плотности числа частиц, согласно процедуре (27), приводит к вычитанию из $\hat{n}_k\left(\bar{\pi}\right)$ ее проекции на пространство гидродинамических переменных, определяемой оператором Мори (28). Действие последнего на $\hat{n}_k\left(\bar{\pi}\right)$ включает корреляционные функции $\hat{n}_k\left(\bar{\pi}\right)$ с $\hat{\bar{p}}_k, \hat{\bar{l}}_k, \hat{\bar{d}}_k$ и $\hat{h}_k$. В системах с центральным межчастичным взаимодействием это приводило при вычислении среднего $\left\langle \hat{N}_k\left(\bar{p}\right)\right\rangle^t$ к вычитанию из кинетической функции $f_1\left(\bar{p},t\right)$ средних значений гидродинамических переменных, умноженных на равновесную функцию распределения и ее первые три момента: 1, $\bar{p}$ и $\dfrac{p^2}{2m}-\dfrac{3}{2\beta}$ [35]. Такое вычитание произойдет и в рассматриваемом случае системы с нецентральным взаимодействием (корреляторы (38) содержат $\bar{p}, \bar{l}, \bar{D}$ и $\dfrac{p^2}{2m}+\dfrac{1}{2}\bar{l}\cdot\bar{I}^{-1}\cdot\bar{l}-\dfrac{3}{\beta}$), но, кроме того, будут вычитаться дополнительные слагаемые, обусловленные корреляцией между ориентационными и трансляционными степенями свободы.

Рассмотрение изотропной фазы формально не отличается от проведенного выше, но в окончательных выражениях для корреляционных функций (35) - (38) следует опустить равновесные одночастичные ориентационные функции $f_0(\bar{\varphi})$, заменив их нормировочными постоянными. При этом заметно упростится коррелятор (35)

$$\bar{\Phi}_{11}(\bar{k}) = (n / 3\beta)\mathrm{Sp}\bar{I} \tag{39}$$

и обратится в нуль слагаемое $\int \bar{D}(\bar{\varphi})d\bar{\varphi}$ в (36). Другие корреляторы, содержащие бинарную корреляционную функцию g_2, хотя несколько и упростятся, но сохраняются, так как g_2 в изотропной фазе сохраняет сильную зависимость от взаимной ориентации частиц.

4. Уравнения молекулярной гидродинамики и кинетики системы несферических частиц

В работе [49] были получены выражения для неравновесной функции распределения системы $\rho(x^N;t)$ и система нелинейных уравнений гидродинамики и кинетики, пригодные для описания сильно неравновесных состояний. Переходя к рассмотрению эволюции системы в состояниях, близких к равновесному, перепишем выражение для неравновесной функции распределения в линейном приближении и через взаимно ортогональные динамические переменные (22)

$$\begin{aligned}\rho(x^N;t) = \rho_0(x^N)\Big\{1 + \sum_k{}' \langle\hat{\bar{y}}_k\rangle^t \cdot \bar{\Phi}_H^{-1}(\bar{k}) \cdot \hat{\bar{y}}_k - \\ - \sum_k{}' \int_{-\infty}^{t} dt' e^{-\varepsilon(t-t')} \langle\hat{\bar{y}}_k\rangle^t \cdot \bar{\Phi}_H^{-1}(\bar{k}) \cdot T_0(t,t')\bar{I}_y(-\bar{k}) + \\ + \sum_k{}' \int d\bar{\pi} \int d\bar{\pi}' \langle\hat{N}_k(\bar{\pi}')\rangle^t \Phi_{NN}^{-1}(\bar{k},\bar{\pi}',\bar{\pi})\hat{N}_{-k}(\bar{\pi}) - \\ - \sum_k{}' \int d\bar{\pi} \int d\bar{\pi}' \int_0^t dt' e^{-\varepsilon(t-t')} \langle\hat{N}_k(\bar{\pi}')\rangle^t \times \Phi'_{NN}(\bar{k},\bar{\pi}',\bar{\pi}) T_0(t,t') I_N(-\bar{k},\bar{\pi})\end{aligned} \tag{40}$$

где обобщенные потоки

$$\bar{I}_y(\bar{k}) = (1-P)iL_N\hat{\bar{y}}_k, \tag{41}$$

$$I_N(\bar{k},\bar{\pi}) = (1-P)iL_N\hat{N}_k(\bar{\pi}). \tag{42}$$

Входящий сюда проекционный оператор Мори имеет вид

$$P\hat{r} = (P_H + P_K)\hat{r}, \tag{43}$$

где

$$P_K\hat{r} = \sum_k{}' \int d\bar{\pi} \int d\bar{\pi}' \langle\hat{r}\hat{N}_k(\bar{\pi})\rangle_0 \Phi_{NN}^{-1}(\bar{k},\bar{\pi},\bar{\pi}')\hat{N}_k(\bar{\pi}'), \tag{44}$$

а P_H определен соотношением (28).

Оператор P не зависит от времени, и поэтому обобщенный оператор эволюции $T_0(t,t')$ может быть записан как

$$T_0(t,t') = \exp\{(t-t')(1-P)iL_N\}, \tag{45}$$

где iL_N - оператор Лиувилля.

Разбиение оператора P на две части соответствует проектированию на набор гидродинамических переменных $\hat{\hat{y}}_k$ и кинетическую переменную $\hat{N}_k(\bar{\pi})$. Если ограничиться рассмотрением только кинетического уравнения для $f_k(\bar{\pi},t)$ и пренебречь связью с гидродинамическими параметрами $\hat{\hat{y}}_k$, для неравновесной функции распределения получим

$$\rho_k(x^N;t) = \rho_0(x^N)\Big\{1 + \sum_k{}' \int d\bar{\pi} \int d\bar{\pi}' \langle \hat{n}_k(\bar{\pi}')\rangle^t \Phi^{-1}_{NN}(\bar{k},\bar{\pi}',\bar{\pi})\hat{n}_{-k}(\bar{\pi}) -$$

$$- \sum_k{}' \int d\bar{\pi} \int d\bar{\pi}' \int_{-\infty}^{t} dt' e^{-\varepsilon(t-t')} \langle \hat{n}_k(\bar{\pi}')\rangle^{\bar{t}} \times \Phi^{-1}_{nn}(\bar{k},\bar{\pi}',\bar{\pi}) T_0^K(t,t') I_n(-\bar{k},\bar{\pi})\Big\}, \tag{46}$$

где

$$I_n(\bar{k},\bar{\pi}) = (1-\bar{P}_K)iL_N\hat{n}_k(\bar{\pi}); \tag{47}$$

$$\bar{P}_K\bar{r} = \sum_k{}' \int d\bar{\pi}' \int d\bar{\pi} \langle \hat{r}\hat{n}_k(\bar{\pi})\rangle_0 \Phi^{-1}_{nn}(\bar{k},\bar{\pi},\bar{\pi}')\hat{n}_k(\bar{\pi}'); \tag{48}$$

$$T_0^K(t,t') = \exp\{(t-t')(1-\bar{P}_K)iL_N\}. \tag{49}$$

Равновесная обратная корреляционная функция $\Phi^{-1}_{nn}(\bar{k},\bar{\pi},\bar{\pi}')$ определена соотношением

$$\int d\bar{\pi}' \Phi^{-1}_{nn}(\bar{k},\bar{\pi},\bar{\pi}')\Phi_{nn}(\bar{k},\bar{\pi}',\bar{\pi}'') = \delta(\bar{\pi}''-\bar{\pi}). \tag{50}$$

Учитывая, что

$$\Phi_{nn}(\bar{k},\bar{\pi}',\bar{\pi}'') = \langle \hat{n}_k(\bar{\pi}')\hat{n}_{-k}(\bar{\pi}'')\rangle_0 =$$

$$= nf_0(\bar{\pi}')\delta(\bar{\pi}'-\bar{\pi}'') + n^2 f_0(\pi')f_0(\bar{\pi}'')h_2(\bar{k},\bar{\varphi}',\bar{\varphi}''), \tag{51}$$

где $h_2(\bar{k},\bar{\varphi}',\bar{\varphi}'')$ является Фурье-образом зависящей от углов бинарной двухчастичной корреляционной функции, находим обратную корреляционную функцию

$$\Phi^{-1}_{nn}(\bar{k},\bar{\pi},\bar{\pi}') = \delta(\bar{\pi}-\bar{\pi}')/nf_0(\bar{\pi}) + B(\bar{k},\bar{\varphi},\bar{\varphi}'), \tag{52}$$

а $B(\bar{k},\bar{\varphi}',\bar{\varphi}'')$ определяется решением уравнения Орнштейна-Цернике:

$$B(\bar{k},\bar{\varphi},\bar{\varphi}') + h_2(\bar{k},\bar{\varphi},\bar{\varphi}') = n\int d\bar{\varphi}'' f_0(\bar{\varphi}'')h_2(\bar{k},\bar{\varphi}',\bar{\varphi}'')B(\bar{k},\bar{\varphi},\bar{\varphi}''). \tag{53}$$

Возвращаясь к общему случаю, линеаризуем далее систему взаимосвязанных уравнений для гидродинамических и кинетических переменных, полученную в [49], осуществив предварительно замену переменных $\hat{\bar{Y}} \to \hat{\bar{y}}$, $\hat{n} \to \hat{N}$. Переходя к Фурье-представлению и используя выражения для $\delta\bar{F}_k(t)$ и $\delta a_k(\bar{\pi}, t)$, следующие из (21), получим

$$\frac{\partial \bar{y}_k(t)}{\partial t} - \bar{\Omega}_{yy}(\bar{k}) \cdot \bar{y}_k(t) - \int d\bar{\pi}\, \Omega_{yN}(\bar{k}, \bar{\pi}') N_k(\bar{\pi}', t) +$$
$$+ \int_{-\infty}^{t} \exp(-\varepsilon(t - t'))\Big[\bar{\varphi}_{yy}(\bar{k}, t, t') \cdot \bar{y}_k(t') +$$
$$+ \int d\bar{\pi}' \varphi_{yN}(\bar{k}, \bar{\pi}, t, t') N_k(\bar{\pi}', t')\Big] dt' = 0; \qquad (54)$$

$$\frac{\partial N_k(\bar{\pi}, t)}{\partial t} - \bar{\Omega}_{Ny}(\bar{k}, \bar{\pi}) \cdot \bar{y}_k(t) - \int d\bar{\pi}' \Omega_{NN}(\bar{k}, \bar{\pi}, \bar{\pi}') N_k(\bar{\pi}', t) +$$
$$+ \int_{-\infty}^{t} \exp(-\varepsilon(t - t'))\Big[\bar{\varphi}_{Ny}(\bar{k}, \bar{\pi}, t, t') \cdot \bar{y}_k(t') +$$
$$+ \int d\bar{\pi}' \varphi_{NN}(\bar{k}, \bar{\pi}, \bar{\pi}', t, t') N_k(\bar{\pi}', t')\Big] dt' = 0, \qquad (55)$$

где

$$\bar{y}_k(t) = \left\langle \hat{\bar{y}}_k \right\rangle^t; \qquad N_k(\bar{\pi}, t) = \left\langle \hat{N}_k(\bar{\pi}) \right\rangle^t. \qquad (56)$$

Слагаемые в уравнениях (54) и (55), содержащие матрицу $\bar{\Omega}$, происходят от квазиравновесных средних $\left\langle iL_N \hat{\bar{y}}_k \right\rangle_d^t$ и $\left\langle iL_N \hat{N}_k(\bar{\pi}) \right\rangle_q^t$. Элементы матрицы определяются соотношениями

$$\bar{\Omega}_{yy'}(\bar{k}) = \left\langle \left(iL_N \hat{\bar{y}}'_k\right) \hat{\bar{y}}'_{-k} \right\rangle_0 / \left\langle \hat{\bar{y}}'_k \hat{\bar{y}}'_{-k} \right\rangle_0; \qquad (57)$$

$$\bar{\Omega}_{yN}(\bar{k}, \bar{\pi}) = \int d\bar{\pi}'' \left\langle \left(iL_N \hat{\bar{y}}_k\right) \hat{N}_{-k}(\bar{\pi}') \right\rangle_0 \Phi_{NN}^{-1}(\bar{k}, \bar{\pi}, \bar{\pi}'); \qquad (58)$$

$$\bar{\Omega}_{Ny}(\bar{k}, \bar{\pi}) = \left\langle \left(iL_N \hat{N}_k(\bar{\pi})\right) \hat{\bar{y}}_{-k} \right\rangle_0 \cdot \left\langle \hat{\bar{y}}_k \hat{\bar{y}}_{-k} \right\rangle_0^{-1}; \qquad (59)$$

$$\Omega_{NN}(\bar{k}, \bar{\pi}, \bar{\pi}') = \int d\bar{\pi}'' \left\langle \left(iL_N \hat{N}_k(\bar{\pi})\right) \hat{N}_{-k}(\bar{\pi}'') \right\rangle_0 \cdot \Phi_{NN}^{-1}(\bar{k}, \bar{\pi}'', \bar{\pi}'). \qquad (60)$$

Анализируя временную четность равновесных корреляторов, входящих в (57), приходим к выводу, что

$$\Omega_{nn} = \Omega_{pp} = \Omega_{ll} = \Omega_{hh} = 0, \qquad \Omega_{pl} = \Omega_{lp} = 0,$$
$$\Omega_{nd} = \Omega_{dn} = \Omega_{nh} = \Omega_{hn} = \Omega_{dh} = \Omega_{hd} = 0. \qquad (61)$$

Кроме того, учитывая, что $iL_k n_k = -(i\bar{k} \cdot \bar{p}_k)/m$, и тот факт, что $\hat{N}_k(\bar{\pi})$ ортогонален $\hat{\bar{p}}_k$, получим

$$\Omega_{nN} = \Omega_{Nn} = 0. \qquad (62)$$

Между элементами матрицы $\bar{\Omega}$ существуют связи ввиду следующего свойства равновесных корреляторов:

$$\left\langle (iL_N \hat{a}) \hat{b} \right\rangle_0 = -\left\langle (iL_N \hat{b}) \hat{a} \right\rangle_0. \qquad (63)$$

Отсюда следуют соотношения

$$\bar{\Omega}_{y'y}(\bar{k}) = -\left\langle \hat{\bar{y}}_{-k}\hat{\bar{y}}_k \right\rangle_0^{-1} \cdot \bar{\Omega}_{yy'}(-\bar{k}) \cdot \left\langle \hat{\bar{y}}'_{-k}\hat{\bar{y}}'_k \right\rangle_0; \tag{64}$$

$$\bar{\Omega}_{Ny}(\bar{k},\bar{\pi}) = -\left\langle \hat{\bar{y}}_{-k}\hat{\bar{y}}_k \right\rangle_0^{1} \cdot \int d\bar{\pi}\,\bar{\Omega}_{yN}(-\bar{k},\bar{\pi}')\Phi_{NN}(-\bar{k},\bar{\pi}',\bar{\pi}); \tag{65}$$

$$\Omega_{NN}(\bar{k},\bar{\pi},\bar{\pi}') = -\int d\bar{\pi}''\int d\pi'''\Phi_{NN}^{-1}(-k,\bar{\pi},\bar{\pi}'')\times$$
$$\times\Omega_{NN}(-\bar{k},\bar{\pi}'',\bar{\pi}''')\Phi_{NN}(-\bar{k},\bar{\pi}''',\bar{\pi}'). \tag{66}$$

Матрица $\bar{\Omega}$ может быть сделана строго антисимметричной, если ввести нормированные операторы

$$\hat{\bar{y}}_k^{(n)} = \left\langle \hat{\bar{y}}_k\hat{\bar{y}}_{-k} \right\rangle^{-1/2} \cdot \hat{\bar{y}}_k, \qquad \hat{N}_k^{(n)}(\bar{\pi}) = \int d\pi'\Phi_{NN}^{-1/2}(\bar{k},\bar{\pi},\bar{\pi}')\hat{N}_k(\bar{\pi}'), \tag{67}$$

где оператор $\Phi_{NN}^{-1/2}(\bar{k},\bar{\pi},\bar{\pi}')$ определяется соотношениями

$$\Phi_{NN}(\bar{k},\bar{\pi},\bar{\pi}') = \int d\bar{\pi}''\Phi_{NN}^{1/2}(\bar{k},\bar{\pi},\bar{\pi}'')\Phi_{NN}^{1/2}(\bar{k},\bar{\pi}'',\bar{\pi}'),$$
$$\int d\bar{\pi}''\Phi_{NN}^{-1/2}(\bar{k},\bar{\pi},\bar{\pi}'')\Phi_{NN}^{1/2}(\bar{k},\bar{\pi}'',\bar{\pi}') = \delta(\bar{\pi}'-\bar{\pi}). \tag{68}$$

Слагаемые, содержащие элементы матрицы $\bar{\Omega}$, описывают недиссипативные процессы. Диссипативные процессы описывают слагаемые, содержащие элементы матриц ядер переноса $\bar{\varphi}$:

$$\bar{\varphi}_{yy'}(\bar{k},t,t') = \left\langle \bar{I}_y(\bar{k})T_0(t,t')\bar{I}_{y'}(-\bar{k}) \right\rangle_0 \cdot \Phi_{y'y'}^{-1}(\bar{k}); \tag{69}$$

$$\bar{\varphi}_{yN}(\bar{k},\bar{\pi}',t,t') = \int d\bar{\pi}''\left\langle \bar{I}_y(\bar{k})T_0(t,t')I_N(-\bar{k},\bar{\pi}'') \right\rangle_0 \Phi_{NN}^{-1}(\bar{k},\bar{\pi}'',\bar{\pi}'); \tag{70}$$

$$\bar{\varphi}_{Ny}(\bar{k},\bar{\pi},t,t') = \left\langle I_N(\bar{k},\bar{\pi})T_0(t,t')\bar{I}_y(-\bar{k}) \right\rangle_0 \cdot \bar{\Phi}_{yy}^{-1}(\bar{k}); \tag{71}$$

$$\varphi_{NN}(\bar{k},\bar{\pi},\bar{\pi}',t,t') = \int d\bar{\pi}''\left\langle I_N(\bar{k},\bar{\pi})T_0(t,t')I_N(-\bar{k},\bar{\pi}'') \right\rangle_0 \Phi_{NN}^{-1}(\bar{k},\bar{\pi}'',\bar{\pi}'). \tag{72}$$

Матрица $\bar{\varphi}$, вычисленная через нормированные переменные $\hat{\bar{y}}_k^{(n)}$ и $\hat{N}_k^{(n)}$, является симметричной. Тем самым оказывается выполненным принцип Онзагера симметрии кинетических коэффициентов.

Непосредственной проверкой можно убедиться, что

$$I_n(\bar{k}) = (1-P)iL_N\hat{n}_k = -i\bar{k}\cdot(1-P)\hat{\bar{p}}_k\,/\,m = 0. \tag{73}$$

Поэтому все элементы матрицы $\bar{\varphi}$, содержащие индекс n, обращаются в нуль.

5. Временные корреляционные функции динамических переменных

Уравнения гидродинамики и кинетики (54), (55) можно разрешить относительно искомых величин $\bar{y}_k(t)$, $N_k(\bar{\pi},t)$, если выполнить преобразование Лапласа

$$i\int_0^\infty \exp(izt)A(t)dt = A(z), \qquad \mathrm{Im}Z>0. \tag{74}$$

После выполнения преобразования (74) получим

$$\left[z\bar{E}_{yy} - i\bar{\Omega}_{yy}(\bar{k}) + \bar{\varphi}_{yy}(\bar{k},z)\right] \bar{y}_k(z) +$$
$$+\int d\bar{\pi}'\left[-i\bar{\Omega}_{yN}(\bar{k},\bar{\pi}')\bar{\varphi}_{yN}(\bar{k},\bar{\pi}',z)\right]N_k(\bar{\pi}',z) = -\bar{y}_k(0); \tag{75}$$
$$\int d\bar{\pi}'\left[\delta(\bar{\pi}-\bar{\pi}') - i\Omega_{NN}(\bar{k},\bar{\pi},\bar{\pi}') + \varphi_{NN}(\bar{k},\bar{\pi},\bar{\pi}',z)\right]N_k(\bar{\pi}',z) +$$
$$+\left[-i\bar{\Omega}_{Ny}(\bar{k},\bar{\pi}) + \bar{\varphi}_{Ny}(\bar{k},\bar{\pi},z)\right]\cdot \bar{y}_k(z) = -N_k(\bar{\pi},0), \tag{76}$$

где $\bar{E}_{yy}$ - единичная матрица в пространстве переменных $\bar{y}_k$.

Введем обозначение

$$Z(\bar{k},\bar{\pi},\bar{\pi}',z) = \delta(\bar{\pi}-\bar{\pi}') - i\Omega_{NN}(\bar{k},\bar{\pi},\bar{\pi}') + \varphi_{NN}(\bar{k},\bar{\pi},\bar{\pi}',z) \tag{77}$$

и определим обратную величину соотношением

$$\int Z(\bar{k},\bar{\pi},\bar{\pi}',z)Z^{-1}(\bar{k},\bar{\pi}',\bar{\pi}'',z)\partial\bar{\pi}' = \delta(\bar{\pi}''-\bar{\pi}). \tag{78}$$

Решение (78) относительно Z^{-1} представим в виде

$$Z^{-1}(\bar{k},\bar{\pi}',\pi'',z) = \delta(\bar{\pi}''-\pi') + W(\bar{k},\bar{\pi}',\bar{\pi}'',z), \tag{79}$$

где $W(\bar{k},\bar{\pi}',\bar{\pi}'',z)$ определяется решением интегрального уравнения

$$W(\bar{k},\bar{\pi}',\bar{\pi}'',z) = i\Omega_{NN}(\bar{k},\bar{\pi}',\bar{\pi}'') - \varphi_{NN}(\bar{k},\bar{\pi}',\bar{\pi}'',z) +$$
$$+\int d\bar{\pi}\left[i\Omega_{NN}(\bar{k},\bar{\pi}',\bar{\pi}) - \varphi_{NN}(\bar{k},\bar{\pi}',\bar{\pi},z)\right]W(\bar{k},\bar{\pi},\bar{\pi}'',z). \tag{80}$$

В результате из (76) получим

$$N_k(\bar{\pi},z) = -\int d\bar{\pi}' Z^{-1}(\bar{k},\bar{\pi},\bar{\pi}',z)N_k(\bar{\pi}',0) +$$
$$+\left\{\int d\bar{\pi}' Z^{-1}(\bar{k},\bar{\pi},\bar{\pi}',z)\left[i\bar{\Omega}_{Ny}(\bar{k},\bar{\pi}') - \bar{\varphi}_{Ny}(\bar{k},\bar{\pi}',z)\right]\right\}\cdot \bar{y}_k(z). \tag{81}$$

Если полагать, что для описания гидродинамики можно принять $N_k(\bar{\pi},0) = 0$, то из (75) найдем

$$\left\{\left[z\bar{E}_{yy} - i\bar{\Omega}_{yy}(\bar{k}) + \bar{\varphi}_{yy}(\bar{k},z)\right] -\right.$$
$$-\int d\bar{\pi}\int d\bar{\pi}'\left[-i\bar{\Omega}_{yN}(\bar{k},\bar{\pi}) + \bar{\varphi}_{yN}(\bar{k},\bar{\pi},z)\right]Z^{-1}(\bar{k},\bar{\pi},\bar{\pi}',z)\times$$
$$\left.\times\left[-i\bar{\Omega}_{Ny}(\bar{k},\bar{\pi}') + \bar{\varphi}_{Ny}(\bar{k},\bar{\pi}',z)\right]\right\}\cdot \bar{y}_k(z) = -\bar{y}_k(0) \tag{82}$$

или

$$\bar{y}_k(z) = -\left\{\left[z\bar{E}_{yy} - i\bar{\Omega}_{yy}(\bar{k}) + \bar{\varphi}_{yy}(\bar{k},z)\right] -\right.$$
$$-\int d\bar{\pi}\int d\bar{\pi}'\left[-i\bar{\Omega}_{yN}(\bar{k},\bar{\pi}) + \bar{\varphi}_{yN}(\bar{k},\bar{\pi},z)\right]Z^{-1}(\bar{k},\bar{\pi},\bar{\pi}',z)\times$$
$$\left.\times\left[-i\bar{\Omega}_{Ny}(\bar{k},\bar{\pi}') + \bar{\varphi}_{Ny}(\bar{k},\bar{\pi}',z)\right]\right\}^{-1}\cdot \bar{y}_k(0). \tag{83}$$

В последнем соотношении интегральный член описывает влияние кинетического уравнения на гидродинамические процессы в системе. Помимо этого, ядра переноса $\bar{\varphi}_{yy}(\bar{k},z)$ построены на потоках, в которых фигурирует оператор Мори, включающий проектирование на кинетическую переменную.

765757

В заключение получим выражения для временных корреляционных функций динамических величин, выбранных в качестве определяющих состояние системы. Для этого воспользуемся представлениями релаксационной теории Мандельштама-Леонтовича [22-24] и предположением Онзагера о том, что эволюция флуктуаций описывается макроскопическими уравнениями гидродинамики, в данном случае уравнениями (82) или (83).

В равновесной системе в произвольный момент времени, который примем за начальный ($t=0$), флуктуации величин $\hat{\bar{y}}_k$ распределены в соответствии с большим каноническим распределением Гиббса. Умножая уравнение (83) на вектор-столбец $\hat{\bar{y}}_{-k}(0)$ и выполняя усреднение по равновесному ансамблю, получим для Лапласовых образов временных корреляционных функций

$$\bar{\Phi}_{yy}(\bar{k},z)=\Big\{\Big[z\bar{E}_{yy}-i\bar{\Omega}_{yy}(\bar{k})+\bar{\varphi}_{yy}(\bar{k},z)\Big]-$$
$$-\int d\bar{\pi}\int d\bar{\pi}'\Big[-i\bar{\Omega}_{yN}(\bar{k},\bar{\pi})+\bar{\varphi}_{yN}(\bar{k},\bar{\pi},z)\Big]Z'(\bar{k},\bar{\pi},\bar{\pi}',z)\times$$
$$\times\Big[-i\bar{\Omega}_{Ny}(\bar{k},\bar{\pi}')+\bar{\varphi}_{Ny}(\bar{k},\bar{\pi}',z)\Big]\Big\}^{-1}\cdot\bar{\Phi}_{yy}(z), \tag{84}$$

где

$$\bar{\Phi}_{yy}(\bar{k},z)=i\int_0^\infty e^{izt}\bar{\Phi}_{yy}(\bar{k},t)dt, \qquad \operatorname{Im} z>0; \tag{85}$$

$$\bar{\Phi}_{yy}(\bar{k},t)=\left\langle\bar{y}_k(t)\bar{y}_{-k}(0)\right\rangle_0, \tag{86}$$

а $\bar{\Phi}_{yy}(\bar{k})=\bar{\Phi}_{yy}(\bar{k},0)$ - статическая равновесная корреляционная матрица, элементы которой определены соотношениями (33)-(37).

Этот же результат для $\bar{\Phi}_{yy}(\bar{k},z)$ может быть получен иным, хотя и более громоздким, но и более прямым способом, предложенным в работе [50]. В этом случае без дополнительных предложений в рамках метода неравновесных статистических ансамблей устанавливается поведение *микроскопических* плотностей $\bar{y}_k$ при заданном начальном возмущении и затем конструируется функция $\bar{\Phi}_{yy}(\bar{k},z)$.

Совпадение результатов подтверждает обоснованность феноменологической в своей основе теории Мандельштама-Леонтовича. Эта обоснованность является следствием ее глубоких исходных посылок, которые в дальнейшем вошли в фундамент неравновесной статистической механики. Например, представление о полноте термодинамического описания системы соответствует выбору небольшого количества параметров сокращенного описания в статистической механике необратимых процессов. Коль скоро наборы параметров в обоих подходах совпадают, то совпадают и результаты описания поведения этих параметров. Естественно, статистические методы имеют то преимущество, что, во-первых, дают более глубокое обоснование используемым уравнениям эволюции и, во-вторых, позволяют получать явные выражения для входящих в эти уравнения коэффициентов.

6. Заключение

Линеаризованные уравнения эволюции (54), (55), а также уравнения молекулярной гидродинамики (82) составляют замкнутые системы уравнений для совместного описания гидродинамики и кинетики системы несферических частиц. Эти уравнения позволяют решать широкий класс задач, связанных с исследованием как равновесных, так и неравновесных свойств сред, способных к ориентационному упорядочению, в широком диапазоне изменения частоты и волнового вектора (от гидродинамического предела $(\omega, k) \to 0$ и до $\omega \sim 10^{13}$ рад/с, $k \sim 10^{10}$м$^{-1}$). Этот класс включает в себя задачи распространения звуковых и электромагнитных волн, взаимодействия элементарных частиц со средой, исследования структуры и свойств среды в равновесном и неравновесном состояниях.

Важная информация о вязкоупругих, тепловых и кинетических свойствах среды содержится в матрицах $\bar{\phi}$ и $\bar{\Omega}$ уравнений (54), (55). Эти матрицы позволяют для конкретных моделей межчастичного взаимодействия производить оценки кинетических коэффициентов (вязкости, теплопроводности и т.п.), их зависимости от частоты и волнового вектора.

Уравнения движения и выражения для матриц $\bar{\Omega}$ и $\bar{\phi}$ записаны в ковариантной тензорной форме. Их конкретная форма, количество независимых коэффициентов будет определяться симметрией рассматриваемой среды (изотропная жидкость, нематический или холестерический жидкий кристалл) и характером решаемой задачи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Боголюбов Н.Н. Проблемы динамической теории в статистической физике.- М.- Л.: Гостехиздат, 1946. - 119 с.
2. Kirkwood J.G. The statistical mechanical theory of transport processes//Journ. Chem. Phys. 1946. V.14,no.2. P.180 - 201; 1947. V.15, no.1. P.72.

3. Irving J.H., Kirkwood J.G. The statistical mechanical theory of transport processes.IV.//Journ. Chem. Phys. 1950. V.18,no.6. P.817 - 829.
4. Green M.S. Markoff random processes and the statistical mechanics//Journ. Chem. Phys. 1952. V.20, no.8. P.1281 - 1295; 1954. V.22, no.3. P.381 - 413.
5. Kubo R. Statistical mechanical theory of irreversible processes. General theory and simple application to magnetic and conduction problems//Journ. Phys. Soc. Japan. 1957. V.12, no.6. P.570 - 586.
6. Callen H.B., Welton T.A. Irreversibility and generalized noise//Phys.Rev. 1951. V.83,no.1. P.34-42.
7. Van Hove L. Correlations in space and time and Born approximation scattering in systems of interacting particles//Phys. Rev. 1954. V.95, no.1. P.249 - 262.
8. Пригожин И. Неравновесная статистическая механика. -М.:Мир, 1964. - 314 с.
9. Zwanzig R. Time correlation functions and transport coefficients in statistical mechanics//Ann. Rev. Phys. Chem. 1965.V.16. P.67 - 102.
10. Mori H. Transport, collective motion and brownian motion //Progr. Theor.Phys. 1965. V.33, no.3. P.323 - 355.
11. Kawasaki K., Gunton J.D. Theory of nonlinear shear viscosity and normal stress effects//Phys. Rev. 1973. V.8A,no. 4. P.2048 - 2064.
12. Kubo R. Statistical mechanical theory of irreversible processes. II.Respons to thermal disturbances//Journ. Phys. Soc. Japan. 1957. V.12, no.11. P.1203 - 1211.
13. Монтролл Е. В кн.: Термодинамика необратимых процессов.-М.: Издатинлит, 1962.
14. Комаров Л.И. К теории коэффициента объемной вязкости// Журн. экспер. и теор. физики. 1965. Т.48,N 1. С.145-150.
15. Немцов В.Б. О статистической теории вязкоупругих свойств ассиметричных сред//Прикл. мат. и мех. 1971. Т.35,N 3. С.412 - 419.
16. Немцов В.Б., Вихренко В.С. Пространственная дисперсия коэффициентов вязкости асимметричной среды//Докл. Акад. Наук БССР. 1971. Т.15,N 1. С.18 - 21.
17. Nemtsov V.B., Vikhrenko V.S.,Brook-Levinson E.T.,Rott L.A. Statistical-mechanical investigation of viscoelastic properties of

systems with non-central intermolecular interactions//Phys.Left. 1971.V.34A, no.2. P.105-106.

18. Mc Lennan J.A. The formal statistical theory of transport processes//Advan. Chem. Phys. 1963. V.5. P.261 - 317.
19. Зубарев Д.Н. Статистический оператор для неравновесных систем//Докл. АН СССР. Т.140, N 1. С.92 - 95.
20. Зубарев Д.Н. Неравновесная статистическая термодинамика. М.: Наука,1971. - 416 с.
21. Зубарев Д.Н. Современные методы статистической теории неравновесных процессов//Итоги науки и техники. Серия: Современные проблемы математики. Т.15. -М.: БИНИТИ, 1980. С.131 - 226.
22. Леонтович М.А. Статистическая физика. -М.-Л.: ГИТТЛ, 1944. Введение в термодинамику. -М.: ГИТТЛ, 1951; Введение в термодинамику. Статистическая физика. -М.: Наука, 1983.
23. Мандельштам Л.И., Леонтович М.А. К теории поглощения звука//Журн. эксп. и теор. физики. 1937. Т.7,N 3. С.438-449.
24. Leontovich M.A. Relaxation in liquids and scattering of light//J. Phys.(USSR). 1941. V.4. P.499-506.
25. Кайзер Дж. Статистическая термодинамика неравновесных процессов. -М.: Мир, 1990.
26. Robertson B. Equation of motion in nonequilibrium statistical mechanics//Phys. Rev. 1966. V.144, no.1. P.151-161; 1967. V.160, no.1. P.175-183.
27. Boon J., Yip S. Molecular Hydrodynamics. -N.Y., 1980.
28. John M.S., Forster D. A kinetic theory of classical simple liquids//Phys. Rev. 1975. V.12A, no.1. P.254 - 266.
29. Copley J.R.D., Lovsey S.W. The dynamic properties of monatomic liquids//Rept. Progr. Phys. 1975. V.38,no.4. P.461.
30. Sjodin S.,Sjolander A. Kinetic model for classical liquids //Phys. Rev. 1978. V.18A, no.4. P.1723 - 1736.
31. Вихренко В.С., Кулак М.И. Разностная схема микроскопических уравнений сплошной среды//Журн. вычисл. матем. и мат. физики. 1981.- N 5. С.1249 -1256.
32. De Schepper I.M., Cohen E.J.D. Very-short wavelength collective modes in fluids//J. Stat. Phys. 1982. V.27, no.2. P.223 - 281.
33. De Schepper I.M., Verkerk P., Van Weli A.A., De Graaf L.A. Short-wavelength sound modes in liquid argon//Phys. Rev. Lett. 1983.

V.50, no.13. P.974 - 977; Non-analytic dispersion relations in liquid argon//Phys Lett. 1984. V. 104, no.1. P.29 - 32.

34. Kamgar-Parsi B., Cohen E.J.D., De Schepper I.M. Dynamical processes in hard-sphere fluids//Phys. Rev. 1987. V.35, no.11. P.4781 - 4795.
35. Зубарев Д.Н., Морозов В.Г., Омелян И.П., Токарчук М.В. Объединение кинетического и гидродинамического подходов в теории плотных газов и жидкостей//Теорет. и матем. физика. 1993. Т.96, N 3. С.325 - 350.
36. Вихренко В.С., Немцов В.Б., Ротт Л.А. Флуктуации и релеевское рассеяние света в системах с вращательными степенями свободы //Журн. экспер. и теор. физ.- 1971. Т.61, вып.5. С.1769 - 1777.
37. Ailawadi N.K., Berne B.J., Forster D. Hydrodynamics and collective angular-momentum fluctuations in molecular fluids//Phys. Rev. 1971. V.3, no.4. P.1462 - 1472.
38. Лев Б.И., Томчук П.М. О взаимосвязи феноменологического и микроскопического подходов в теории жидких кристаллов// Теорет. и матем. физика. 1977. Т.32, N 1. С.101 - 120.
39. Аэро Э.Л., Булыгин А.Н. Гидромеханика жидких кристаллов. Итоги науки и техники. Серия: Гидромеханика. Т.7.-М.: ВИНИТИ, 1973. С.106-213.
40. Lee J.D., Eringen A.C. Wave propagation in nematic liquid crystals//Journ. Chem. Phys. 1971. V.54,no.12. P.5027-5034.
41. Немцов В.Б. Статистическая теория гидродинамических и кинетических процессов в жидких кристаллах//Теорет. и матем. физика. 1975. Т.25, N 1. С.118 - 131.
42. Nemtsov V.B. Statistical hydrodynamics of cholesteric liquid crystals//Physica. 1977. V.86A, no.3. P.513 - 534.
43. Немцов В.Б. О статистической теории гидродинамических и релаксационных процессов в смектических жидких кристаллах //Теорет. и матем. физика. 1983. Т.56, N 1. С.87 - 102.
44. Немцов В.Б. Молекулярно-статистическая теория неравновесных процессов в жидких кристаллах. Дисс. . . . докт. физ-мат. наук. - Киев: Институт физики АН УССР, 1986.
45. Nemtsov V.B. Statistical theory of hydrodynamic and relaxation processes in liquid crystals//Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1990. V.192. P.137 - 141.

Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.. Статистическая физика. -М.: Наука, 1964. - 564 с.
Де Жен П. Физика жидких кристаллов. - М.: Мир, 1977. -400 с.
Немцов В.Б. Законы сохранения и материальные уравнения для систем с внутренними движениями//Докл. Акад. Наук БССР. 1973. Т.17, N 12. С.1089 - 1092.
Vikhrenko V.S., Nemtsov V.B. Nonlinear kinetics of orientationally ordered systems//Advances in Synergetics. V.2. Proc. of the Third Annual Seminar on Nonlinear Phenomena in Complex Systems/Eds. V.Kuvshinov and G.Krylov.- Minsk: Belarus. State Univ. Press. 1994. - P.307 - 312.
Калашников В.П. Линейные релаксационные уравнения в методе неравновесного статистического оператора//Теорет. и матем. физика. 1978. Т.34, N 3. С.412 - 425.